

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. И. Вернадского»

**Материалы международной
научно-практической конференции**

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ,
ФОРМООБРАЗУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИЕ 2023
(ICMSSTE 2023)**

**ЯЛТА
16 – 19 мая 2023 г.**

Симферополь 2023

УДК 620.1
ББК 30.3
М34

Редакционная коллегия

Менюк Сергей Григорьевич, кандидат экономических наук, доцент, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»;

Мельник Анастасия Юрьевна, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»;

Поздеева Ирина Владимировна, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование М34 2023 (ICMSSTE 2023): материалы международной научно-практической конференции (16–19 мая 2023 г.) / отв. редактор В. В. Дядичев. – Симферополь: Издательский дом КФУ, 2023. – 384 с.

ISBN 978-5-6050230-4-3

Настоящий сборник составлен по итогам Международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023» (ICMSSTE 2023), состоявшейся в г. Ялта 16-19 мая 2023 г. Материалы предназначены для научных и педагогических работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов с целью применения в научно-исследовательской и педагогической деятельности.

УДК 620.1
ББК 30.3

При перепечатке материалов статей международной научно-практической конференции ссылка на материалы статей обязательна

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1 МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКОХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ	7
<i>Белов В.В., Куляев П.В., Баркая Т.Р.</i> Роль оптимальной упаковки дисперсной добавки известняка в структуре вяжущей части карбонатного бетона.....	7
<i>Яценко Е.А., Вильбицкая Н.А., Изварин А.И., Курдашов В.М., Ткаченко В.Д., Тимофеева А.А.</i> Влияние порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения	14
<i>Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.</i> Исследование сорбционных свойств смешанного углеродно – минерального материала.....	18
<i>Sanchit Gupta, Astha Sharma, Georgy Lazorenko, Sandeep Chaudhary</i> Advancing 3D printing of concrete using heat-cured geopolymer.....	26
<i>Яценко Е.А., Рябова А.В., Новиков Ю.В., Трофимов С.В., Вильбицкий С.А.</i> Исследование влияния стеарата натрия на свойства вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1	34
<i>Акимова О.В., Горбунов С.В.</i> Влияние элементов легирования палладия на прочностные характеристики мембранных диффузионных фильтров	39
<i>Скворцова С.В., Шалин А.В., Гвоздева О.Н., Степушин А.С., Гуртовая Г.В., Смирнов П.А.</i> Влияние параметров обработки на толщину и свойства оксидного покрытия на двухфазных титановых сплавах мартенситного и переходного классов	47
СЕКЦИЯ 2 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ	57
<i>Ромашков Е.В., Крылова С.Е.</i> Исследование механических и эксплуатационных свойств сталей для металлургического инструмента	57
<i>Гамин Ю.В., Нгуен С.З., Кошмин А.Н.</i> Влияние температуры обработки на морфологию частиц в сплаве Al-Zn-Mg-Ni-Fe, полученного способом РСП....	65
<i>Хайрутдинова Р.Р., Федоров А.А., Беспалов А.В.</i> Экспериментальное исследование ультрамелкозернистого сплава ВТ6с на пластометрах высокого давления.....	75
<i>Терёшина И.С., Алероев А.А., Алероева Т.А., Панкратов Н.Ю.</i> Влияние гидрирования на магнитные характеристики соединений Tb _{0.3} Dy _{0.7} (Fe, Co) ₂	86
<i>Селиховкин М.А. Марченко Е.С. Жуков И.А. Макаров К.А.</i> Влияния покрытия TiN на механические характеристики магниевого сплава Mg-Ca-Zn	97
<i>Зуйко И.С., Газизов М.Р., Кайбышев Р.О.</i> О выделении θ' -частиц на дисперсоидах в коммерческом Al-Cu-Mg сплаве	102
<i>Грузд Н.А., Едало Е.И., Монич С.Г.</i> Разработка мягкого привода на основе никелида титана для биомехатронных устройств.....	108

СЕКЦИЯ 3 НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ	117
<i>Дудкина С.И., Андрюшин К.П., Шилкина Л.А., Резниченко А.Н., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А.</i> Мелкосерийное производство экологически чистых сегнетопьезокерамических материалов.....	117
<i>Харитонов Д.В., Шер Н.Е., Анашкина А.А., Куликова Г.И., Алексеев М.К.</i> Конструкционный материал на основе порошков электрокорунда.....	123
<i>Перкин Ю.А., Пимкин Р.А.</i> Оптимизация технологии получения волластонитовой керамики для алюминиевой промышленности.....	128
<i>Конкина К.А., Маслова Е.В., Анашкина А.А.</i> Получение и исследование толстостенных заготовок, отформованных электрофоретическим методом из кварцевой керамики	134
<i>Пимкин Р.А., Перкин Ю.А.</i> Получение сподуменовой керамики с применением метода горячего литья под давлением	138
СЕКЦИЯ 4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	144
<i>Поволяева Е.А., Астахов И.И., Шайсултанов Д.Г., Озеров М.С., Надеждин С.В., Жеребцова Н.Ю.</i> Изготовление биосовместимого порошка сплава системы Со-Сг методом ультразвуковой атомизации.....	144
<i>Голубева И.Е., Ситников А.И., Атапин А.А., Гордиенко А.Н.</i> Исследование реологических характеристик суспензии для распылительной сушки при изготовлении керамики ВК94-1	153
<i>Bazdnikina E.A., Suchkov A.N., Sevryukov O.N., Gorbunov D.S., Samokhin A.V., Fadeev A.</i> A New Method for Producing Complex-Alloyed Powders with a High Degree of Sphericity.....	166
<i>Корнев А.Р., Кривина Л.А., Царева И.Н.</i> Исследование структуры и твердости композитных материалов на основе полиэфирэфиркетона, упрочненного пентаборидом димолибдена	177
СЕКЦИЯ 5 СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ	182
<i>Романюк В.С., Климова Л.В., Бондарева Т.А., Старовойтов А.И., Изварина Д.Н., Доля А.А.</i> Исследование влияния технологических свойств исходного сырья при производстве керамического кирпича на основе бурового шлама	182
<i>Коновалова В.С., Гоглев И.Н., Промзелева Е.С.</i> Разработка комбинированной добавки на основе нитрита натрия и силиката натрия для ингибирования карбонизации бетона.....	190
<i>Биленко Г.Р.</i> Теоретическое обоснование разработки вяжущих веществ из вторичного минерального сырья твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа	200

СЕКЦИЯ 6 НАНОМАТЕРИАЛЫ	209
<i>Аланкина А.В., Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.</i> Эластопроводимость графеновых нанолент в условиях малых пластических деформаций	209
<i>Чибриков А.С., Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.</i> Эластопроводимость германеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями.....	220
<i>Бадикова П.В., Завьялов Д.В., Гараев В.М., Поликарпова А.Г.</i> Исследование влияния примесей на зонную структуру ϵ -фосфорена методом теории функционала плотности.....	228
СЕКЦИЯ 7 НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ	233
<i>Чекалова Е.А., Журавлёв А.В., Овчинников В.В.</i> Исследование диффузного оксидного слоя конструкционной легированной стали	233
<i>Романенко М.Д., Багмутов В.П., Захаров И.Н., Богданов А.И., Баринов В.В., Сенцов К.И.</i> Структурно-фазовые изменения поверхностного слоя титанового сплава ВТ22 в результате комбинированного термосилового высокоэнергетического воздействия и старения	241
СЕКЦИЯ 8 МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ	248
<i>Игнатьев В.К., Перченко С.В., Станкевич Д.А.</i> Расчет поперечного спинхолловского сопротивления в металлах.....	248
<i>Белов В.В., Куляев П.В., Баркая Т.Р.</i> Влияние известнякового микронаполнителя на механические свойства карбонатного бетона	264
СЕКЦИЯ 9 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА, СТАЛИ, СПЛАВЫ	273
<i>Свинороев Ю.А., Дядичев В.В., Гутько Ю.И., Менюк С.Г.</i> Линейные связующие в современных технологических процессах литья: технологическая безопасность и альтернативные решения	273
<i>Свинороев Ю.А., Дядичев В.В., Гутько Ю.И., Менюк С.Г.</i> Исследование особенностей применения литейных связующих материалов на основе технического лигнина с повышенной связующей способностью.....	289
СЕКЦИЯ 10 ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ	302
<i>Чудина О.В., Брингулис П.</i> Пластическая деформация углеродистых сталей	302
<i>Иванов А.М., Махарова С.Н., Александрова Е.С., Птицына А.В.</i> Равноканальное угловое прессование медной заготовки по схеме получения шайбы Гровера	308

СЕКЦИЯ 12 ХИМИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	315
<i>Завьялов О.Г.</i> Движение цилиндра по металлической поверхности с учетом слоя жидкости	315
СЕКЦИЯ 13 ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ	327
<i>Сходцева Ю.Н., Иванов А.В.</i> Численное исследование напряженно-деформированного состояния стенки подшипниковых труб в процессе холодной поперечно-винтовой прокатки.....	327
<i>Лыков А.М., Башкатова В.А.</i> Высокотемпературные технологические процессы на железнодорожном транспорте	333
<i>Акинцева А.В., Павлов С.А., Переверзев П.П.</i> Моделирование глубины резания в цикле плоского шлифования с ЧПУ	346
СЕКЦИЯ 14 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ	355
<i>Богданова Н.В., Кузьмин А.А., Баранов С.Г.</i> Исследование охлаждающих свойств закалочных сред	355
СЕКЦИЯ 15 АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	368
<i>Завалов Ю.Н., Дубров А.В., Родин П.С., Шаршов О.И.</i> Технология лазерного нанесения металла с импульсно периодическим режимом лазера для многослойных покрытий 10P6M5	368
<i>Завалов Ю.Н., Дубров А.В., Родин П.С., Шаршов О.И.</i> Формирование слоев стали 17X5B3MФ5C2 в технологии лазерного нанесения металла.....	375

СЕКЦИЯ 1

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКОХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ

РОЛЬ ОПТИМАЛЬНОЙ УПАКОВКИ ДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ ИЗВЕСТНЯКА В СТРУКТУРЕ ВЯЖУЩЕЙ ЧАСТИ КАРБОНАТНОГО БЕТОНА

В.В. Белов¹, П.В. Куляев², Т.Р. Баркая³

¹ Заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», д.т.н., проф., г. Тверь,
e-mail: vladim-bel@yandex.ru

² Доцент кафедры конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», к.т.н., г. Тверь,
e-mail: p.kuliaev@yandex.ru

³ Заведующий кафедрой конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», к.т.н., доц., г. Тверь,
e-mail: btrs@list.ru

Аннотация. В работе изучена роль дисперсной известняковой добавки в структуре вяжущей части карбонатного бетона. Отмечается, что частицы наноразмерной составляющей тонкомолотого известнякового порошка при условии равномерного распределения внутри матрицы композита играют важную роль в управлении процессом твердения бетона. Данный вопрос рассматривается в свете внутренних процессов заполнения известняковым порошком матрицы, уплотнения структуры композита через воздействие на процесс гидратации и окутывания цементных ядер, армирование матрицы на микроуровне, что повышает прочность, трещино- и кислотостойкость бетона.

Ключевые слова: наночастицы, наноразмерная составляющая тонкомолотого известнякового порошка, армирование на микроуровне, оптимальная гранулометрия, наплотнейшая упаковка частиц, программное моделирование упаковок.

Введение

Существуют различные методики определения оптимального количества добавок микронаполнителей в строительных композитах, которые в основном учитывают химические процессы их взаимодействия с вяжущими веществом, что влияет в ряде случаев на совместимость материалов или устойчивость этих систем при твердении, коррозионную устойчивость арматуры в цементных бетонах и т.п. Кроме этого, при определении количества микронаполнителей, особенно инертных и малоактивных, необходимо уделять внимание получению плотных упаковок частиц,

участвующих в реакциях, и взаимосвязанных с ними составов строительных композитов.

В настоящее время использование мелкозернистого известнякового порошка с микро- и наноразмерными компонентами практически необходимо для повышения эксплуатационно-технологических свойств бетона. Это требование обусловлено способностью тонкозернистого карбонатного порошка и наноразмерных дисперсий химически связываться с трехкальциевым алюминатом и алюмоферритом, при этом создавая синтерные микрзоны (зоны спекания) на физическом уровне. Эти зоны и сложные соли из гидратных микрокристаллов клинкера, составляют внутреннюю «сотовую» структуру композита, заполненную вяжущим компонентом и добавками [1].

Дисперсную часть мелкозернистого бетона представляют различные минеральные полидисперсные добавки – наполнители, и основное вяжущее. Наполнители – полидисперсные и полиморфные частицы. Их габариты не формируют явным образом картину распределения внутреннего напряженно-деформированного состояния (НДС), которое бы существенно отразилось на свойствах матрицы и каркаса-сот из крупно- и среднеразмерных заполнителей. Их свойства тем самым определяются характеристиками сыпучих дисперсных систем, критически не влияющих на собственные свойства связующего. Влияние наполнителей на свойства бетонов рассматривалось в предыдущих публикациях [2, 3], где было показано в частности, что применение в качестве наполнителя цементных систем молотого известняка и суперпластификатора позволяет целенаправленно регулировать свойства мелкозернистых карбонатных бетонов.

Физико-химическая совместимость наноразмерного компонента мелкозернистого известняка с вяжущим и твердыми дисперсными структурами карбонатного бетона выливается в ряд свойств, таких, как равномерное заполнение объема композита микродисперсным минеральным компонентом и внутреннее, структурное микроармирование «межсотовых» перегородок – продуктов комплексной гидратации компонентов бетона и их частичного синтер-взаимодействия. Модели плотнейших структур упаковок представлены на (Рис.1). 1) Оптимизация зернового грансостава; применение оптимальных соотношений компонентов бетона; [4].

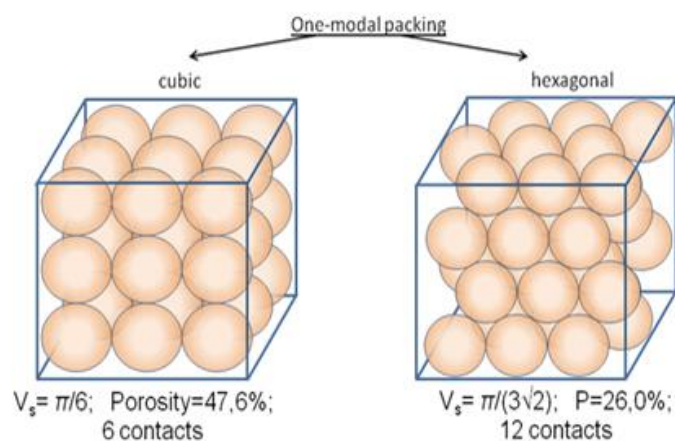


Рис. 1. Одномодальная плотная упаковка частиц: кубическая и гексагональная [4]

Методы исследований

На кафедре производства строительных изделий и конструкций Тверского ГТУ вышеуказанные предпосылки были апробированы в рамках исследования механизмов модификации мелкозернистых бетонов. В основу метода заложен принцип подбора случайных объемных долей смешиваемых компонентов известного зернового состава и последующая проверка приближения суммарного расчетного состава к эталонной гранулометрической кривой [5]. Метод модернизирован дополнительным алгоритмом автоматического поиска наилучшего решения, позволяющим уменьшать погрешность вычислений при достижении m -го числа удовлетворяющих решений. В математическую основу программы заложено модифицированное уравнение эталонной кривой Функа-Дингера, которое наиболее точно описывает реальную дисперсную систему с учетом наличия мелких фракций и различной формы зерен:

$$\frac{G_{np}}{100} = \alpha + (1 - \alpha) \frac{X^n - D_{\min}^n}{D_{\max}^n - D_{\min}^n},$$

где G_{np} – проход частиц (%) через сито размером X , мм; D_{\max} – наибольшая крупность зерна в смеси, мм; D_{\min} – наименьшая крупность зерна в смеси, мм; n – коэффициент распределения, оказывающий влияние в основном на содержание средних фракций; α – коэффициент, учитывающий форму зерен; для частиц реальных сыпучих систем по данным многих исследователей может изменяться в пределах от 0,08 до 0,14, при этом, чем сильнее форма зерен

отличается от идеальной сферической формы, тем большую долю в зерновом составе должна занимать меньшая фракция.

При переходе от макро- к микроструктуре строительных композитов, раскрывается признак самоподобия системы, или фрактальный характер структуры [6]. Однако принцип формирования структуры на микроуровне отличается тем, что упаковка тонкодисперсных частиц зависит не столько от гравитационных сил, сколько от сил поверхностного взаимодействия.

В качестве примера реализации изложенных выше предпосылок для модификации и улучшения свойств бетона в данной работе оптимизировано содержание добавки тонкомолотого известняка, который обладает в дисперсном виде способностью взаимодействовать с компонентами клинкера бетона на физическом и частично химическом уровнях [7]. Применение дисперсных карбонатных наполнителей для бетонов имеет ряд преимуществ: доступность и дешевизна сырья, высокая размолоспособность известняков и доломитов, возможность их химического взаимодействия с составляющими портландцемента, возможность замены части цемента; карбонатные наполнители улучшают технические свойства бетонной смеси и физико-механические свойства бетона. Физическая и химическая совместимость наноразмерной составляющей тонкомолотого известняка с вяжущим и твердыми компонентами бетона вытекают из свойств частиц известнякового порошка: окутывать цементное ядро, тем самым способствуя лучшему и более равномерному распределению зерновых фракций внутри объема бетона; микроармировать минеральную структуру бетона; воздействовать на процесс гидратации через замедление процесса схватывания и снижение скорости быстрого непосредственного контактирования с ядрами. Данные три свойства карбонатного микронаполнителя базируются на следующих отправных предпосылках: реализации модели наплотнейших упаковок частиц; оптимизации гранулометрии зернового состава; достижении оптимальных пропорций компонентов бетона [8]. Таким образом, улучшение физико-механических и технологических свойств бетона достигается за счет оптимизации количества этой добавки с учетом состава наполнителя, структуры упаковки макрочастиц и компактности укладки микрочастиц [9].

Результаты и их обсуждение

Расчет зернового состава тонкодисперсной смеси цемента и микронаполнителя – тонкомолотого известняка по уравнению Функа-Дингера позволяет достигнуть плотной упаковки частиц на тонкодисперсном уровне. Пропорции компонентов, соответствующие оптимальному зерновому составу, а именно, 88 % портландцемента и 12 % молотого известняка, способствуют не только сохранению прочности на прежнем уровне, что уже является новым и достаточно неожиданным результатом, но даже определенному повышению прочности композита (для отдельных составов до 50 %). Данный факт объясняется оптимальной гранулометрией тонкодисперсных смесей, что обуславливает более плотную упаковку частиц вяжущего вещества и его повышенную прочность даже при меньшем содержании цемента.

При этом такой синергетический эффект, по-видимому, во многом обусловлен наличием в молотом известняке наноразмерных составляющих в количестве до 5 % (рис. 2), которые обеспечивают повышенную реакционную способность материала.

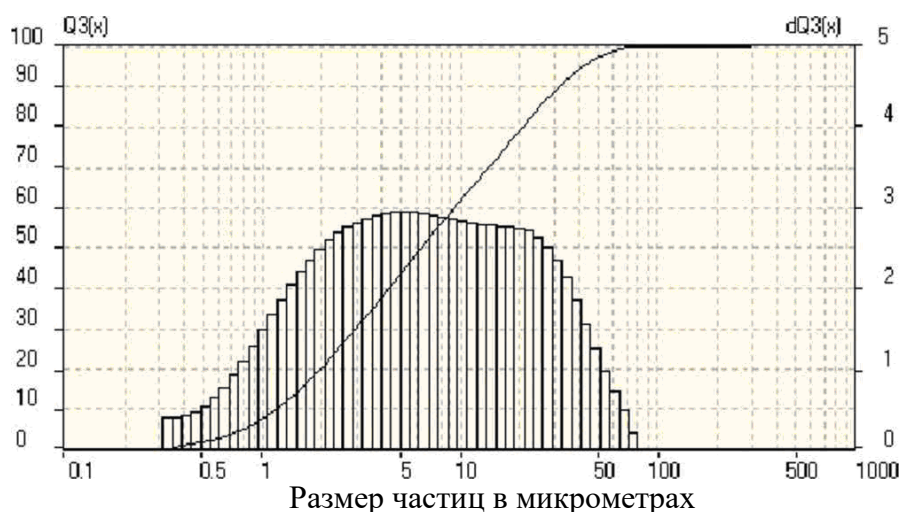


Рис. 2. Гранулометрическая кривая известнякового наполнителя с удельной поверхностью 600 м²/кг

Наряду с влиянием гранулометрии минеральной части композита, на повышение его прочностных характеристик влияют дополнительные факторы. Оценивалось соотношение суперпластификатора, цемента, и известнякового порошка. На рис. 3 показано влияние удельной поверхности и способа измельчения – технологические приемы обработки смеси – на физико-механические

параметры бетона. Оправдала себя схема совместного помола цемента, карбонатной крошки и суперпластификатора.

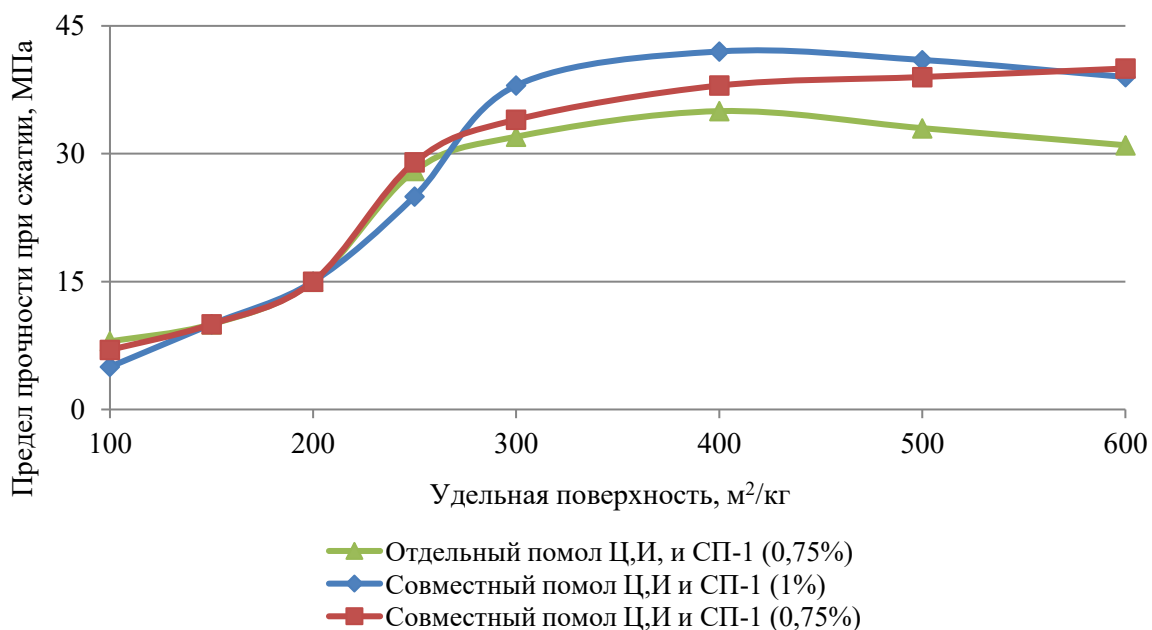


Рис. 3. Зависимость предела прочности мелкозернистого бетона при сжатии от удельной поверхности известнякового наполнителя и способа помола компонентов смеси

Оптимизация зернового состава исходной смеси и регулирование содержания в системе определенного количества нанодисперсных частиц способствуют: заполнению нанодисперсными частицами известняка мельчайших пор между наночастицами цемента с высвобождением «свободной воды» и переводу пористости из капиллярной в гелевую области; улучшению структуры контактной зоны заполнителя, что выражается в повышении сцепления между заполнителем и цементным камнем.

Выводы

Мелкодисперсная известняковая добавка к бетону с наноразмерным компонентом, имеет ряд следующих преимуществ – экономия до 25 % дорогостоящего вяжущего вещества наряду с повышенными физико-механическими свойствами бетона; повышение сульфатной стойкости бетона благодаря пролонгированию процесса твердения и синтер-взаимодействию компонентов клинкера и нанодисперсной минеральной составляющей; улучшение структуры бетона, обусловленное переключением зон пористости – воздушно-капиллярной и гелевой.

Литература

1. Хозин В.Г. Карбонатные цементы низкой водопотребности / В.Г. Хозин, О.В. Хохряков // Технологии бетонов, 2009. № 11-12. С. 25.
2. Белов В.В., Смирнов М.А. Сухие строительные смеси оптимальной гранулометрии // Вестник ТвГТУ. Тверь. 2004. № 5. С. 28-31.
3. Белов В.В., Смирнов М.А. Влияние фракционного состава сухих зернисто-дисперсных систем на их упаковку в свободном и уплотненном состояниях. Восьмые академические чтения отделения строительных наук РААСН. Самара. 2004. 63-65.
4. Moser B., Pfeifer C. Microstructure and Durability of Ultra-High Performance Concrete. Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete Kassel, Germany March 05-07, 2008.
5. Статюха, Г.А. Оптимизация гранулометрического состава наполнителей для сухих строительных смесей / Г.А. Статюха, Н.Е. Телицына, И.В. Суруп // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2007. № 5/3 (29). С. 23-26.
6. Воробьев, В.А. Кластерные структуры и теория перколяции в компьютерном материаловедении строительных композиционных материалов / В.А. Воробьев, А.В. Илюхин, Е.И. Бокарев // Российская академия архитектуры и строительных наук. Вестник отделения строительных наук. Научное издание. Вып. 15. Москва-Орел-Курск. 2011. С. 185-189.
7. Хозин, В.Г. Карбонатные цементы низкой водопотребности / В.Г. Хозин, О.В. Хохряков // Технологии бетонов, 2009. № 11-12. С. 25.
8. Moser B; Pfeifer C: Microstructure and Durability of Ultra-High Performance Concrete. Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete Kassel, Germany March 05-07, 2008.
9. Белов, В.В. Карбонатные бетоны плотной и ячеистой структуры с дисперсным наполнителем / Ю.Ю. Курятников, П.В. Куляев // Вестник Центрального регионального отделения РААСН. Вып. 12. Курск-Воронеж: РААСН; ЮЗГУ, 2013. С. 234-242.

ВЛИЯНИЕ ПОРООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е.А. Яценко, Н.А. Вильбицкая, А.И. Изварин, В.М. Курдашов, В.Д. Ткаченко, А.А. Тимофеева

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Ключевые слова: геополимерные материалы, золошлаковые отходы, порообразующая добавка.

Введение

При сжигании угля в топках теплоэлектростанций образуется огромное количество золошлаковых отходов (ЗШО)[1]. Ежегодно до 750 млн т золошлаковых отходов твердотопливной энергетики складываются на специальных полигонах и требует больших земельных участков. Эти отходы загрязняют атмосферу, водную среду и почву. Золошлаковые отходы, содержащие алюмосиликатные компоненты, являются многообещающим сырьем для производства строительных материалов[2]. Когда на алюмосиликатные компоненты воздействует щелочная среда образуются новый класс материалов – геополимерные материалы. Их основу составляет двух- или трехмерная структура Si–O–Al. [3].

Целью данной работы является исследование влияния порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения.

Материалы и методы исследования

Для получения геополимерных материалов были выбраны следующие материалы: золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС размером частиц 250 мкм и менее, жидкое стекло, гидроксид натрия, порошок алюминия, 30 % раствор пероксида водорода и дистиллированная вода.

Получение геополимерных материалов проводили по следующей технологии: готовят 12М раствор гидроксида натрия путем смешивания порошка NaOH и дистиллированной воды. Затем смешивают полученный раствор с жидким стеклом и добавляют в

него золошлаковые отходы. Далее в полученную смесь добавляют порообразователь— порошок алюминия или 30 % растворпероксида водорода, после чего смесь перемешивают, заливают в формы и отправляют на отверждение при температуре 80°C в течение 12 часов.

Плотность образцов ρ , кг/м³, определялась по уравнению 1:

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 1000, \text{ кг/м}^3 \quad (1)$$

где m – масса образца, г;

V – объем образца, см³.

Прочность на сжатие образцов определялась на гидравлическом прессе марки ТП-1-1500.

Теплопроводность синтезированных образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «100» Зонд.

Результаты и обсуждение

Для определения влияния порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов были выбраны порошок алюминия и 30 % раствор пероксида водорода с различной концентрацией (таблица 1).

Таблица 1. Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %

№ образца	Состав образца, мас. %					
	ЗШО	Жидкое стекло	Гидроксид натрия	Дистиллированная вода, сверх 100	Порошок алюминия	30 % раствор пероксида водорода
1	75	21	3	6	1	-
2	74	21	3	6	2	-
3	73	21	3	6	3	-
4	75	21	3	6	-	1
5	74	21	3	6	-	2
6	73	21	3	6	-	3

В таблице 2 показаны технологические свойства полученных геополимерных материалов.

Таблица 2. Технологические свойства полученных геополимерных материалов

№ образца	Плотность, кг/м ³	Прочность, Мпа	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	579	0,86	0,1283
2	358	0,57	0,0797
3	362	0,52	0,0803
4	521	0,68	0,1153
5	351	0,42	0,0782
6	367	0,41	0,0816

Из таблицы 2 видно, что при добавлении 1 % порообразующей добавки (образцы 1 и 4) плотность образцов составляет 579 и 521кг/м³. При увеличении концентрации до 2 % (образцы 2 и 5) плотность снижает до 356 и 351кг/м³. При увеличении концентрации до 3 % (образцы 3 и 6) плотность больше не снижается, а прочность продолжает уменьшаться. Также видно у образцов, полученных с использованием порошка алюминия, прочность на сжатие выше, чем у образцов, полученных с 30 % раствором пероксида водорода.

Структура полученных образцов, представлена на рисунке 1.

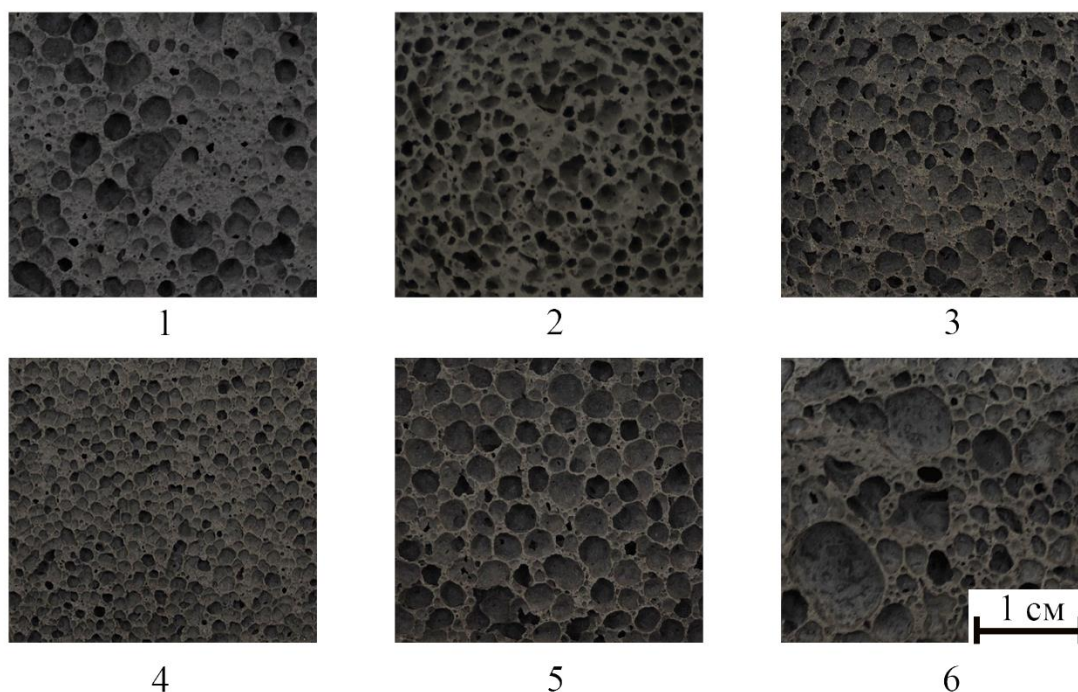


Рисунок 1. Структура полученных геополимерных материалов

Как видно из рисунка 1, наиболее развитой и равномерной пористой структурой обладают образцы 2 и 5. В данных образцах преобладающее количество составляют макропоры в диапазоне

размеров 0,1 – 0,4 мм, что в итоге положительно сказывается на эксплуатационных свойствах материала. У остальных образцов дефектная структура с неравномерными порами.

Выводы

Таким образом, было исследовано влияние порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения. Установлено, что наиболее подходящей порообразующей добавкой является алюминиевый порошок с концентрацией 2 % (образец 2). Плотность данного образца составляет 358кг/м³, прочность на сжатие 0,57 Мпа, теплопроводность 0,0797 Вт/(м·К).

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетики с получением функциональных геополимерных материалов» от «29» июня 2022 г., № 075-15-2022-1111.

Литература

1. Панишев Н. В., Бигеев В. А., Галиулина Е. С. Перспективы утилизации хвостов углеобогащения и твердых отходов тепловых электростанций //Теория и технология металлургического производства. – 2015. – №. 2 (17). – С. 69-77.
2. Ryabov Y. V. et al. Methods for beneficiation of ash and slag waste from coal-fired thermal power plants and ways for their commercial use (a review) //Thermal Engineering. – 2019. – Т. 66. – С. 149-168.
3. Škvára F. et al. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash //Ceramics-Silikaty. – 2006. – Т. 50. – №. 4. – С. 208-215.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННОГО УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, п. Аякс, 10;
e-mail: tsvetnov.ma@dvfu.ru

Получение материалов, обладающих высокой поглотительной способностью при относительно невысокой стоимости, до сих пор остается актуальным. Для применения в сорбционных процессах в последнее время предлагается множество различных материалов, как получаемых впервые синтетическим путем, так и вырабатываемых разными способами из природного сырья. В настоящей работе предпринята попытка изучения пористой структуры и сорбционных свойств углеродно-минерального материала, полученного смешением сибунита марки П-709 и цеолита Чугуевского месторождения Приморского края в отношении 1:1 по массе во фракциях 0,16 ÷ 0,35 мм в сравнении с исходными материалами.

Для характеристики пористой структуры была изучена сорбция азота при 77 К и паров воды при 20 °С на приборе AutoSorb-iQC. Полученные изотермы низкотемпературной сорбции азота на изучаемых образцах приведены на рисунке 1, рассчитанные из них параметры – в таблице 1.

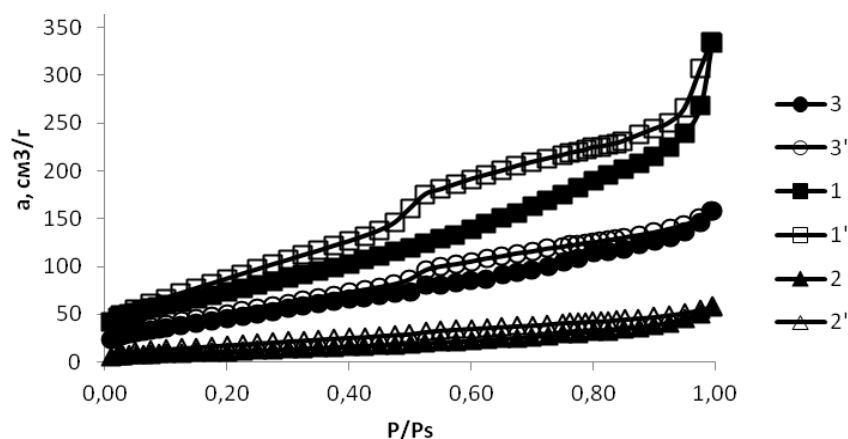


Рисунок 1. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на П-709 (1,1'), цеолите (2,2') и смешанном образце (3,3'); 1, 2, 3 – адсорбция, 1', 2', 3' – десорбция

Таблица 1. Параметры образцов по сорбции азота.

Метод образец	S _{БЭТ} , м ² /г	t-метод					DR-метод			DA-метод			V _{пор} , см ³ /г	$\bar{r}_{\text{пор}}$, А°
		V _{ми} , см ³ /г	S _{ми} , м ² /г	S _{ext} , м ² /г	S _{V-t} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	$\bar{r}_{\text{пор}}$, А°	Е, кДж/ моль	V _{ми} , см ³ /г	Е, кДж/ моль	V _{ми} , см ³ /г	$\bar{r}_{\text{пор}}$, А°		
П-709	264,412	0,082	58,789	205,622	123,538	0,129	63,714	2,041	0,336	0,627	0,365	15,25	0,501	37,880
Цеолит	40,029	0,013	2,700	37,360	19,497	0,018	64,977	2,001	0,058	0,556	0,062	15,85	0,084	41,870
П-709: Цеолит	183,166	0,072	84,734	98,432	147,805	0,123	60,175	2,161	0,197	0,741	0,215	14,45	0,245	26,756

V_{ми} – объем микропор, см³/г

S_{ми} – удельная площадь поверхности микропор, м²/г

S_{ext} – удельная площадь внешней поверхности гранул, м²/г

S_{V-t} – удельная поверхность с учетом толщины адсорбционной пленки, м²/г

V_{пор} – полный объем пор, см³/г

$\bar{r}_{\text{пор}}$ – средний радиус пор, А°

Е – энергия адсорбции, кДж/моль

Энергии адсорбции азота, рассчитанные как по методу Дубинина – Радушкевича (DR-метод), так и по Дубинину – Астахову (DA-метод), на индивидуальных образцах достаточно близки: 2,041 кДж/моль на П-709 и 2,001 кДж/моль на цеолите по Дубинину – Радушкевичу; и 0,627 кДж/моль на П-709 и 0,556 кДж/моль на цеолите по Дубинину – Астахову. А на смешанном образце энергия несколько выше: 2,161 кДж/моль по Дубинину – Радушкевичу и 0,741 кДж/моль по Дубинину – Астахову. По значениям удельных поверхностей, рассчитанных методом БЭТ, также наблюдается завышение для смешанного образца по сравнению с индивидуальными. При массовом соотношении 1:1 удельная поверхность смеси должна находиться как среднее арифметическое из удельных поверхностей чистых образцов, т.е.: S_{уд. с-си.} = (264,412+40,029)/2 = 152,22 м²/г, тогда как по реальной адсорбции на смешанном образце получено значение: 183,166 м²/г.

Интересно отметить, что для величин удельных поверхностей, рассчитанных с учетом толщины адсорбционной пленки, значение для смеси почти в точности равно сумме значений для чистых образцов: 147,805 м²/г – смешанный образец и 123,538 м²/г – П-709, и 19,497 м²/г – цеолит. Рассчитанная этим же методом поверхность микропор для смеси выше, а внешняя поверхность гранул ниже, чем соответствующие средние арифметические значения из

индивидуальных образцов. $S_{\text{ми}}$ П-709: 58,789 м²/г, цеолита: 2,670 м²/г, смеси: 84,734 м²/г; S_{ext} П-709: 205,622 м²/г, цеолита: 37,360 м²/г, смеси: 98,432 м²/г.

Нахождение объема порового пространства смешанного образца через массовые доли поровых пространств входящих в него индивидуальных образцов, некорректно, поскольку адсорбция в межчастичном пространстве при тесном контакте частиц может происходить по механизму аналогичному механизму адсорбции в микропорах. В связи с этим анализ данных по объему пор представляет собой гораздо более сложную задачу. Здесь важно заметить, что средний размер пор, вычисленный разными методами, для смешанного образца оказывается несколько меньше, чем для чистых компонентов. По Дубинину – Радушкевичу: 60,175 Å у смеси, 63,714 Å - П-709, 64,977 Å - цеолит; по Дубинину – Астахову: 14,45 Å - смесь, 15,25 Å - П-709, 15,85 Å - цеолит. При этом объем порового пространства смешанного сорбента, рассчитанный обоими этими методами, достаточно точно равен среднему арифметическому из объемов пор индивидуальных образцов.

Параметры образцов, рассчитанные по сорбции паров воды, приведены в таблице 2. Как видно из представленных данных, характеристики найденные по сорбции паров воды, вообще говоря, не совпадают с аналогичными, полученными по сорбции азота. Но тенденции, связанные с природой образцов, сохраняются. Так энергия адсорбции на смешанном образце, как и для адсорбции азота, выше, чем на индивидуальных сорбентах.

Таблица 2. Параметры образцов по сорбции паров воды.

Метод образец	DR-метод			DA-метод		
	$\bar{r}_{\text{пор}}, \text{Å}$	E, кДж/ моль	$V_{\text{ми}},$ см ³ /г	E, кДж/ моль	$V_{\text{ми}},$ см ³ /г	$\bar{r}_{\text{пор}}, \text{Å}$
П-709	17,119	7,594	0,489	0,667	1,740	14,90
Цеолит	61,799	2,104	0,268	0,568	2,432	15,80
П-709: Цеолит	16,313	7,969	0,010	1,667	0,626	11,00

Наиболее опасными загрязнителями водных сред являются углеводороды нефтепродуктов. Поэтому мы исследовали сорбцию толуола, о- и м-ксилолов из водных растворов на выбранном материале. Для толуола полученные изотермы адсорбции на выбранных образцах представлены на рисунке 2.

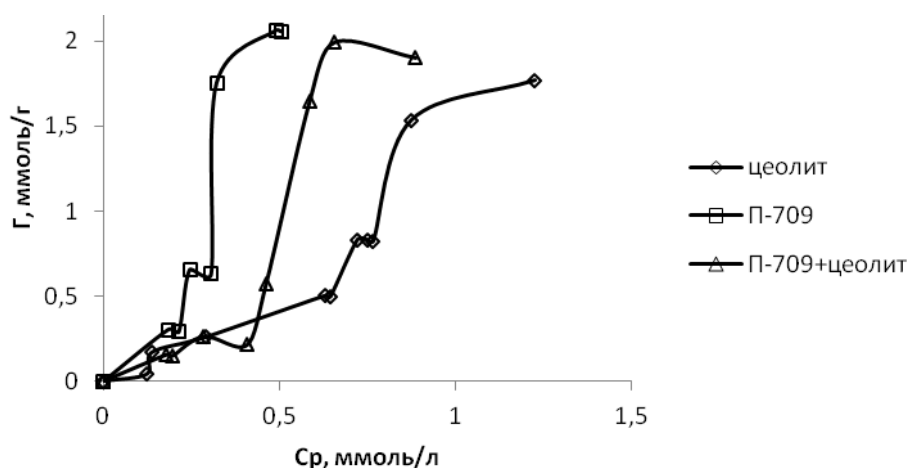


Рисунок 2. Изотермы сорбции толуола из водных растворов на П-709, цеолите и смешанном образце.

Как видно, предельная величина сорбции толуола на исследованных образцах различается незначительно, что делает перспективным применение смешанного материала.

Корреляционный анализ показал, что сорбция толуола на П-709 и цеолите подчиняется уравнению Фрейндлиха, а на их смеси – Ленгмюра.

Исследование адсорбции – десорбции в динамических условиях при разных скоростях потока показало, что на смешанном сорбенте степень использования (α) больше, а толщина работающего слоя (L , см) меньше, чем на индивидуальных образцах – таблица 3.

Таблица 3. Динамические параметры работы слоя материалов в процессах адсорбции – десорбции толуола.

Сорбент	W, мл/мин	адсорбция		десорбция	
		L, см	α	L, см	α
Цеолит	0,6	169,37	0,044	22,21	0,12
	1,2	5,84	0,67	98,93	0,18
П-709	1,2	19,94	0,034	19,2	0,1
П-709+ цеолит	1,47	0,2294	0,5509	0,1218	0,2408
	1,77	0,7599	0,4186	0,0731	0,2804

Полученные начальные участки изотерм сорбции о-ксилола из водных растворов на выбранных адсорбентах представлены на рисунке 3.

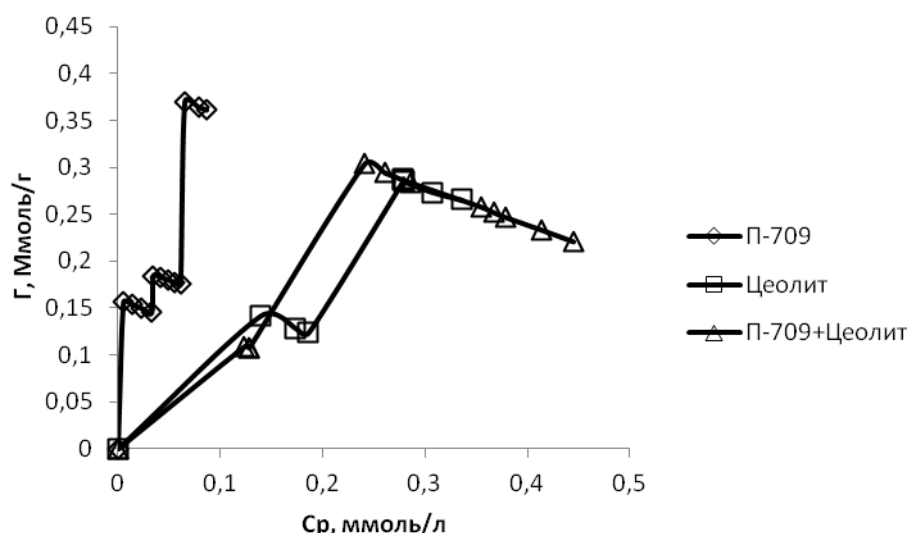


Рисунок 3. Изотермы сорбции о-ксилола из водных растворов на П-709, цеолите и смешанном образце.

Как видно, по увеличению адсорбируемости о-ксилола из водных растворов, адсорбенты можно расположить в ряд: цеолит < смесь П-709-цеолит < П-709.

Нами был проведен корреляционный анализ полученных изотерм по известным уравнением адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина), его результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты достоверности аппроксимации изотерм адсорбции о-ксилола уравнениями.

Сорбент \ Уравнение	П-709	Цеолит	П-709+цеолит
Ленгмюр	0,1879	0,7598	0,8516
Фрейндлих	0,4161	0,8161	0,6674
Дубинин	0,3325	0,8006	0,7585

Экспериментальные изотермы на индивидуальных образцах наилучшим образом описываются уравнением Фрейндлиха, а на смешанном сорбенте – Ленгмюра.

На рисунке 4 приведены полученные нами изотермы сорбции м-ксилола из водных растворов на выбранных адсорбентах.

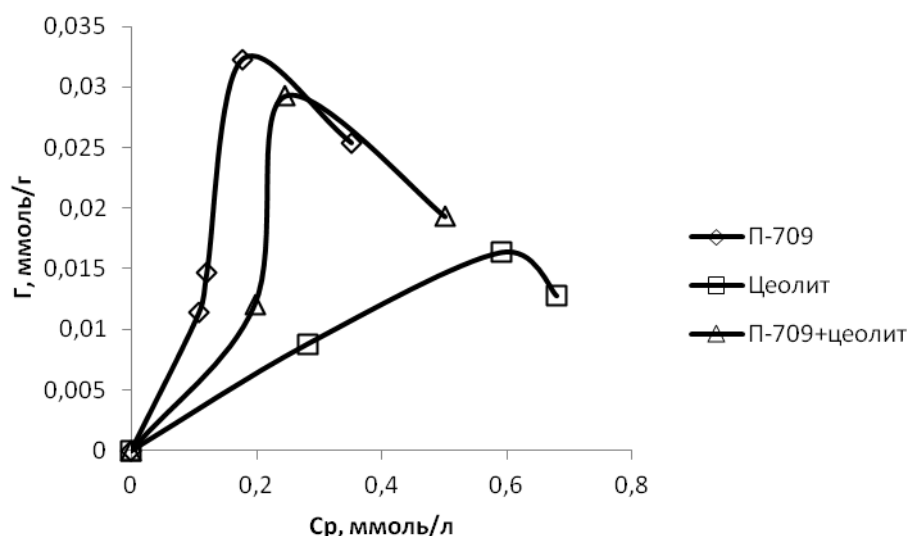


Рисунок 4. Изотермы сорбции м-ксилола из водных растворов на П-709, цеолите и смешанном образце.

По увеличению адсорбируемости м-ксилола из водных растворов, адсорбенты располагаются в тот же ряд, что и для о-ксилола: цеолит < смесь П-709-цеолит < П-709.

Результаты корреляционного анализа полученных изотерм м-ксилола по известным уравнениям адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина), представлены в таблице 5.

Таблица 5. Коэффициенты достоверности аппроксимации изотерм адсорбции м-ксилола уравнениями.

Сорбент \ Уравнение	П-709	Цеолит	П-709+цеолит
Ленгмюр	0,7117	0,8339	0,2206
Фрейндлих	0,5159	0,7244	0,0702
Дубинин	0,606	0,784	0,1154

Экспериментальные изотермы м-ксилола на исследованных образцах наилучшим образом описываются уравнением Ленгмюра.

Фронтальные кривые насыщения и вымывания о-ксилола на смешанном сорбенте при скорости потока 1,6 мл/мин представлены на рисунках 5 и 6 соответственно.

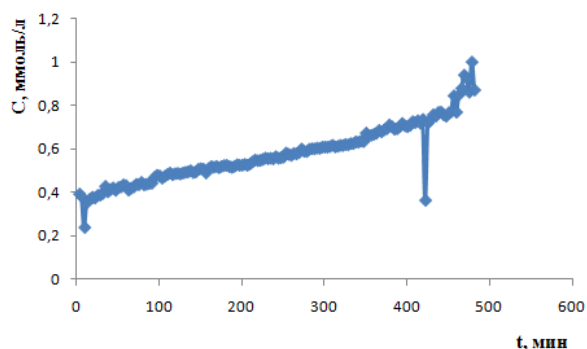


Рисунок 5 – Фронтальная кривая насыщения о-ксилола на смешанном сорбенте

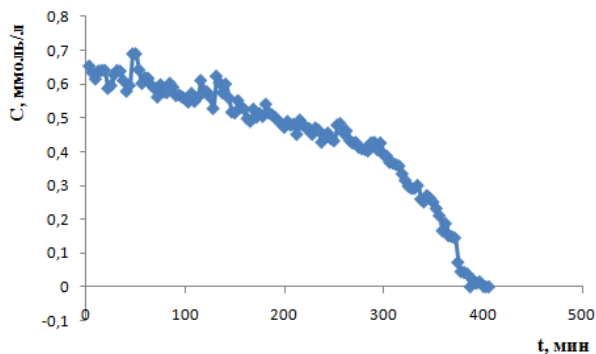


Рисунок 6 – Фронтальная кривая вымывания о-ксилола на смешанном сорбенте

Высоту (L) работающего слоя (длину зоны массопередачи) определяли из фронтальных выходных кривых по уравнению Майклса-Трейбла, коэффициент массопередачи рассчитывали по методу [1, 2].

Рассчитанные внутридифузионные (β^*) и внешнедифузионные (β) коэффициенты массопереноса приведены в таблице 6. Процессы насыщения и вымывания на исследованных образцах при скорости 1,6 мл/мин лимитируются внешнедифузионной стадией.

Таблица 6. Коэффициенты массопереноса о-ксилола

Образец	Насыщение		Вымывание	
	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹
П-709	0,00745	0,050161	0,000811	0,000628
Цеолит	0,014175	0,000986	0,001488	0,000932
П-709+цеолит	0,012057	0,008913	0,012057	0,011496

Параметры работающего слоя сорбента для о-ксилола представлены в таблице 7.

Таблица 7. Параметры работающего слоя сорбента для о-ксилола

Образец	Насыщение		Вымывание	
	L , мм	α	L , мм	α
П-709	112,9	0,026275	210,4	0,0532
Цеолит	117,6	0,015125	201,6	0,067625
П-709+цеолит	117,6	0,029875	109,6	0,040875

В процессах насыщения о-ксилолом длина работающего слоя, степень использования сорбента (α) приблизительно одинакова для

разных образцов, а в процессах вымывания длина работающего слоя на смешанном сорбенте уменьшается почти в двое, а степень использования сорбента меняется слабо для разных образцов.

Для полученных кривых кинетики адсорбции о-ксилола на изученных образцах был проведен корреляционный анализ по известным уравнениям адсорбции (псевдопервого и псевдвторого порядка). Полученные коэффициенты достоверности аппроксимации по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка представлены в таблице 8.

Таблица 8. Корреляционный анализ кривых кинетики адсорбции о-ксилола

Образец	Уравнение адсорбции	
	Псевдопервый порядок	Псевдвторой порядок
П-709	0,5574	0,9218
Цеолит	0,0093	0,9425
П-709+цеолит	0,022	0,9783

Адсорбция о-ксилола всеми образцами сорбентов лучше описывается моделью псевдвторого порядка. Данное уравнение учитывает не только взаимодействия в системе сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых молекул поглощаемого вещества.

М- и о-ксилолы из водных растворов с концентрациями до 1 ммоль/л вполне удовлетворительно поглощаются смешанным сорбентом из углеродного сибунита П-709 и цеолита Чугуевского месторождения Приморского края в соотношении 1:1 по массе.

Литература

1. Джангиров Д. Г., Рода И. Г., Муратов М. А. // Химия и технология воды – 1991. – Т. 13, №10. – С. 1083 – 1085.
2. Якимова Т.И., Мартич В. Е., Мамченко А. В. // Химия и технология воды – 1988. – Т. 10, №4. – С. 294 – 297.

ADVANCING 3D PRINTING OF CONCRETE USING HEAT-CURED GEOPOLYMER

Sanchit Gupta¹, Astha Sharma¹, Georgy Lazorenko², Sandeep Chaudhary^{1,2}

¹Department of Civil Engineering, Indian Institute of Technology Indore, Simrol, Indore 453552, India

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosveshcheniya St., 132, Rostov Region, Novocherkassk 346428, Russia

Abstract. 3D printing of concrete is an emerging technology in the field of building materials. 3D printing of conventionally used cement-based composites is difficult due to a lack of control over rheological properties. Heat-cured geopolymer can compensate for this challenge by allowing for active rheology control. The present manuscript, through rheological investigations, shows that the demonstrated geopolymer remains flowable under room temperature (20 °C) for extended durations (tested up to 1 h) and solidifies only after the application of heat (60 °C). Geopolymer used in the study has also been used to demonstrate 3D printing by heat-curing. The results presented in this study prove that heat curing can be used as an active control for 3D printing in the field of building materials.

Introduction

The concept of sustainability is gaining more and more significance in the field of building materials [1]. Building materials can be made sustainable through one of the many recognized strategies like material reduction and waste utilization. One of the emerging techniques for material reduction is the application of 3D printing [2,3].

3D printing of concrete allows for constructing complex geometries without complicated form works [1,3]. 3D printing of concrete, while beneficial in material reduction, has its challenges [3,4]. 3D printing requires control of the rheology of materials to build subsequent layers [3,4]. General 3D printers use plastic, polymers or alloys for printing, which drastically change their rheology at different temperatures [1]. A similar drastic change in rheology is typically not possible with commonly used cement-based composites. Cement-based composites change their properties with time due to hydration [3,4]. Therefore, to successfully print cement-based composites, the material and printing process are modified from general 3D printers [4]. Cement-based composites used for 3D printing contain very high dosages of admixtures, like viscosity-modifying agents, clay and superplasticizers [3,4]. The high dosages of admixtures make the cement composite costly and overshadow the advantages of material saving [1].

It may be possible to overcome the challenges of cement based-composites and advance the 3D printing of concrete using heat-cured geopolymers [5]. Heat curing can be an active control measure for the 3D printing of geopolymer concrete. The 3D printing of heat-cured geopolymer will be similar to vat polymerization [6], as shown in Fig. 1.

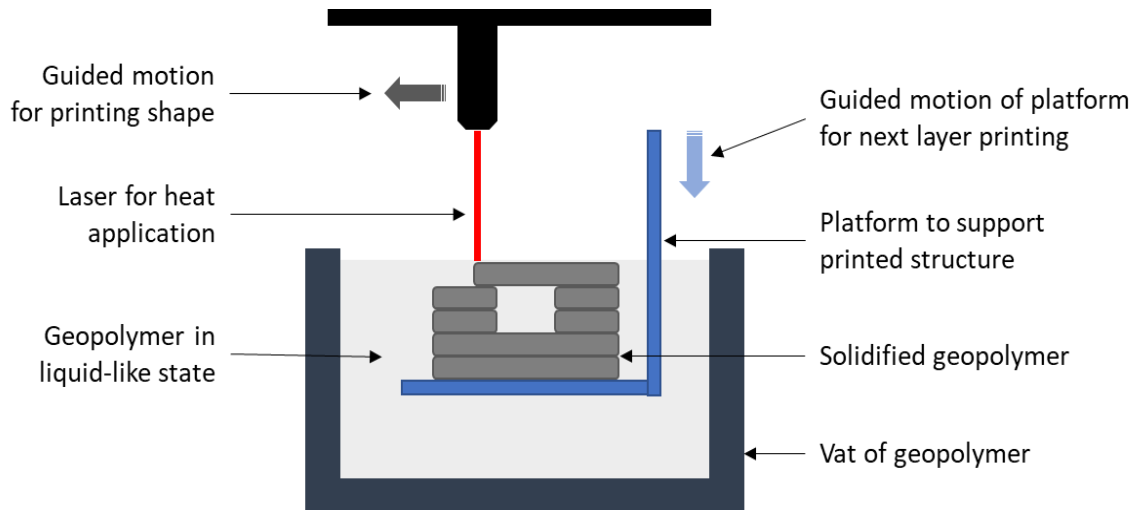


Fig. 1. 3D printing of geopolymer concrete using heat as an active control

The suggested novel strategy for 3D printing is based on the hypothesis that the geopolymer will drastically change its rheology under heat application [5]. In application, heat-cured geopolymer should have low shear resistance (liquid-like state) for extended durations to support storage and pumping [6]. At the same time, shear resistance should increase drastically (solid-like state) under the application of heat to develop a stable 3D-printed structure [6]. Existing literature on heat-cured geopolymers is limited to the strength gained after completion of curing [5,7]. Available literature lacks investigation on change in the rheology of geopolymer concrete with time at different temperatures. In other words, the available literature fails to highlight the effect of heat application on the rheology of geopolymer.

The present study experimentally investigates the potential of heat-cured geopolymer for 3D printing in the field of building materials. In this study, two different geopolymers are prepared with blast furnace slag (GGBS) and fly ash (FA) as precursors. The change in the rheology of the two geopolymers has been studied for different activation solutions (4M and 6M) at different temperatures (20 °C and 60 °C). Geopolymer giving desirable rheological profile has been further used to demonstrate its potential in advanced 3D printing. The present study is expected to serve

as the proof of concept for developing novel 3D printing applications in the field of building materials.

Material and Method

Materials used

Geopolymer used in the present study consists of GGBS and FA as the precursor and NaOH and Na₂SiO₃ as raw materials for the activation solution. GGBS and FA used in this study are wastes/by-products from the iron manufacturing plant and coal-based thermal power plants, respectively. NaOH was procured in pellet form and prepared into NaOH solutions of molarity 4M and 6M. Na₂SiO₃, having an assay of 7.5% - 8.5% as Na₂O and 25% - 28% as SiO₂, was used in the study. Activation solution was prepared by mixing NaOH solution and Na₂SiO₃ solution in equal proportions by weight. The final prepared activation solution was mixed with the precursor in a ratio of 0.5:1. The final mix design for the four geopolymers is listed in Table 1.

Table 1. Mix proportion used in the study (ratio by weight)

Mix	Activation solution (0.5)			Precursor (1.0)	
	NaOH	Water	Na ₂ SiO ₃	GGBS	FA
GGBS 4M	0.0096	0.2404	0.25	1.00	-
GGBS 6M	0.0142	0.2358	0.25	1.00	-
FA 4M	0.0096	0.2404	0.25	-	1.00
FA 6M	0.0142	0.2358	0.25	-	1.00

Experimental Program

A dynamic shear rheometer with temperature control and parallel plate geometry (MCR 102, Anton Paar) was used to conduct the rheological investigations (Fig. 2). All mixes were prepared with two minutes of mixing, followed by three minutes of sample placement and rest. A constant shear rate (1 s⁻¹) test was performed at different temperature profiles on the geopolymer paste to understand the effect of change in rheology. On GGBS 4M, an additional test was conducted by changing the temperature profile during the rheological investigations. The different testing protocols are shown in Fig. 3. The potential of heat curing for 3D printing was also demonstrated using a heat gun and guided shape.

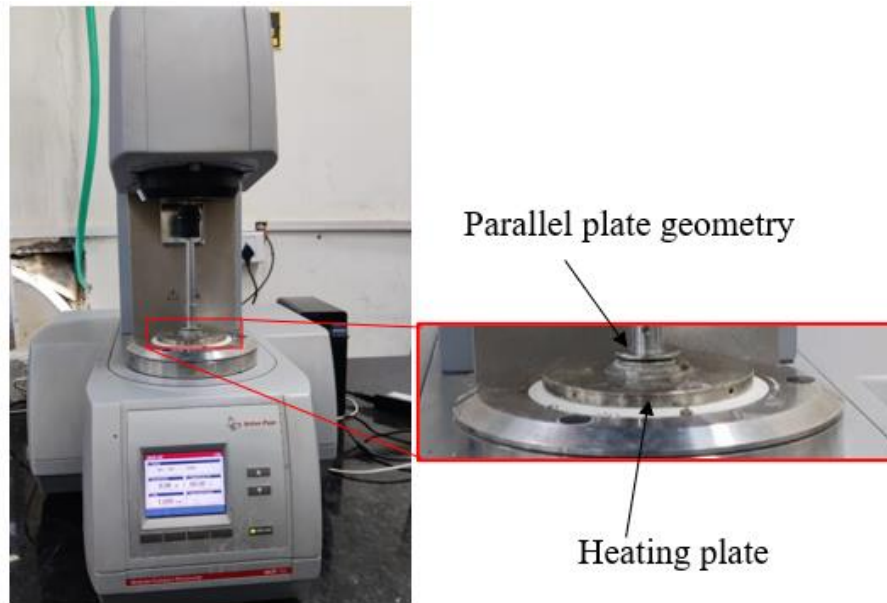


Fig. 2. Dynamic shear rheometer

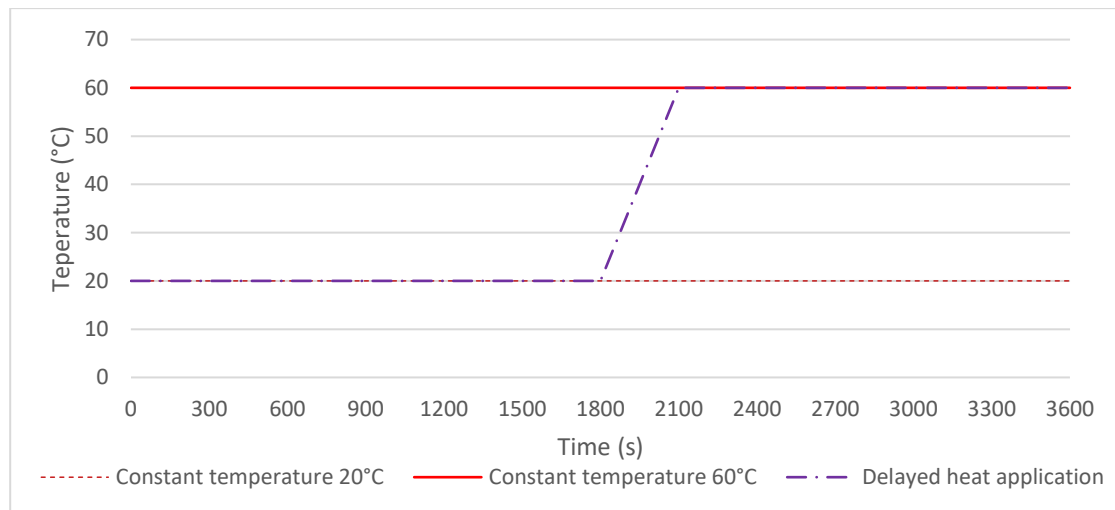
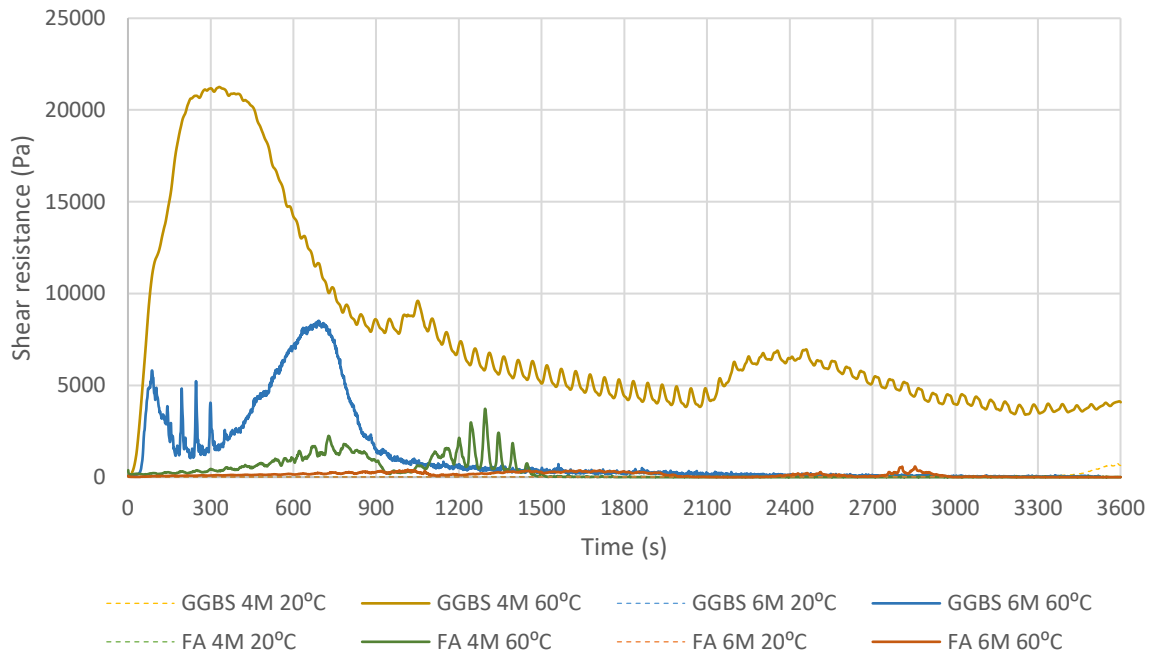


Fig. 3. Testing protocol for rheological investigations on heat-cured geopolymer

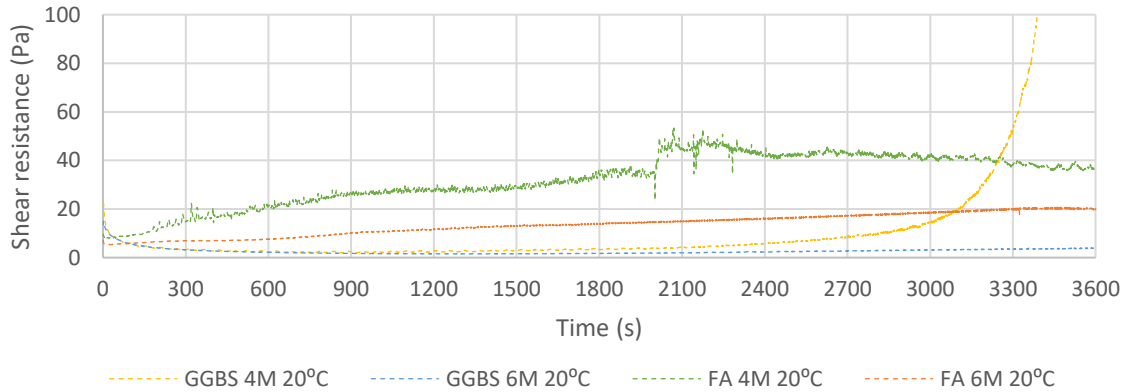
Results and Discussion

Rheology of heat-cured geopolymer

Fig. 4a shows the result of the rheological investigation on the heat-cured geopolymers. It can be observed that at 20 °C, all geopolymers showed minimal shear resistance (Fig. 4a). The shear resistance at 20 °C remained low for one hour after mixing. The increase in shear resistance was less than 50 Pa for one hour after mixing (Fig. 4b). The results highlight that the low shear rate of 1 s⁻¹ is sufficient to break down any strength gained inside the geopolymer (Fig. 4b).



Comparison of rheological profiles for different temperatures



Scale magnified to demonstrate low shear resistance

Fig. 4. Rheology of heat-geopolymer

It can be observed from Fig. 4a that the shear resistance of geopolymers increases with the application of heat (60 °C). GGBS-based geopolymers show a higher and early increase in shear resistance than FA-based geopolymers (Fig. 4a). Comparison between GGBS and FA suggests that GGBS is a better precursor than FA for the given activation solution. Among GGBS-based geopolymers, GGBS 4M shows a drastic increase in shear resistance compared to GGBS 6M (Fig. 4a). This suggests that GGBS 4M has the highest compatibility for heat-curing-based 3D printing. GGBS 4M at 60 °C showed 54.6 Pa/s as the rate of increase in shear resistance, up to a peak value of 20888 Pa (Fig. 4a). The high value of shear resistance suggests that GGBS 4M has entered a solid-like state. After achieving the peak value, shear resistance started to decrease for GGBS 4M (Fig. 4a). The decrease in shear resistance

indicates that strength development has stopped, and the applied shear rate of 1 s^{-1} is now breaking down the structure. Since, in actual application, the material will not be experiencing a continuous shear rate, the shear resistance is expected to remain constant at its peak value.

Potential application of heat curing for 3D printing

The potential application of GGBS 4M for 3D printing was also explored through rheology and a self-designed experiment. The experimental results for delayed heat application under rheology are shown in Fig. 5. It can be observed that GGBS 4M shows a similar peak value of shear resistance independent of the time at which heat is applied (Fig. 5). Although, for delayed heat application, GGBS 4M took a slightly longer time for attaining the peak shear resistance value (Fig. 5). Further investigations will be required to understand if this delay results from the time required for the sample to heat up or it has a correlation with mixing time. In actual application, a longer heating duration for the entire printing process can resolve this problem.

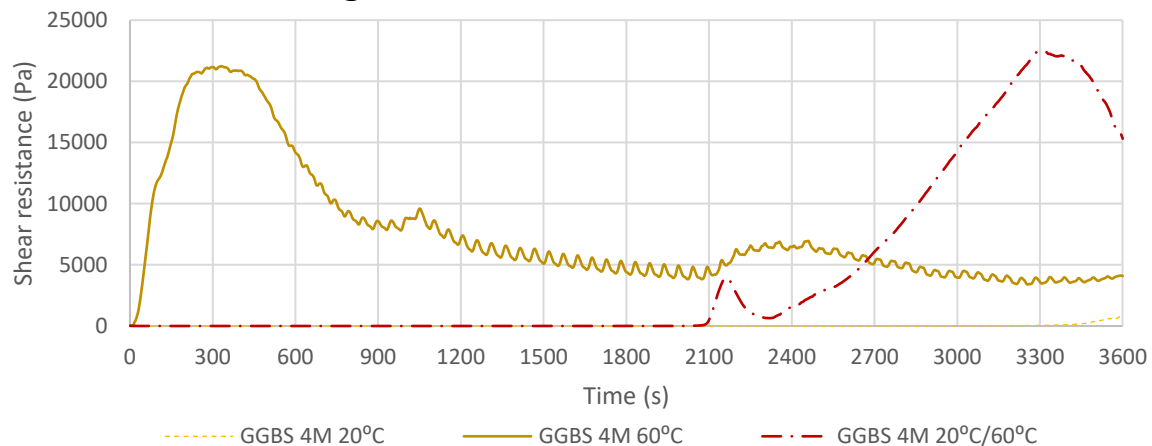


Fig. 5. Effect on rheological profile in the delayed application of heat

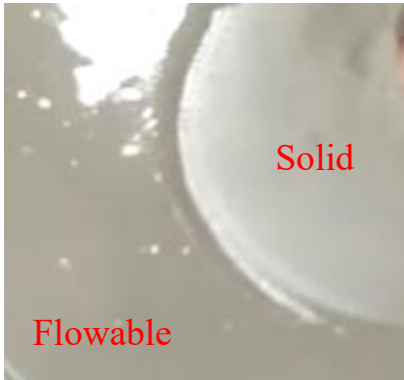
GGBS 4M was also demonstrated for 3D printing, using an experiment inspired by vat polymerization. In this experiment, GGBS 4M was poured over a plate and covered by a cardboard sheet with cut-out shapes (Fig. 6a and 6b). A heat gun was used to heat GGBS 4M for 5 min (Fig. 6b). Cut-out shapes ensured that heat was applied only on the exposed surface area. Afterwards, the cardboard sheet was removed, and GGBS 4M was observed. The GGBS 4M solidified in the exposed region and remained flowable in other regions (Fig. 6c). The flowable GGBS 4M was then removed to obtain the 3D-printed shape (Fig. 6d). The obtained circular shape was similar to the circular cut-out, indicating the successful demonstration of 3D printing using heat curing.



(c) Fresh GGBS 4M



(b) Guided heat application



© Visible separation in solid and flowable GGBS 4M



Final printed shape after draining flowable GGBS 4M

Fig. 6. Demonstration for 3D printing of heat-cured geopolymer

Conclusion

The present study demonstrates the potential of heat curing for advancing 3D printing in the field of building materials. Results show that the rheology of a geopolymer is dependent on its composition (precursor type, activation solution) and exposure temperature. Through suitable modification in composition, a desirable geopolymer (GGBS 4M) can be developed which shows very little shear resistance (≤ 50 Pa) at room temperature (20°C) and very high shear resistance ($> 20,000$ Pa) under heat curing (60°C). Furthermore, the transition from a liquid-like (low shear resistance) to a solid-like (high shear resistance) state can be achieved by the application of heat at a later point in time. The application of heat curing has also been demonstrated for printing geopolymer. The rheological investigation and demonstration provide a proof of concept for heat-curing-based 3D printing, which can be used to develop advanced instruments for the 3D printing of building materials.

Acknowledgments

The work was performed as part of the project within the agreement on the provision of grants from the federal budget in the form of subsidies in accordance with Paragraph 4 of Section 78.1 of the Budget Code of the Russian Federation, Agreement # 075-15-2022-1111, from June 29, 2022, topic “Carbon-neutral technologies for recycling large-tonnage fuel energy waste with the production of functional geopolymer materials”

References

1. G.H. Ahmed, A review of “3D concrete printing”: Materials and process characterization, economic considerations and environmental sustainability, *J. Build. Eng.* 66 (2023) 105863. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.105863>.
2. J. Nie, X. Xu, X. Yue, Q. Guo, Y. Zhou, Less is more: A strategic analysis of 3D printing with limited capacity, *Int. J. Prod. Econ.* 258 (2023) 108816. <https://doi.org/10.1016/J.IJPE.2023.108816>.
3. Z. Pan, D. Si, J. Tao, J. Xiao, Compressive behavior of 3D printed concrete with different printing paths and concrete ages, *Case Stud. Constr. Mater.* 18 (2023) e01949. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2023.E01949>.
4. K.A. Ibrahim, G.P.A.G. van Zijl, A.J. Babafemi, Influence of limestone calcined clay cement on properties of 3D printed concrete for sustainable construction, *J. Build. Eng.* 69 (2023) 106186. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.106186>.
5. B. Wang, X. Yao, M. Yang, R. Zhang, J. Huang, X. Wang, Z. Dong, H. Zhao, Mechanical Performance of 3D Printed Concrete in Steam Curing Conditions, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 2864. <https://doi.org/10.3390/ma15082864>.
6. J. Essmeister, L. Schachtner, E. Szoldatits, S. Schwarz, A. Lichtenegger, B. Baumann, K. Föttinger, T. Konegger, Polymer-derived Ni/SiOC materials structured by vat-based photopolymerization with catalytic activity in CO₂ methanation, *Open Ceram.* 14 (2023) 100350. <https://doi.org/10.1016/J.OCERAM.2023.100350>.
7. B. Nematollahi, M. Xia, J. Sanjayan, Post-processing methods to improve strength of particle-bed 3d printed geopolymer for digital construction applications, *Front. Mater.* 6 (2019) 160. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2019.00160/BIBTEX>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕАРАТА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ СЕВЕРОДВИНСКОЙ ТЭЦ-1

Яценко Е.А., Рябова А.В., Новиков Ю.В., Трофимов С.В., Вильбицкий С.А.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, г. Новочеркасск

Аннотация. Исследовано влияние поверхностно-активного вещества – стеарата натрия на свойства вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1. Проведен аналитический обзор современного состояния утилизации золошлаковых отходов в Российской Федерации, приведены теоретические сведения о строении геополимерных материалов, влиянии поверхностно-активных веществ на свойства пен. Проведен синтез образцов, изучены их физико-механические свойства.

Ключевые слова: вспененные геополимерные материалы, поверхностно-активные вещества, золошлаковый отход, стеарат натрия.

Введение

Поиск новых путей утилизации техногенных отходов – важнейшая задача развития ресурсосберегающих технологий. Наиболее остро стоит проблема переработки золошлаковых отходов – минеральной несгораемой части угольного топлива, используемого на тепловых электростанциях. Так, по данным Мирового энергетического агентства, мировая доля угольной генерации составляет более трети от всей суммарной электроэнергетики [1]. При этом известно, что в Российской Федерации ежегодно образуется свыше 22 млн т золошлаковых отходов, при этом объемы их переработки крайне невелики, и составляют не более 10 % [2]. В связи с этим, целесообразен поиск новых путей утилизации золошлаковых отходов в полезный продукт. Так как золошлаковые отходы представляют собой материал, содержащий высокие доли SiO_2 и Al_2O_3 , возможна их переработка в геополимеры – новый класс алюмосиликатных стеклокристаллических материалов, состоящих из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ [3].

Эмпирическая формула геополимера выглядит следующим образом (1):



где M – атом щелочного металла, n – степень полимеризации или поликонденсации, z – соотношение Si/Al , равное 1, 2 или 3, определяющее тип геополимерного материала (полисиалат, полисиалат-силоксан или полисиалат-дисилоксан) [4].

Геополимерные материалы готовят путем смешения алюмосиликатного сырья с щелочным активатором, представляющим собой смесь растворов гидроксида натрия и жидкого стекла. Считается, что при этом происходят реакции взаимодействия оксидов кремния и алюминия со щелочью, разрушения природных полимерных структур, образования мономеров, полимеризация мономеров и как следствие, затвердевание реакционной смеси.

Наибольший интерес представляют вспененные геополимерные материалы, обладающие плотностью менее 1000 кг/м^3 и развитой ячеистой структурой, которая достигается путем введения в жидкую геополимерную смесь добавок – вспенивающих агентов. Для достижения лучших эксплуатационных свойств вспененных геополимеров, целесообразно вводить в их состав поверхностно-активные вещества (ПАВ), так как они способствуют стабилизации пенного каркаса материала. В данном случае пенный каркас очень устойчив и может сдерживать истечение междуплочной жидкости. При этом происходит уменьшение свободной поверхностной энергии пузырька газа, повышение его ударной вязкости и как следствие, снижение адгезии пузырьков газа [5].

Материалы и методы эксперимента

В качестве основного сырья для получения вспененных геополимерных материалов использовали золошлаковый отход Северодвинской ТЭЦ-1 (г. Северодвинск Архангельская область, Российская Федерация). Химический состав золошлакового отхода Северодвинской ТЭЦ-1 приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав золошлакового отхода Северодвинской ТЭЦ-1

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП
Содержание, %	61,57	17,91	6,01	2,75	3,59	2,32	2,1	0,83	0,07	0,21	0,32	2,32

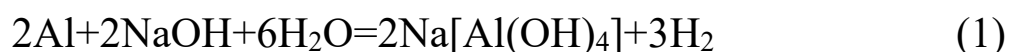
Для подготовки исследуемого золошлакового отхода Северодвинской ТЭЦ-1, материал подвергали сушке при температуре 110°C до достижения постоянной массы навески, помолу в

лабораторной шаровой мельнице, после чего просеивали через сито с размером отверстий 250 мкм.

Для изучения влияния ПАВ на свойства жидкой геополимерной пены был выбран стеарат натрия ($C_{17}H_{35}COONa$). Стеарат натрия – химическое соединение, натриевая соль стеариновой кислоты. Представляет собой бесцветные кристаллы ромбической сингонии, слабо растворяющиеся в холодной воде и хорошо – в горячей. По классификации стеарат натрия относится к анионным ПАВ, в котором в качестве поверхностно-активного иона выступает стеарат-ион ($C_{17}H_{35}COO^-$) а в качестве гидратированного противоиона – ион натрия (Na^+).

В качестве основного компонента щелочного активатора использовали 12 М водный раствор гидроксида натрия, а также 45 % водный раствор жидкого стекла. Щелочной активатор готовили путем непрерывного перемешивания исходных растворов в течение 15 минут.

В качестве вспенивающего агента использовали алюминиевую пудру марки ПАП-1, используемую главным образом в лакокрасочной промышленности, однако находящую применение для получения ячеистых материалов, в том числе вспененных геополимеров и газобетона. Механизм вспенивания при использовании алюминиевой пудры основан на реакции 1:



Сырьевой состав разрабатываемых вспененных геополимерных материалов приведен в таблице 2.

Таблица 2. Сырьевой состав разрабатываемых вспененных геополимерных материалов

№ состава	Содержание, масс. %						
	Золошлак	Щелочь (NaOH)	Вода (H ₂ O)	Жидкое стекло	Al Пудра, сверх 100	Стеарат натрия, сверх 100	Σ
1	70,0	2,5	5,0	22,5	2,0	1,0	102,0
2	70,0	2,5	5,0	22,5	2,0	–	103,0

Состав №1 содержит добавку ПАВа – стеарата натрия. Состав №2 не содержит добавку ПАВа и необходима для сравнения конечных свойств готовых геополимерных материалов, и, как следствие, установления влияния стеарата натрия на их физико-механические свойства.

Щелочной активатор смешивали с навеской золошлакового отхода, после чего добавляли в нее ПАВ – стеарат натрия (если это требуется согласно сырьевому составу), а также вспенивающий агент – алюминиевую пудру. Полученную смесь помещали в кубические формы, с размером граней 30х30 мм и подвергали сушке в течение 24 часов при температуре 80°C.

Результаты и их обсуждение

Макроструктура синтезированных параллельных образцов приведена на рисунке 1.

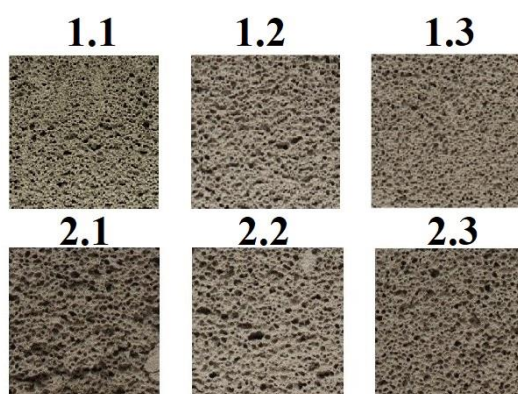


Рисунок 1. Макроструктура синтезированных параллельных образцов вспененных геополимерных материалов

Свойства полученных образцов приведены в таблице 3

Таблица 3. свойства синтезированных образцов вспененных геополимерных материалов

№ состава	Средняя плотность, кг/м ³	Средняя прочность, МПа
1	546	1,76
2	600	1,39

Как видно из таблицы 3, состав №1, содержащих добавку ПАВа стеарата натрия, обладает меньшей плотностью и при этом большей

прочностью, в сравнении с состав №2, не содержащих добавки стеарата натрия.

Выводы

Таким образом установлено, что добавка ПАВ позволяет стабилизировать пенный каркас геополимерного материала за счет образования двух слоев ориентированных молекул ПАВ – стеарата натрия и образования адсорбционных слоев на границе газ – жидкость создающих условия, при которых со стороны дисперсионной среды возникают двойные электрические (ДЭС) или сольватные слои, обеспечивающие агрегативную устойчивость пенного каркаса геополимера. Экспериментально подтверждено положительное влияние добавки ПАВ на физико-механические свойства вспененных геополимерных материалов

Работа выполнена в ЮРГПУ (НПИ) при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 21-19-00203 «Эффективные температуроотверждаемые экогеополимеры для дорожного строительства в условиях Арктической зоны Российской Федерации на основе отходов сжигания твердых топлив на местных ТЭЦ» (руководитель – Е.А. Яценко).

Литература

1. Yatsenko E. A. et al. Influence of Various Coal Energy Wastes and Foaming Agents on Foamed Geopolymer Materials' Synthesis //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 1. – С. 264.
2. Ван Лам Т., Лам Н. З. Т., Самченко С. В. Влияние добавки золошлакового отхода на свойства сульфоалюминатного портландцемента //Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering/Vestnik MGSU. – 2019. – Т. 14. – №. 7.
3. Яценко Е. А. и др. Исследование возможностей синтеза вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов ТЭЦ арктической зоны РФ //Физика и химия стекла. – 2022. – т. 48. – №. 5. – с. 616-624.
4. Mucsi, G.; Ambrus, M. Raw materials for geopolymerisation. In Proceedings of the MultiScience—XXXI, microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, Miskolc, Hungary, 20–21 April 2017; pp. 21–22.
5. Cui Y. et al. Effect of calcium stearate based foam stabilizer on pore characteristics and thermal conductivity of geopolymer foam material //Journal of Building Engineering. – 2018. – Т. 20. – С. 21-29.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЕГИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРОВ

О.В. Акимова, С.В. Горбунов***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334 Москва, Россия

**e-mail: akimova@physics.msu.ru*

Аннотация. В работе определено влияние легирующих палладий элементов на формирование состояния поверхности мембранных диффузионных фильтров и его изменений в процессе водородного воздействия. Установлено влияние водорода на параметры твердости мембранных сплавов. Методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения выявлены особенности гидридного состояния мембранных сплавов палладия с легирующими элементами: рутением и свинцом.

Ключевые слова: сплавы на основе палладия, водород, параметр твердости по Виккерсу.

Введение

Твердые растворы на основе палладия наследуют его уникальную избирательную водородную проницаемость [1-4], что формирует высокую потребность наукоемких технологий в металлических системах на основе палладия [5-8]. Применение указанных металлических систем в медицине при изготовлении деталей кардиостимуляторов, зубных протезов и фармацевтических препаратов [5,6] также актуально ввиду биологической совместимости сплавов на основе палладия с человеческим организмом. Потребности в палладиевых сплавах сфер жизнедеятельности человечества столь велики, что знания их физико-химических свойств приобрели особую значимость. Одним из важнейших является показатель твердости металлических систем и его возможные изменения в агрессивных водородсодержащих средах [1,3,6,9].

Малочисленность в литературе сведений по влиянию на твердость мембранных сплавов обратимого водородного легирования и актуальность данного вопроса в отношении плотных мембран на основе палладия, востребованных при диффузионной глубокой очистке водорода от примесей [1-3], определили цель настоящей

работы-установление влияния элементов легирования палладия на прочностные характеристики мембранных диффузионных фильтров. Решение поставленной задачи будет способствовать развитию методов повышения прочности металлических систем, в том числе и при использовании обратимого легирования водородом.

Методика эксперимента

Образцы получены методом электродуговой плавки из металлов высокой степени чистоты ($\approx 99,95\%$). Для обеспечения однородности состава каждый слиток переплавляли два-три раза. Мембранные ленты толщиной в 50 мкм, состав Pd-Pb_{2.18} и 30 мкм, состав Pd-Ru_{7.09} получали методом холодной прокатки заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными вакуумными отжигами при 900–950°C. Числовые индексы у элементов легирования определяют их содержание в сплаве в атомных процентах. Продолжительность отжига подбиралась, исходя из толщины заготовки [1,10].

Гидрирование диффузионных фильтров проведено при 300°C и давлении 16 атм. в установке типа Сиверста. Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании станции «РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения (СИ) [11]. На образец направлялся пучок СИ энергии 15.7 кэВ, монохроматизированный с помощью двухкристального кремниевого монохроматора до $\Delta E/E \sim 10^{-4}$, основное отражение от плоскостей типа {111}. В процессе измерения образцы вращались вокруг горизонтальной оси перпендикулярно пучку СИ для усреднения по ориентациям кристаллитов. Дифракционная картина регистрировалась в геометрии Дебая-Шеррера в угловом диапазоне 1–60°. Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции (2θ) были получены по двумерным картинам дифракции с использованием программного обеспечения “Dionis” [12]. Обработку экспериментальных рентгеновских спектров проводили с помощью компьютерной программы Fityk-0.9.8 [13]. При анализе дифракционных максимумов использовали метод аппроксимаций [14].

Определение параметров жесткости мембранных сплавов до и после гидрирования проведено в работе по методу Виккерса на микротвердомере Wolpert 402MVD при нагрузке 100 г/мм² и выдержке 10 с [9]. Измерения твердости выполнены на образцах

$Pd_{97.82}Pb_{2.18} // Pd_{97.82}Pb_{2.18}(H)$; $Pd_{90.92}Y_{9.08} // Pd_{90.92}Y_{9.08}(H)$, и $Pd_{92.91}Ru_{7.09} // Pd_{92.91}Ru_{7.09}(H)$.

Результаты

На рис. 1 показаны дифрактограммы вида $I(2\theta)$, снятые с металлических диффузионных фильтров для состояний до гидрирования (исх.) и 50 ч после него.

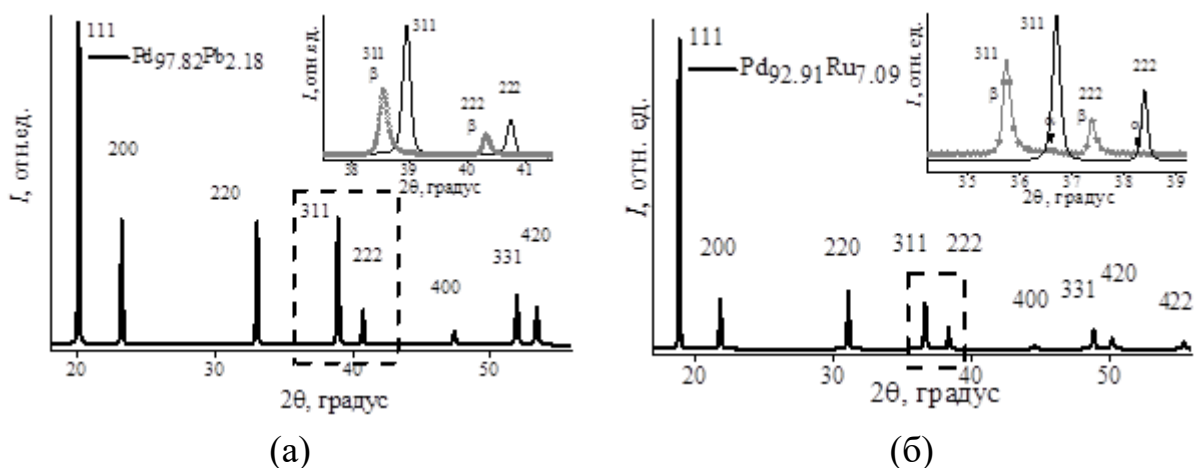


Рис. 1. Дифрактограммы, снятые с металлических систем: (а)- $Pd_{97.82}Pb_{2.18}$, (б)- $Pd_{92.91}Ru_{7.09}$. В случае гидрированных сплавов приведены отражения вида $I(2\theta)$ на врезках, полученные для ОКР(311) и ОКР(111).

Дифрактограммы для исходного состояния обоих сплавов (рис.1) выявили интенсивные структурные отражения, определившие гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку сплавов до гидрирования. Основная фаза мембранных фильтров для сплава $Pd_{97.82}Pb_{2.18}$ имела период кристаллической решетки 0.39027 ± 0.00001 нм и 0.38844 ± 0.00001 нм для сплава $Pd_{92.91}Ru_{7.09}$.

Внедрение водорода в кристаллическую решетку не изменило симметрию элементарной ячейки сплава. Смещение дифракционных отражений в сторону меньших углов дифракции после гидрирования показано на врезках в рис. 1 на примере дифрактограмм для областей когерентного рассеяния с индексами Миллера 311 и 111, далее ОКР(311) и ОКР(111). Смещение свидетельствует о расширении кристаллической решетки в результате внедрения в нее водорода. Профили и угловые положения дифракционных отражений от ОКР(hkl) открытой системы $Pd_{97.82}Pb_{2.18}(H)$ определили (рис.1), что в мембранном фильтре в результате гидрирования сформировалась исключительно β фаза (табл. 1) – гидрид с высоким содержанием

водорода в кристаллической решетке [2]. Для системы Pd-Ru_{7.09}(H) дифрактограммы выявили наличие двухфазной области ($\beta+\alpha$) (рис. 1): α -разбавленный твердый раствор низкого содержания водорода [2]. Аналогичный результат гидрирования – состояние ($\beta+\alpha$), получен и рассмотрен в более ранних наших работах для системы Pd_{90.92}Y_{9.08}(H) [15,16].

При гидрировании сплавы «поглотили» различное количество водорода. В табл. 1 приведено его содержание для состояний 24 ч релаксации после гидрирования сплава Pd_{90.91}Y_{9.08}(H) [16] и 50ч // 960 ч релаксации для сплавов Pd_{97.82}Pb_{2.18} // Pd_{97.82}Pb_{2.18}(H) и Pd_{92.91}Ru_{7.09} // Pd_{92.91}Ru_{7.09}(H).

Таблица 1. Периоды кристаллических решеток металлических систем и содержание атомов водорода в $\beta//\alpha$ -фазах.

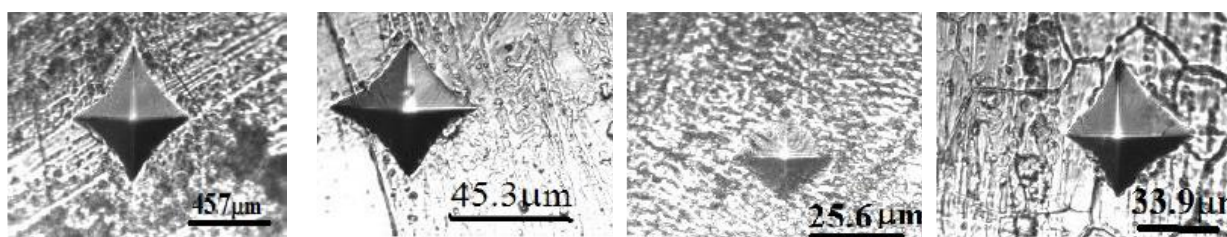
Состав сплавов до гидрирования	Период кристаллической решетки			нн/нм
	Основной фазы до гидрирования, нм	β фазы для состояний 50 // 960 ч релаксую после гидрирования, нм	α фазы для состояния 960 ч релаксации после гидрирования, нм	
Pd _{92.91} Ru _{7.09}	0.38844±0.00001	0.39720±0.00001 // 0.39700±0.00001	0.38820±0.00001	0.378//0.370
Pd _{97.82} Pb _{2.18}	0.39027±0.00001	0.39769±0.00003// 0.39762±0.00001	-	0.298/0.295
		β фазы для состояния 24 ч релаксации после гидрирования, нм	α фазы для состояния 24 ч релаксации после гидрирования, нм	
Pd _{90.92} Y _{9.08} [16]	0.39536±0.00002	0.40046±0.00001	0.39141±0.00002	0.220

Очевидно, что результаты рентгеновской дифракции (табл. 1) отражают различия отклика металлических систем палладий-легирующий элемент на водородное воздействие.

При том, что сплавы сохранили тип симметрии решетки ГЦК, легирующие элементы внесли в нее различные локальные деформационные напряжения. В случае легирования свинцом и иттрием решетка испытывает деформационное расширение, так как атомы примесей превосходят атомы палладия по размерам на $\approx 28\%$ в случае свинца (0.175 нм радиус атома) и $\approx 30\%$ в случае иттрия (0.178 нм радиус атома). Атомы рутения всего на 2% меньше атомов

палладия, 0.134 нм против 0.137нм, тем не менее их наличие в количестве 7.09 ат. % определяет уменьшение периода решетки по сравнению с беспримесным палладием (табл. 1), период решетки которого 0.38901 ± 0.00001 нм.

На фотографиях (рис. 2) видны особенности поверхности мембранных фильтров, сформированные при различных элементах легирования палладия. Мы показали снимки только для сплавов, микротвердость поверхности которых определяли в настоящей работе.



а) Pd_{91.91}Ru_{7.09} б) Pd_{97.82}Pb_{2.18}(H) в) Pd_{90.92}Y_{9.08}(H) г) Pd_{92.91}Ru_{7.09}(H)

Рис. 2. Снимки поверхности образцов с отпечатками интендера.

Для поверхности мембранных фильтров из сплавов палладия характерна дендритно-ламельная укладка элементов микроструктуры. Она, дендритная ликвация, выражена сильнее при легировании рутением (рис. 2а), чем в случае легирования иттрием либо свинцом. Наиболее весомой причиной, по всей видимости, является существенное увеличение температурного интервала кристаллизации элементов сплава – температура плавления палладия 1827 К, рутения-2607 К, иттрия 2068 К, свинца 600 К [17]. Дендритно-ламельная укладка элементов микроструктуры для поверхности сплава палладий-рутений определялась и показана в нашей работе при исследованиях на оптическом микроскопе [18].

В работах [1,10] показано изменение показателей твердости сплавов палладия в зависимости от химического состава и температурных режимов обработки. Исследования же изменения показателей твердости мембранных сплавов при их гидрировании в литературе нами не обнаружены. Результаты нашей работы (табл. 2) установили нетривиальное влияние обратимого легирования водородом металлических систем на параметры микротвердости. Выявлены различия в реагировании систем на водородное

воздействие. Учитывая, что показатель твердости мембранного сплава и его изменения в результате водородного воздействия на кристаллическую решетку являются наиважнейшими рабочими характеристиками мембранных фильтров, полагаем актуальным и необходимым продолжить систематизацию получения подобных сведений о мембранных сплавах.

Таблица 2. Параметры микротвердости поверхности мембранных сплавов

Элемент легирования	9.08 ат. % Y	9.08 ат. % Y(H)	2.18 ат.% Pb	2.18 ат.% Pb (H)	7.09 ат. % Ru	7.09 ат. % Ru (H)
HV _c , МПа	1720 [1]	2790±320	640 [10]	1430±100	880±190	900±70

Выводы

В работе показаны различия микроструктурного состояния поверхности мембранных фильтров, подтверждающие влияние элементов легирования палладия на структурное состояние мембранных диффузионных фильтров. Рассмотрены случаи легирования палладия иттрием, свинцом и рутением. Проведены рентгеноструктурные исследования, определившие внедрение водорода в кристаллическую решетку сплавов. Установлены различия в формировании гидридного состояния сплавов в зависимости от сорта атомов легирования палладия. При исследовании влияния гидрирования на параметры твердости сплавов выявлены различия, обусловленные особенностями формирования микроструктуры поверхности. Показано изменение параметров твердости сплавов в результате однократного обратимого водородного гидрирования. Полученный в работе результат выявил изменения функциональных свойств металлических систем при гидрировании, что заслуживает пристального внимания и продолжения экспериментальных исследований. Для более глубоких выводов по степени влияния компонент легирования палладия на показатели жесткости мембранных сплавов авторы планируют проведение измерений показателей жесткости сплавов с идентичной и различной концентрацией элементов легирования.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам лаборатории химии энергоемких и каталитически активных веществ Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова за помощь в проведении гидрирования металлических систем, а также Светогорову Р.Д. и руководству НИЦ «Курчатовский институт» за высокоточные данные рентгеновской дифракции.

Литература

1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. Сплавы палладия для водородной энергетики. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2006. Т. L. № 4. С. 36-40.
2. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. М.: Мир. 1981. Т. 1. 475 с.
3. Grashoff G.J., Pilkington C.E. and Corti C.W. The Purification of Hydrogen // Platinum Metals Rev. 1983. V. 27. No. 4. P. 157-169.
4. Благородные металлы. Справ. Изд. Под ред. Савицкого. М.: Металлургия. 1984. 592 с.
5. Парунов В.А., Юрковец П.В., Лебедеко И.Ю. Технологические особенности изготовления литых каркасов металлокерамических зубных протезов из отечественных сплавов благородных и неблагородных металлов. Стоматология. 2016. Т. 95. № 4. С. 71-75. doi.org/10.17116/stomat201695471-75
6. Рытвин Е.И., Лебедеко И.Ю., Тыкочинский Д.С., Васекин В.В. Палладий в стоматологии // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. Об-ва Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 4. С. 41-45.
7. Tereshchuk V.S. Hydrogen Generator Based on Reduced Solid Fuel. Russian Engineering Research. 2011. V. 31 No. 12. P. 1205–1212.
8. Похитонов Ю.А. Выделение платиноидов из отработавшего топлива АЭС и перспективы их использования // Атомная энергия. 2019. Т. 127. № 6. С. 332-339.
9. Polzin T., Schwenk D. Estimation of Uncertainty of Hardness Testing; PC file for the determination. Materialprüfung. 2002. V. 3. No. 44. P. 64-71.
10. Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., and Burkhanov G.S. Palladium–Lead Alloys for the Purification of Hydrogen-Containing Gas Mixtures and the Separation of Hydrogen from Them. Russian Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017. No. 1. P. 54–59.
11. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok / XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Crystal Research and Technologies. 2020. V. 55. P. 1900184. DOI: 10.1002/crat.201900184.
12. Светогоров Р.Д. “Dionis – Diffraction Open Integration Software”, свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
13. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // J. Applied Crystallography. 2010. V. 43. P. 1126-1128.
14. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория дифракции рентгеновских лучей. М.: МГУ.1978. 278 с.
15. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Рошан Н.Р., Бурханов Г.С., Горбунов С.В. Кинетика поглощения водорода из газовой фазы диффузионными фильтрами-мембранами системы Pd–Y // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 2. С. 172–178.

16. *Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D., Gorbunov S.V., Roshan N.R. and Burkhanov G.S.* Defect structure evolution in the process of relaxation of the Pd-Y-H system // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. 1697 012072 doi:10.1088/1742-6596/1697/1/012072
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2000. Т. 3: Кн. 2. 872 с.
18. *Акимова О.В., Каминская Т.П., Попов В.В., Горбунов С.В.* Морфология поверхности плотных мембранных фильтров на основе палладия с различными легирующими элементами // *Материалы конференции ЖИВУЧЕСТЬ И КОНСТРУКЦИОННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ – 2022.* С. 7-10.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ НА ТОЛЩИНУ И СВОЙСТВА ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ДВУХФАЗНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ МАРТЕНСИТНОГО И ПЕРЕХОДНОГО КЛАССОВ

*С.В. Скворцова¹, д.т.н., профессор, А.В. Шалин¹,
к.т.н., О.Н. Гвоздева¹, к.т.н., доцент, А.С. Степушин¹,
Г.В. Гуртовая^{1,2}, к.т.н., доцент, П.А. Смирнов¹*

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»,

Москва, 125993, Россия

² Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина», Москва, 105005, Россия

Аннотация. В работе исследовано влияние температуры термического оксидирования на кинетику взаимодействия титановых сплавов ВТ23 и ВТ22 с кислородом. Изучены закономерности формирования термооксидных барьерных покрытий и их свойства. Определена стойкость термооксидных покрытий к нагреву в вакууме. Установлено, что при одинаковых параметрах термического оксидирования процессы диффузии кислорода в сплаве ВТ22 в сравнении со сплавом ВТ23 происходит интенсивнее, но на меньшую глубину. Установлено, что в качестве барьерного покрытия против проникновения водорода может быть использовано термооксидное покрытие, сформированное при температуре выше 850°C.

Ключевые слова: титановый сплав, барьерное покрытие, термическое оксидирование, оксид, толщина, свойство, альфированный слой, микротвёрдость

Введение

Требования комплексу механических свойств титановых сплавов зависит от условий эксплуатации полуфабрикатов и изделий и определяется типом их структуры [1]. В частности, на уровень пластических и прочных характеристик большое влияние оказывает морфология и размер структурных составляющих. Нередко материал должен обладать сочетанием свойств, уровень которых обеспечивается разными типами структуры, тогда в полуфабрикатах или изделиях создают бимодальную структуру, в которой структурные составляющие одной фазы имеют разную морфологию [2]. Другой путь – это создание объёмной градиентной структуры, в

которой наблюдается плавный переход от одного типа структуры на поверхности к другому в центре [3]. В случае изделий, которые должны противостоять высокоэнергитическим динамическим нагрузкам существует потребность в создании по сечению полуфабрикатов линейной градиентной структуры, представляющая плавное изменение типа структуры от одной стороны полуфабриката до противоположной стороны [4].

Градиентные структуры в титановых сплавах могут быть сформированы с помощью термоводородной обработки, основанной на обратимом легировании водородом [5]. Собственные исследования неоднократно показывали и наглядно доказали эффективность применения термоводородной обработки для титановых сплавов при решении задач разного круга сложности [6-8]. Однако в случае линейного или одностороннего преобразования структуры в титановых сплавах с помощью обратимого легирования водородом встаёт задача обеспечения условий направленного ввода водорода. Для этого некоторые стороны полуфабриката требуют «защиты» от возможности проникновения водорода. Наиболее простым, доступным и экономически выгодным решением такой защиты является нанесение оксидных покрытий [9, 10].

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых авторами в данном направлении [11-14], на титановых сплавах VT23 и VT22. В работах [11, 12] определены достоинства, недостатки и закономерности формирования оксидных на титановом сплаве VT6. В работах [12-14] показан принцип их работы и определены допустимый диапазон барьерных свойств при одностороннем наводороживающем отжиге сплава VT6. Титановые сплавы VT23 и VT22, системы легирования Ti-Al-V-Mo-Cr-Fe, являются сложнолегированными высокопрочными сплавами мартенситного и переходного классов, соответственно [15, 16]. В отожжённом состоянии в сплавах VT23 и VT22 содержится около 30% и 50% β -фазы поэтому кинетика взаимодействия с кислородом может иметь отличия от взаимодействия со сплавом VT6.

Поэтому цель настоящих исследований заключалась в установлении закономерностей влияния температуры нагрева в воздушной атмосфере на толщину формирующихся терооксидных покрытий на сплавах VT23 и VT22 и их стойкость после нагрева в вакууме.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на горячекатаных плитах толщиной 15 мм из двухфазных ($\alpha+\beta$)- титановых сплавов ВТ23 и ВТ22 мартенситного и переходного классов, соответственно. Химический состав плит представлен в таблице 1 и соответствует требованиям государственного стандарта ГОСТ 19807-91. Для исследований вырезались образцы размером 15×15×15 мм.

Таблица 1. Химический состав двухфазного титанового сплава ВТ6.

Сплав	Легирующие элементы, (% масс.)*					Примеси, не более (% масс.)				
	Al	V	Mo	Cr	Fe	Zr	C	O	N	H
ВТ23	5,3	4,6	2,3	1,0	0,6	0,15	0,04	0,09	0,03	0,001
ВТ22	5,2	4,5	4,5	–	1,2	0,01	0,05	0,09	0,04	0,001

* – остальное титан

Формирование термооксидного барьерного покрытия проводили в высокотемпературной печи с воздушной атмосферой СНОЛ-2.2,5.1,8/10-ИЗ.

Рентгеноструктурный анализ для определения фазового состава покрытия проводили на рентгеновском дифрактометре Дрон-7. Съёмку проводили в фильтрованном CuK -излучении со скоростью 2 град./мин, при анодном ток 20 мА и ускоряющем напряжении 40 кВ. Обработку дифракционной картины осуществляли с помощью программного комплекса DataCol.

Для определения толщины покрытия применяли метод измерения микротвёрдости по шкале Виккерса на «косых» шлифах. Измерения проводили с помощью твердомера Micromet 5101 (рис. 1 а). «Косые» шлифы изготавливались на специальной установке, которая имеет скос под углом 3° (рис. 1 б). На каждом образце вдоль длиной стороны шлифа (l), в направлении от края с покрытием ставились по 70 отпечатков с шагом 100 мкм под нагрузкой 50 гр (рис. 1 в). Обработку результатов проводили в программном комплексе для измерения микротвёрдости MicroHardness. Определение глубины, на которой осуществлялось измерение твердости, рассчитывалось по соотношению.

$$h = l \cdot \sin \cdot \alpha, [\text{мкм}]$$

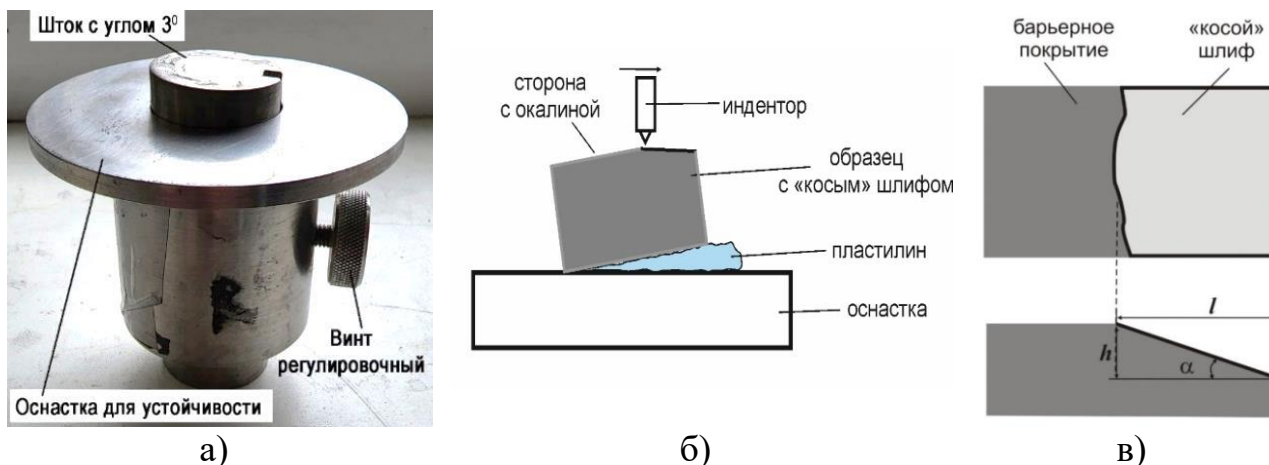


Рисунок 1. Оснастка (а), принцип закрепления (б) и измерения (в) толщины покрытия по методу «косого» шлифа

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе работы на образцах на сплавах ВТ23 и ВТ22 путём изотермического окисления в воздушной атмосфере было сформировано термооксидное барьерное покрытие. Для этого нагрев проводили в интервале температур от 800°C до 900°C в течение 4 часов и охлаждали на воздухе. Выбор температур окисления основывался на собственных ранее проведённых на сплаве ВТ6 исследованиях с учётом более низкой жаростойкости исследуемых сплавов [12]. За толщину покрытия принимали глубину, на которой при измерении микротвёрдости заканчивается её изменение и она становилась соизмеримой с микротвёрдостью сплавов в отожжённом состоянии: 350 ед. $HV_{0,05}$ для ВТ23 и 340 ед. $HV_{0,05}$ для ВТ22.

Анализ образцов из сплавов ВТ23 и ВТ22 после термического окисления показал, что при всех температурах обработки на их поверхности формируется сплошное термооксидное покрытие, состоящее из окалины и альфированного слоя. Окалина состоит из верхнего хрупкого твёрдого слоя с малой прочностью сцепления с поверхностью образцов и бездефектного внутреннего оксидного слоя, прочно сцеплённого с поверхностью образцов (рис. 2). Альфированный слой представляет собой диффузионную зону насыщенную кислородом. Следует отметить, что в сплаве ВТ23, по сравнению со сплавом ВТ22, насыщение поверхности образцов кислородом происходит более плавно и на большую глубину (рис. 3). Однако с повышением температуры окисления с 800°C до 900°C протяжённость диффузионной зоны для обоих сплавов увеличивается в 1,2 раза (табл. 2)

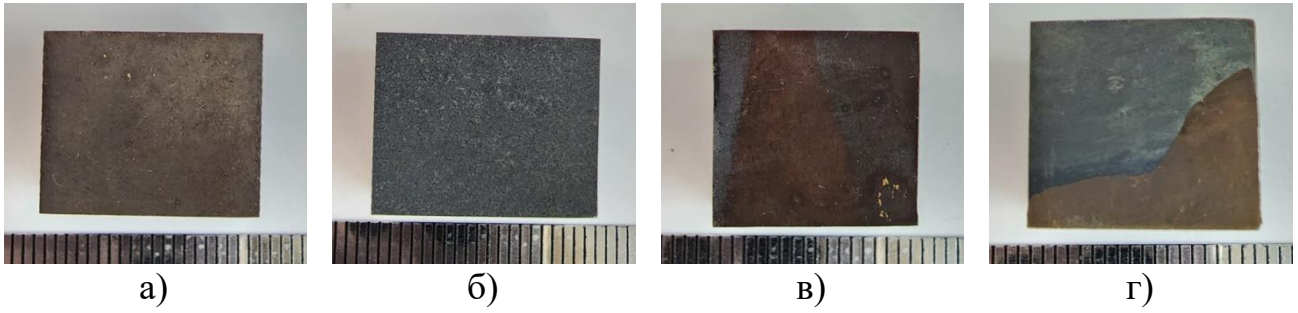


Рисунок 2. Внешний вид образцов из сплава ВТ23 (а, б) и ВТ22 (в, г) с термооксидным барьерным покрытием, сформированным после окисления при температуре 800°C (а, в) и 900°C (б, г) в течение 4 часов

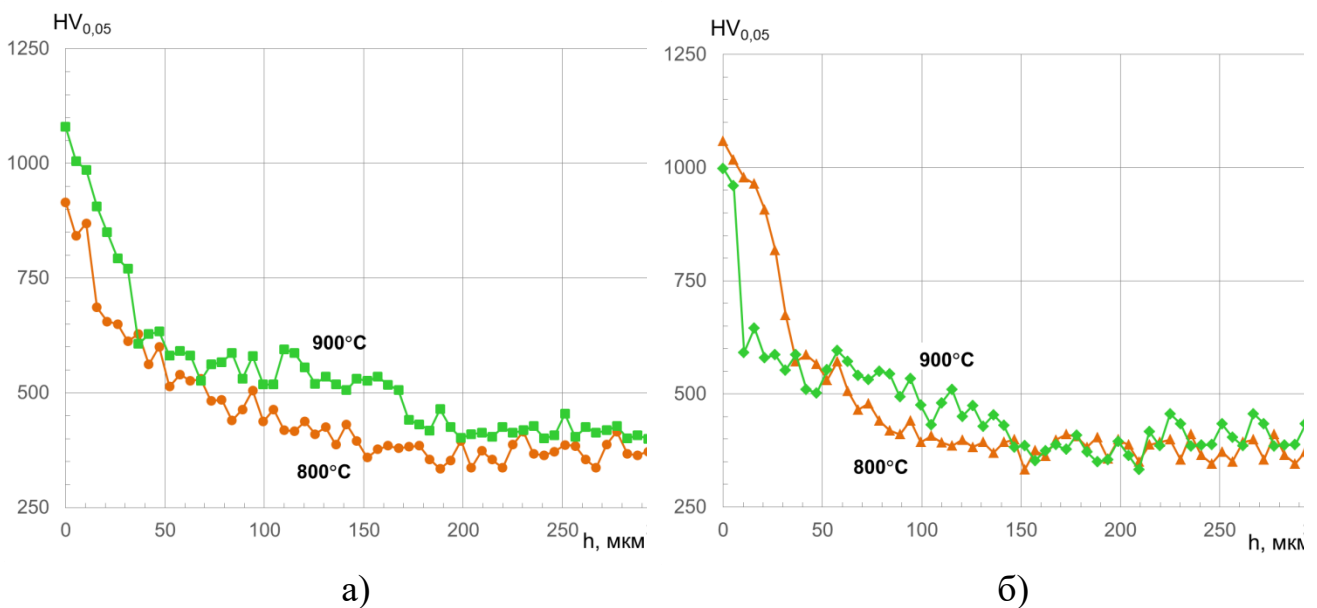


Рисунок 3. Распределение микротвёрдости по глубине образцов из сплавов ВТ23 (а) и ВТ22 (б) с термооксидным покрытием

Таблица 2. Толщина термооксидного покрытия на образцах из сплавов ВТ23и ВТ22 после термического окисления

Сплав	Режим термического окисления	Толщина покрытия мкм	Фазовый состав
ВТ23	800°C, 4 ч	170	рутил и анатаз (мало)
	850°C, 4 ч	185	рутил и анатаз
	900°C, 4 ч	210	рутил и анатаз
ВТ22	800°C, 4 ч	130	рутил и анатаз (мало)
	850°C, 4 ч	130	рутил и анатаз (мало)
	900°C, 4 ч	150	рутил и анатаз

Наличие текстуры в исследуемых образцах затрудняет проведение точного количественного рентгеноструктурного анализа, но из полученных данных видно, что фазовый состав термооксидного покрытия на обоих сплавах представлен диоксидом титана TiO_2 в модификациях рутил и анатаз (рис. 4). Следует отметить, так как при съёмке глубина ионизированного рентгеновскими лучами слоя больше толщины сформированного покрытия, то на дифрактограммах присутствуют рефлексы, соответствующие α -фазе титановых сплавов.

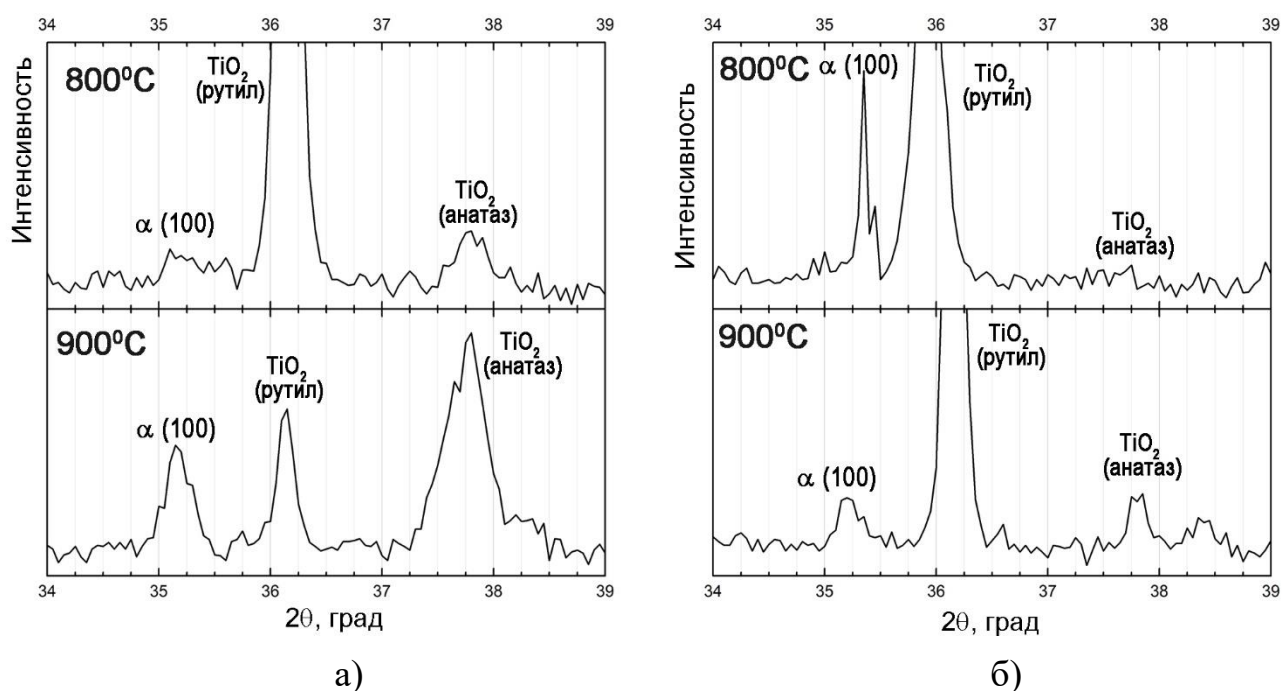


Рисунок 4. Участки дифрактограмм сплавов VT23 (а) и VT22 (б) с термооксидным покрытием сформированным при 900°C и 800°C

Технология создания градиентной структуры базируется на проведении термоводородной обработки с однонаправленным наводороживающим отжигом. Для этого образцы вакуумируют, нагревают до заданной температуры и проводят изотермическую выдержку для приведения системы в равновесие. Поэтому, длительное воздействие температуры в вакууме на ранее сформированное термооксидное покрытие может приводить к его растрескиванию и разрушению, что снизит барьерные свойства покрытия по отношению к водороду. Поэтому на следующем этапе работы была проведена оценка стойкости сформированных оксидных барьерных покрытий к нагреву в вакууме. Вакуумный отжиг проводили при температуре 800°C в течение 1 часа. Такой режим

вакуумного отжига согласуется с температурой нагрева и временем пребывания образца в вакуумной системе при наводороживающем отжиге. Критериями оценки стойкости покрытий являлись их целостность, фазовый состав и толщина.

Проведённые исследования показали, что при нагреве образцов из сплавов ВТ23 и ВТ22 в вакууме наблюдается частичное нарушение целостности термооксидного покрытия с изменением фазового состава, сформированного при 800°C и 850°C в течение 4 часов. На поверхности этих образцов обнаруживаются области металлического цвета свободные от покрытия (рис. 5 а, в). На дифрактограммах наблюдается изменение интегральной интенсивности рефлексов, отвечающих полиморфным модификациям диоксида титана (табл. 3). Полностью сохраняет целостность, сплошность и фазовый состав только покрытие, сформированное при температуре 900°C. Следов отслоения и дефектов в виде трещин и пор не обнаружено, что косвенно свидетельствует о его хорошей адгезионной и когезионной прочности покрытия (рис. 5 б, г)

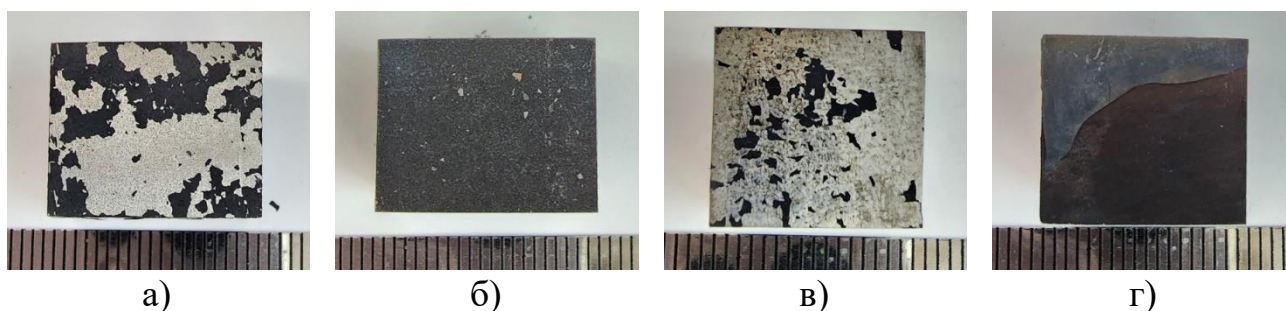


Рисунок 5. Внешний вид образцов из сплава ВТ23 (а, б) и ВТ22 (в, г) с термооксидным барьерным покрытием после нагрева в вакууме, сформированным после окисления при температуре 800°C (а, в) и 900°C (б, г) в течение 4 часов

Таблица 3. Толщина термооксидного покрытия на образцах из сплавов ВТ23 и ВТ22 после окисления и вакуумного отжига

Сплав	Режим термического окисления	Вакуумный отжиг	Толщина покрытия, мкм	Фазовый состав
ВТ23	800°C, 4 часа	800°C, 1 час	215	анатаз
	850°C, 4 часа		235	рутил и анатаз
	900°C, 4 часа		280	рутил и анатаз
ВТ22	800°C, 4 часа	800°C, 1 час	180	рутил
	850°C, 4 часа		180	рутил
	900°C, 4 часа		210	рутил и анатаз

Графики распределения микротвердости по глубине образцов показывают, что в процессе вакуумного отжига происходит увеличение протяжённости диффузионной зоны с сохранением общего характера распределения для каждого сплава (рис. 6). Так наиболее значительное увеличение протяжённости газонасыщенного слоя, от 210 до 280 мкм для сплава ВТ23 и от 150 мкм до 210 мкм для сплава ВТ22, наблюдается на образцах предварительно окисленных при 900°С (табл. 3). Это связано с тем, что из-за сохранением окалины сплошности и целостности в процессе нагрева в вакууме большая часть кислорода из неё диффундирует вглубь металла.

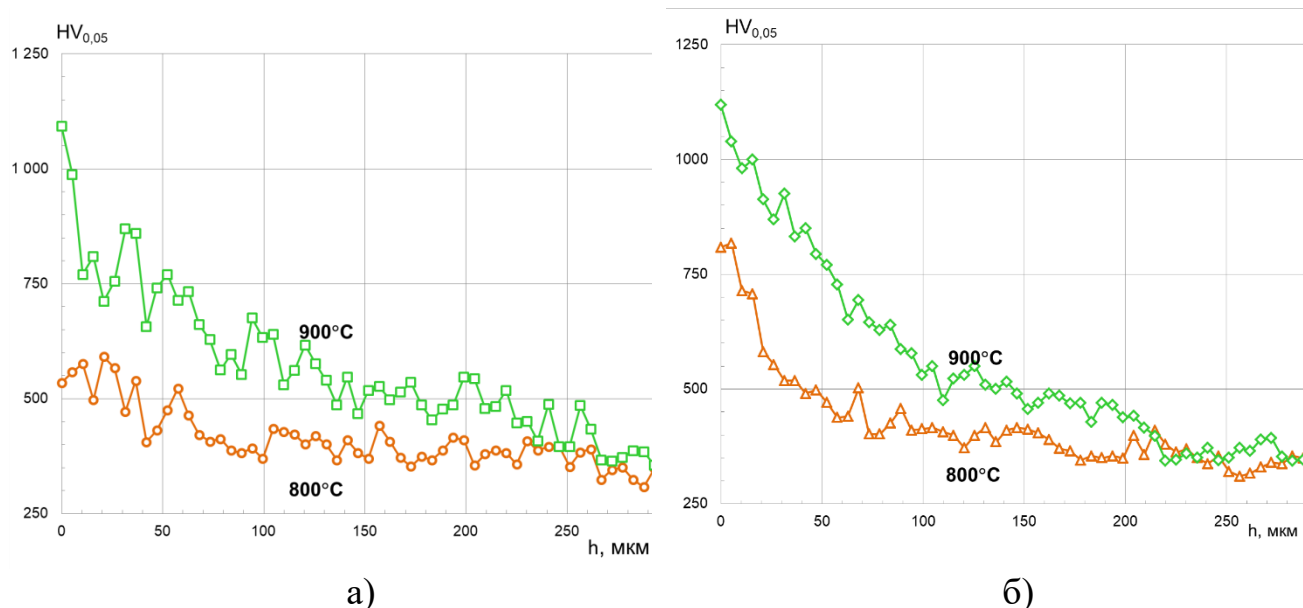


Рисунок 6. Распределение микротвёрдости по глубине образцов из сплавов ВТ23 (а) и ВТ22 (б) с термооксидным покрытием после нагрева в вакууме

Закключение

Показано, что, варьируя температурой термического оксидирования в печах с воздушной атмосферой можно сформировать на образцах из сплавов ВТ23 и ВТ22 сплошное термооксидное покрытие разной толщины.

Установлено, что диффузия кислорода в сплаве ВТ22 протекает интенсивнее, но на меньшую глубину, чем в сплаве ВТ23. Так при одинаковой температуре окисления толщина альфированного слоя на образцах из сплава ВТ22 в 1,4 раза меньше чем на сплаве ВТ23.

Установлено, что высокую стойкость к нагреву в вакууме на обоих исследуемых сплавах показало только термооксидное покрытие, сформированное при температуре 900°С.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что термооксидное покрытие, сформированное при температуре 900°С в течение 4 часов может быть применено в качестве барьерного покрытия против проникновения водорода.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-79-10264, <https://rscf.ru/project/22-79-10264/>.

Исследование проведено с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Литература

1. Egorova Y.B., Skvortsova S.V., Chibisova E.V., Davydenko L.V. Increasing the Stability of Mechanical Properties of Semifinished Products from Ti–6Al–4V Alloys by Correcting the Alloying Range and Annealing Modes // *Metallurgist*, Том 65, № 7-8, с. 872 – 885, 2021, (Q2)
2. Скотникова М.А., Ланина А.А. Особенности строения материала лопаток паровых турбин из титанового ($\alpha+\beta$) сплава ВТ6 с бимодальной структурой // *Металлообработка*. 2009. № 4 (52). С. 53-54.
3. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М., Мамонтова Н.А. Создание градиентной структуры в титановом сплаве термоводородной обработкой // *Технология легких сплавов*. 2011. №, с. 37-41.
4. Купрюнин Д.Г., Гавзе А.Л., Чусов С.Ю., Использование титановых сплавов для конструкционных и броневых деталей изделий автобронетанковой военной техники и средств индивидуальной бронезащиты (СИБ) // *Вопросы оборонной техники*. Сер. 16: Технические средства противодействия терроризму. 2018. № 7-8. С. 114-122.
5. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2007. №3. с. 10-26
6. Mamonov A.M., Agarkova E.O., Neiman A.P., Slezov S.S., Lidzhiev A. Effect of Hydrogen on the Structure, the Hot Plastic Deformation Resistance, and the Crystallographic Texture of a Titanium Alloy with a High Aluminum Content // *Russian Metallurgy (Metally)*, №4, с 392-399, 2021 (Q3)
7. Skvortsova S.V., Zaynetdinova G.T., Afonina M.B., Anackaya A.Ya. Formation of a composite structure in Ti-Cr alloys using reversible hydrogen alloying // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Том 1100, с. 12039 – 12039, 2021, (Q4)
8. Mamonov A.M., Safaryan A.I., Agarkova E.O., Zhilyakova M.A. Analysis of the possibilities of transformation of lamellar structures of titanium and zirconium alloys by methods of thermohydrogen treatment *Metal Science and Heat Treatment*. 2018. Т. 60. № 1-2. с. 80-88.
9. Бабенко Е.П., Долженкова Е.В., Шаповалова О.М., Насыщение поверхности крупногабаритных штамповок сплава ВТ23 примесями внедрения // *Вестник двигателестроения*. 2013. № 1. С. 104-108
10. Лазарев Э.М., Корнилова З.И., Федорчук Н.М. Окисление титановых сплавов. М: Наука. 1985. 140 с.
11. Gvozdeva O.N., Stepushin A.S., Shalin A.V. Oxide films resistance to hydrogen penetration in VT6 titanium alloy // *IOP Conf. Series Materials Science and Engin.* 2020.V. 889, I.1, article № 012005, P. 1–7.
12. Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Шалин А.В., Степушин А.С. Создание «линейной» градиентной структуры в титановом сплаве ВТ6 // *Titan*. 2019. №3. с. 25–30.

13. Gvozdeva O.N., Stepushin A.S., Shalin A.V., Zaynetdinova G.T. Formation of a unidirectional gradient structure in titanium alloy using reversible hydrogen alloying // *Non-ferrous Metals*. 2021. С. 34–40. DOI: 10.17580/nfm.2021.01.05 2021
14. Скворцова С.В., Шалин А.В., Гвоздева О.Н., Степунин А.С. Исследование стойкости пластин из сплава ВТ6 с линейно изменяющейся градиентной структурой к направленному высокоскоростному воздействию // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. № 5. С. 26–32. [Skvortsova S.V., Shalin A.V., Gvozdeva O.N., Stepushin A.S. Resistance of VT6 alloy plates with a linearly changing gradient structure to a directional high-speed action // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. V. 2022. No 10. P. 1221–1226].
15. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития // *Технология машиностроения*. 2014. №1. С. 5-10.
16. Моисеев В.Н. Высокопрочные титановые сплавы в самолётостроении // *Технология легких сплавов*. 2002. №4. С. 77-80

СЕКЦИЯ 2

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

Ромашков Е.В., Крылова С.Е.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Введение

Повышение работоспособности тяжело нагруженного металлургического инструмента является актуальной производственной и научно-исследовательской проблемой. Основным параметром, которым определяется качество штампового инструмента, представляет собой его стойкость, зависящая от материала и режима термической обработки.

Известно, что одним из производительных методов получения сложных тонкостенных деталей из алюминиевых сплавов является способ литья под давлением (ЛПД). На основании требований международных стандартов элементы пресс-форм машин литья под давлением должны выдерживать 25-30 тыс. запрессовок без потери механических свойств и эксплуатационной стойкости. Основным параметром, определяющим надежную эксплуатацию металлургического оборудования, в том числе матриц и пуансонов машин ЛПД, является работоспособность в условиях циклического нагружения и теплового воздействия, которая напрямую зависит от химического состава материала и способа термического упрочнения.

Имеющийся опыт промышленной эксплуатации машин ЛПД выявил основные требования, которым должны соответствовать стали для элементов пресс-форм: закаливаемость в интервале от 56 HRC до 58 HRC при поверхностной прочности в пределах от 800 МПа до 900 МПа, при соответствующей прокаливаемости не ниже 52 HRC на глубине от 80 мм до 100 мм, а также износоустойчивость в условиях статического и циклического нагружения, технологичность на этапе термического упрочнения, сохранение постоянства размеров при эксплуатации.

В настоящее время, элементы пресс-форм, матрицы, пуансоны, штампы изготавливают как коваными, так и литыми, используя в основном среднеуглеродистые стали инструментального класса, типа 4X5МФС, 5ХНМ, 5ХГМ. Однако, указанные материалы обладают

пониженной теплостойкостью, вследствие чего температурные интервалы эксплуатации ограничиваются от 300 °С до 350 °С. Применение новых марок легированных сталей, а также разработка и усовершенствование режимов их термического упрочнения обеспечивают комплексный подход к решению задачи повышения свойств и работоспособности подобного рода изделий.

Целью работы является оптимизация параметров технологического процесса термической обработки штамповой стали 70ХЗГ2ФТР, обеспечения заданного уровня служебных характеристик штампового инструмента в сложных условиях нагружения и теплового воздействия.[1]

Результаты исследований и их обсуждение

Ранее в работах автора проанализированы и выбраны режимы предварительной термической обработки, таких как отжиг и закалка. Результаты проведенных исследований позволили рекомендовать следующий режим предварительной термической обработки для пуансона машины литья под давлением из стали 70ХЗГ2ФТР(м): отжиг II рода при температуре 950 °С, выдержка 2,5 часа, охлаждение с печью; закалка с 1000 °С, выдержка 2 часа, охлаждение в масле [2].

Особое внимание в работе уделено определению особенностей фазовых превращений и выявлению механизма дисперсионного упрочнения при отпуске. Характер разупрочнения исследуемых сталей при отпуске отражен зависимостями изменения твердости от температуры отпуска (рисунок 1).

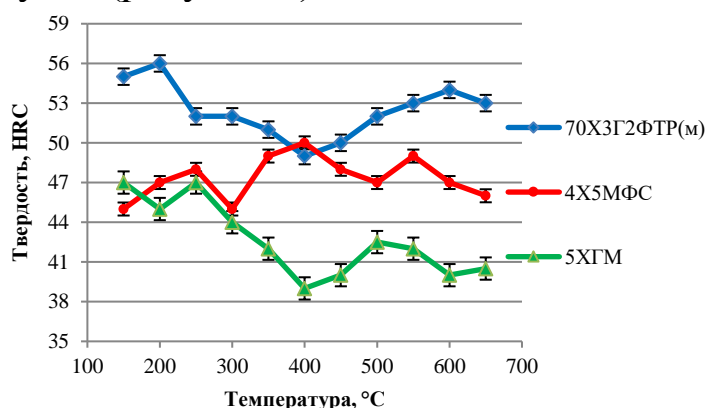


Рисунок 1. Характер изменения твердости исследуемых сталей при отпуске

Зависимость, представленная на рисунке 1, наглядно иллюстрирует, что при температурах отпуска от 150°С до 400°С твердость стали

70X3Г2ФТР(м) мало изменяется по сравнению с исходным закаленным состоянием (48-56 HRC). При повышении температуры отпуска от 450°C наблюдается увеличение значений твердости до уровня 50-55 HRC, с достижением вторичного максимума в интервале температур от 550°C до 600°C, что свидетельствует о развитии процесса дисперсионного упрочнения, за счет дополнительного карбидообразования в указанной области температур [3].

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям в структуре стали 70X3Г2ФТР(м) на этапе высокотемпературного отпуска происходит распад мартенсита и насыщение карбидной фазы хромом в процессе перлитного превращения. Оптимальными параметрами отпуска являются: температура нагрева 600 °С и время выдержки 3 часа, так как их дальнейшее увеличение влечет за собой коагуляцию карбидных частиц и стабилизирует процесс их выделения. Микроструктура стали 70X3Г2ФТР(м) после отпуска идентифицируется, как дисперсная феррито-цементитная матрица с карбидным упрочнением (рисунок 2).

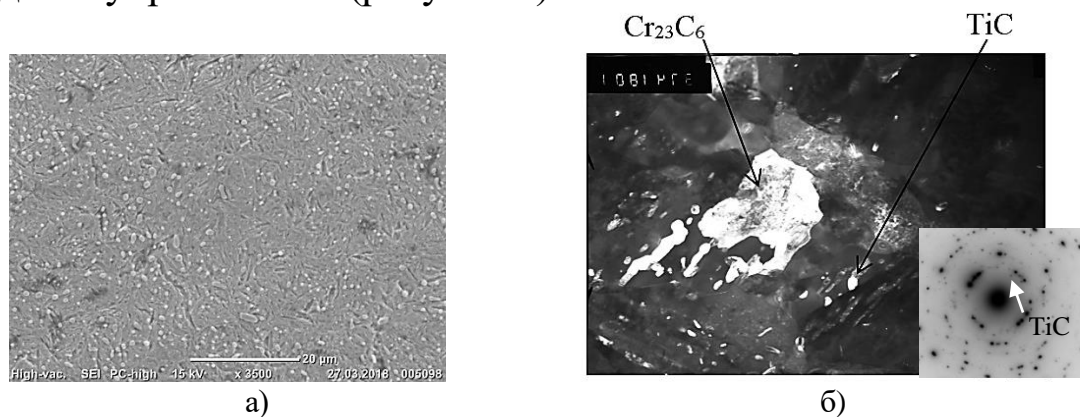


Рисунок 2 – Распределение карбидных включений в стали 70X3Г2ФТР(м) после отпуска 600 °С, выдержкой 3 часа, а) – РЭМ $\times 3500$, б) – ПЭМ $\times 37000$

В стали 4X5МФС после закалки с высоким отпуском наблюдается четкое разделение фрагментов структуры на мартенситную область и феррито-цементитную смесь, разделенных карбидной сеткой. Следует предположить, что данная карбидная неоднородность после термической обработки является причиной разрушения при эксплуатации готового изделия в виде пуансона [4].

Испытания проводили при повышенных температурах, приближенных к условиям эксплуатации пуансона машины ЛПД. Анализ диаграмм ударного нагружения проводили с разложением

работ, затрачиваемых на зарождение и распространение трещин (рисунок 6).

Видно, что у сталей 5ХГМ и 70ХЗГ2ФТР(м), значения нагрузки увеличиваются, и, при достижении характерного максимума, резко снижаются. Это указывает на то, что образование трещины осуществляется по вязкому механизму и сопровождается наличием определенной доли пластической деформации, дальнейшее развитие трещины происходит в условиях преобладающего вязко-хрупкого состояния [5]. Несмотря на пониженное содержание углерода в стали 4Х5МФС, работа на зарождение трещины в ней не велика, что объясняется зернограничным характером выделения карбидных включений при отпуске (таблица 1).

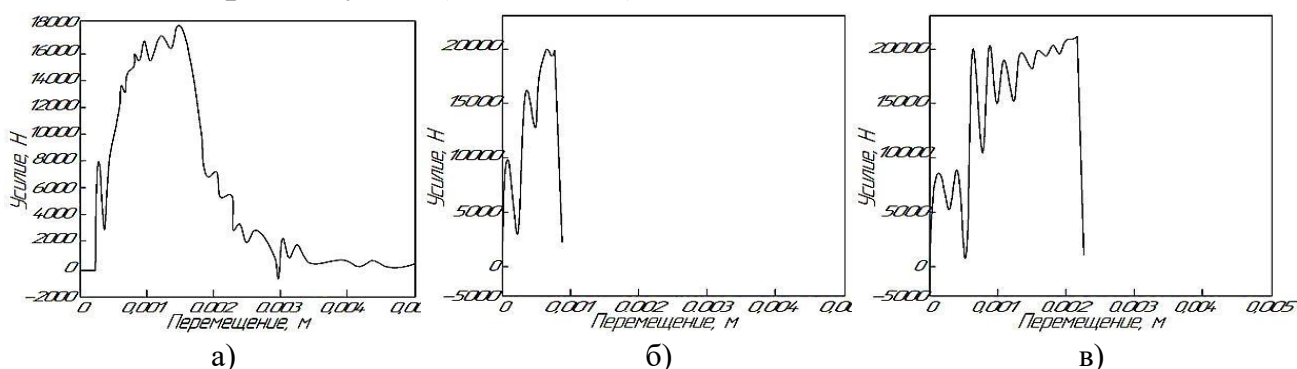


Рисунок 3 – Диаграммы нагружения образцов при испытании на ударную вязкость при температуре от 350 °С до 400 °С: а) 4Х5МФС, б) 5ХГМ, в) 70ХЗГ2ФТР(м)

Таблица 1. Сравнение характеристик ударной вязкости исследуемых сталей

Марка стали	Работа на зарождение трещины А, Дж	Работа на распростр. трещины А, Дж	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²	Тип излома
5ХГМ	8,93	16,201	340	Вязко-хрупкий; доля вязкой составляющей - 60 %, хрупкой - 40 %
4Х5МФС	12,06	12,92	610	Преимущественно вязкий излом; доля вязкой составляющей более 80 %
70ХЗГ2ФТР(м)	28,58	12,92	570	Вязко-хрупкий; доля, вязкой составляющей - 40 %, хрупкой - 60 %

В целях исследования поведения сталей в условиях нагружения проводились испытания на циклическую и статическую трещиностойкость сталей 4Х5МФС и 70Х3Г2ФТР(м).

Экспериментально полученные значения статической трещиностойкости K_{Ic} для стали 70Х3Г2ФТР(м) варьируются в пределах от $22,1 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ до $34,2 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ в зависимости от режимов отпуска. Наблюдаемое различие в уровне K_{Ic} изученных сталей хорошо согласуется со значениями максимальной разрушающей нагрузки P при испытаниях на статическую трещиностойкость: для стали 70Х3Г2ФТР(м) значения разрушающей нагрузки P находятся на уровне от 2,35 кН до 3,36 кН. Установлено, что степень разброса результатов определения параметра K_{Ic} варьируется от $0,2 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ до $2,7 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$. Причем минимальный разброс значений K_{Ic} изученных сталей наблюдался после отпуска в интервале температур от 550°C до 600°C в течении 3 часов [6].

Различное поведение стали при циклических нагрузках объясняется ее высокой чувствительностью к локальным концентраторам напряжений. С этой точки зрения такие факторы как размер, форма и распределение карбидов оказывает большое влияние на циклическую и статическую трещиностойкость материала. С повышением температуры отпуска выше 550°C пленочные и тонкопластичные карбиды сменяются обособленными частицами сферического типа, меняется тип дислокационной структуры, что вызывает увеличение пластичности матрицы и способствует росту значений K_{Ic} .

На основе изучения изломов, представленных на рисунке 4, установлено, что распространение трещины в зоне статического разрушения образцов стали 70Х3Г2ФТР(м) происходит как по транскристаллитному, так и по интеркристаллитному типу. Смешанный тип строения поверхности разрушения в данном случае реализуется в результате резкого повышения скорости спонтанного распространения статической трещины [7]. На фрактограммах отчетливо видны фасетки скола и вторичные трещины.

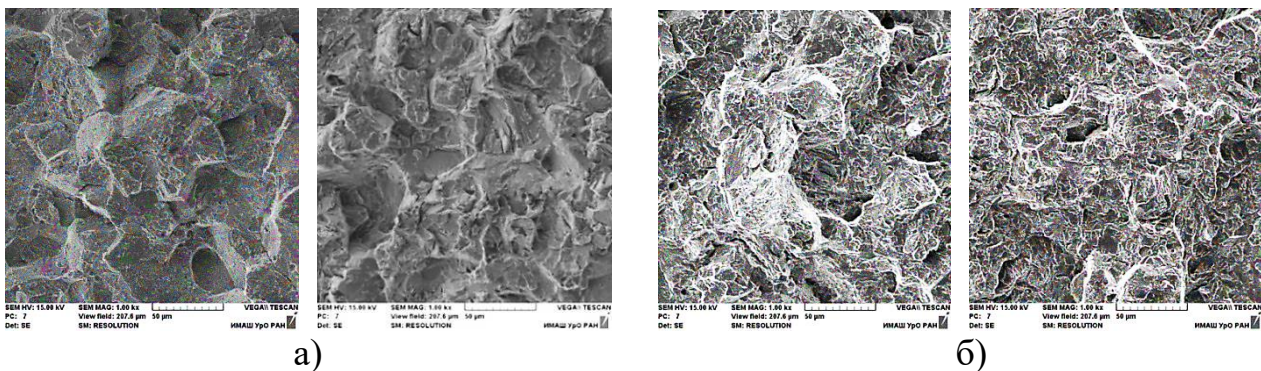


Рисунок 4. Строение поверхности изломов образцов 70X3Г2ФТР(м) в зоне статического роста трещины после отпуска 600°C, выдержкой:
а) 3 часа; б) 7 часов

Таким образом, образование карбидных фаз на основе легированного цементита при температуре от 550 °С до 600 °С и снижение плотности дислокаций, повышают пластичность матрицы, а альтернативой разрушения по механизму квазискола и интеркристаллитного скола, наблюдаемого в изломах стали 70X3Г2ФТР(м) при пониженных температурах отпуска, становится смешанное разрушение образцов данной стали после отпуска при 600 °С, в котором частицы карбидной фазы инициируют распространение трещины при статическом нагружении по вязкому механизму [8].

Как известно, разгаростойкость определяется сопротивлением стали образованию поверхностных трещин при многократном нагреве и охлаждении с учетом определенной твердости материала. Получены сравнительные данные разгаростойкости для сталей 4X5МФС и 70X3Г2ФТР(м) в интервале температур от 350 °С до 450 °С (рисунок 5).

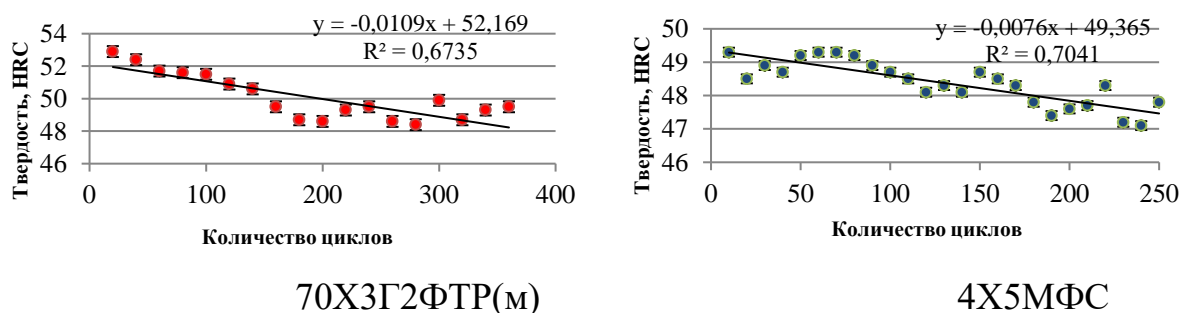
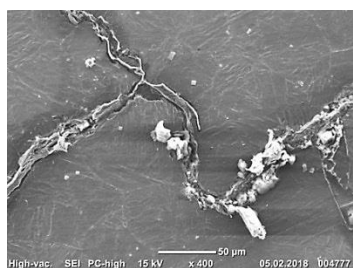


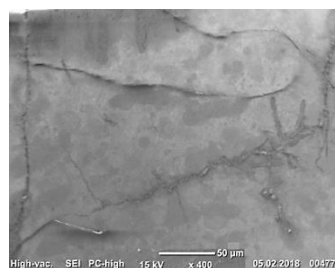
Рисунок 5. Графики зависимости твердости от количества циклов разгара

Так, в стали 4X5МФС при циклическом тепловом воздействии при 400 °С на стадии 250 циклов происходит образование усталостной поверхностной трещины (рисунок 6), твердость при этом составляет 47-49 HRC, в стали 70X3Г2ФТР(м) образуется сетка

разгара при температуре 450 °С после 350 циклов испытания при аналогичных значениях твердости, что согласуется с результатами испытаний на циклическую трещиностойкость данных сталей.



4X5MFC



70X3Г2ФТР(м)

Рисунок 6. Образование поверхностных трещин при испытании на разгаростойкость

Заключение

1. На основе выполненных исследований предложены к применению в качестве изнашиваемых элементов машины литья под давлением, микролегированная сталь 70X3Г2ФТР(м) и рациональная технология ее термического упрочнения: полный отжиг при 950°С, выдержка 2,5 часа, охлаждение с печью; закалка с 1000°С, выдержка 2 часа, охлаждение в масле; отпуск при 600°С, выдержка 3 часа, охлаждение на воздухе, что в совокупности обеспечило требуемые показатели конструкционной прочности материала ($\sigma_b=1830$ МПа, твердость 56 HRC, KCU = 570 кДж/м²) за счет формирования дисперсной феррито-цементитной смеси с равномерным карбидным упрочнением.

2. Выявлены закономерности структурных и фазовых превращений при поэтапной реализации процесса термической обработки. Показано, что за счет применения редкоземельных элементов селена, циркония и тантала в количестве от 0,001 % до 0,12 % сталь 70X3Г2ФТР(м) приобретает мелкодисперсную литую структуру и достаточную технологичность на стадии металлургического передела,ковки и последующего отжига, а ее поведение при высокотемпературном отпуске обусловлено сбалансированным сочетанием основных карбидообразующих элементов хрома и марганца, а также микролегирующего комплекса в составе V-Ti-B, обеспечивающего реализацию эффекта дисперсионного упрочнения сплава.

«Исследование проводилось за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00059, <https://rscf.ru/project/22-79-00059/>»

Литература

1. Ромашков Е.В. Влияние термического упрочнения на поведение микролегированной стали в условиях циклического нагружения и теплового изнашивания Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. - 2021. – 21 с.
2. Ромашков, Е.В. Особенности термической обработки новой стали для изготовления штампов горячего деформирования / С.Е. Крылова, Е.В. Ромашков // Черные металлы №1, - 2021. - С. 54-60.
3. Пат. 2535148 РФ. Инструментальная сталь для горячего деформирования / С. В. Каманцев, С. О. Соколов, С. Е. Крылова, В. И. Грызунов, Е. Ю. Приймак и др.; заявл. 09.01.2013 ; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 34
4. Мордасов Д. М., Зотов С. В. Термоциклическая обработка штампов для работы в условиях горячего деформирования из стали Х12МФ // Вестник Тамбовского государственного технического университета. — Тамбов, 2016. С. 481–490.
5. Гольдберг, И.Е. Возможности и направления развития современной литейной оснастки: Примеры и комментарии. - М: Мир, 2015. - 1 с.
6. E.V. Romashkov, S.E. Krylova, A.P. Fot, O.A. Romashkova «The Influence of Heat Treatment Conditions on Structuring of Steel for Production of Injection Molding», Materials today: Proceedings, Volume 11, Part 1. Pp.363-369. 2019.
7. Солнцев, Ю.П. Материаловедение / Ю.П. Солнцев, С.А. Воложанина, А.Ф. Иголкин. - М.: Academia, - 2016. - 288 с.
8. Земсков, И.В. Вертикальное непрерывное литье заготовок / И. В. Земсков, А. Н. Крутилин. – Мн.: БНТУ, 2015. – 204 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ В СПЛАВЕ AL-ZN-MG-NI-FE, ПОЛУЧЕННОГО СПОСОБОМ РСП

Гамин Ю.В.^{1*}, Нгуен С.З.¹, Кошмин А.Н.^{1,2}

*email: y.gamin@mail.ru

¹Кафедра Обработки металлов давлением, Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",
119049, Ленинский пр-т 4, Москва, Россия

²Сектор научной деятельности, Московский политехнический университет,
107023, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, Россия

Аннотация. Механические свойства сплава определяются рядом факторов, таких как размер зерна, морфология и плотность распределения упрочняющих частиц, тип субструктуры и др. В данной работе проведен анализ влияния температуры обработки на морфологию интерметаллидных частиц в сплаве Al-Zn-Mg-Ni-Fe, который получен способом радиально-сдвиговой прокатки (РСП). Заготовки деформировали при температурах 320 и 450 °С. Изучение размера, формы и плотности распределения частиц проводилось для образцов после деформации и после упрочняющей термообработки (закалка и старение). Сплав после обработки РСП представлен частицами фаз $MgZn_2$ и Al_9FeNi . Снижение температуры обработки приводит к дроблению и увеличению количества частиц (в основном кристаллы фазы $MgZn_2$). Обработка при 450 °С приводит к растворению цинка и магния в алюминиевой матрице, что приводит к твердорастворному упрочнению матрицы сплава. Полученные данные позволяют выбирать температурный режим деформации сплава в зависимости от требований к свойствам продукции, а также могут быть полезны для формирования требований к технологии.

Ключевые слова: Алюминий, Al-Zn-Mg-Ni-Fe, температура деформации, радиально-сдвиговая прокатка, морфология частиц.

Введение

Легированные алюминиевые сплавы являются незаменимым конструкционным материалом во многих отраслях промышленности. Благодаря высоким механическим свойствам, относительно низкой плотности, коррозионной стойкости они часто применяются в авиастроении, автомобильной, химической промышленности, ракетостроении и др. [1-3]. К получившим наибольшее распространение относятся высокопрочные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu серии 7xxx [4]. Альтернативой данным сплавам могут быть разработанные сплавы типа Никалин, где легирование медью

заменено на добавки железа и никеля. После гомогенизационного отжига они образованы алюминиевой матрицей и равномерным распределением компактных изолированных частиц фазы Al_9FeNi эвтектического происхождения [5-7]. Это обеспечивает достаточную технологическую пластичность в широком диапазоне температур.

Известно, что конечные механические свойства сплава определяются рядом факторов, таких как размер зерна, морфология и плотность распределения упрочняющих частиц, конкретный тип субструктуры или кристаллитной структуры и др. [8]. При этом, как было показано на примере сплава 7075 [9], морфология частиц вторичных фаз оказывает заметное влияние на упрочнение сплава и имеет выраженные зависимости от термо-деформационной обработки.

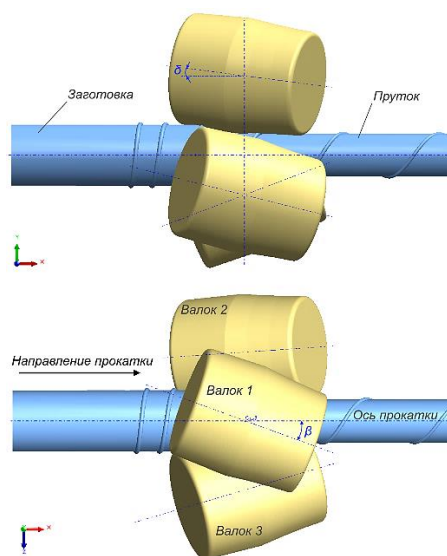
В данной работе рассмотрено влияние температуры обработки на морфологию частиц в сплаве Al-Zn-Mg-Ni-Fe, полученного способом радиально-сдвиговой прокатки (РСП).

Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования проводили на опытно-промышленном стане РСП (Рис. 1а). Стан имеет три валка, симметрично расположенных относительно оси прокатки. Каждый валок имеет ось вращения, которая развернута относительно оси прокатки на угол подачи β и угол раскатки δ (Рис. 1б). Минимальное расстояние от каждого валка до оси прокатки равно радиусу получаемого прутка.



(а)



(б)

Рис. 1. Опытно-промышленный стан РСП (а) и схема процесса РСП (б)

В качестве исходной заготовки использовали цилиндрический слиток из сплава Al-8,6Zn-1,6Mg-0,45Fe-0,45Ni (% масс.) диаметром 55 мм, который предварительно был гомогенизирован и отпрессован в горячем состоянии до диаметра 29 мм. После этого заготовки подвергали РСП до конечного диаметра 10 мм за 5 проходов со средним коэффициентом вытяжки в каждом проходе 1,6. Для анализа влияния температуры обработки на эволюцию морфологии частиц в сплаве прокатку проводили при двух температурах нагрева – 320 и 450°C.

После деформации часть полученных образцов была термообработана по режиму: закалка в воду 460°C, 1 ч; затем старение 150°C, 6 ч.

Исследование микроструктуры образцов после прокатки и искусственного старения проводилось с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM, TESCAN VEGA3). Предварительно образцы шлифовались на абразивной бумаге (SiC) и полировались с применением алмазной пасты абразивностью 1 мкм.

Анализ размера и формы частиц вторичных фаз проводили с помощью программы ImageJ (National Institute of Mental Health) [10] для изображений с размером поля 420x420 мкм при увеличении x500. Для оценки формы частиц фаз рассчитывали коэффициент формы C (округлость), который определяется уравнением:

$$C = \pi \cdot \left(\frac{A}{P^2} \right), \quad (1)$$

где A – площадь, мм²; P - периметр, мм.

Коэффициент формы со значением 1 указывает на идеальный круг. Когда значение приближается к 0, оно указывает на все более вытянутую форму.

Микротвердость образцов прутков после РСП и термообработанных образцов измеряли в поперечном сечении методом Виккерса (HV) на установке DUROLINE МН-6 (нагрузка 300 г, выдержка 30 с) с шагом 0,5 мм от поверхности к центру.

Результаты и их обсуждение

3.1. Анализ морфологии частиц после РСП

На рис. 2 показана микроструктура прутков из исследуемого сплава после РСП. Микроструктура сплава типа Никалин содержит

кристаллы вторых фаз Al_9FeNi (преимущественно крупные частицы размером более 1 мкм) и $MgZn_2$ (преимущественно мелкие частицы размером менее 1 мкм). Кристаллы фазы Al_9FeNi образуются при кристаллизации сплава, после чего их количество является неизменным в независимости от режимов термической или термомеханической обработки сплава. Количество кристаллов данной фазы определяется только содержанием железа и никеля в сплаве. Количество кристаллов фазы $MgZn_2$ определяется как концентрацией Zn и Mg, так и температурой обработки.

Можно видеть, что снижение температуры приводит к увеличению количества частиц, которые представлены в первую очередь кристаллами фазы $MgZn_2$. Увеличение количества данных кристаллов связано с естественным снижением концентрации цинка и магния при понижении температуры (Рис. 3а). Объемная доля частиц в центре меньше, чем вблизи поверхности, что указывает на более высокую температуру именно в центральной части заготовки.

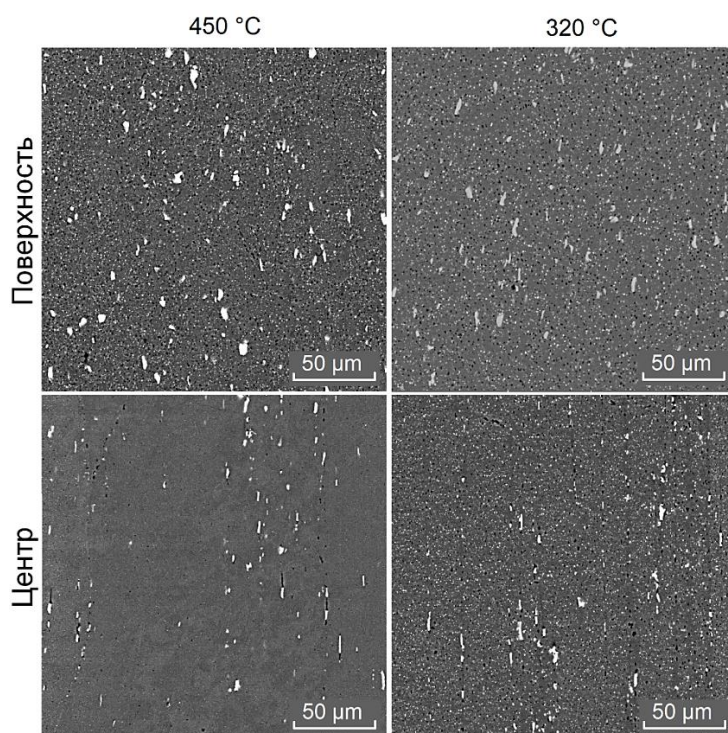


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) экспериментального сплава Al-8,6Zn-1,6Mg-0,45Fe-0,45Ni (% масс.) после РСП

Также следует отметить, что обработка при более низкой температуре приводит к более интенсивному измельчению частиц (рис. 3б). Частицы размером менее 1 мкм представлены, прежде всего, растворимыми кристаллами фазы $MgZn_2$. Можно видеть, что

увеличение температуры обработки приводит к уменьшению количества кристаллов данного типа, что связано с естественным повышением растворимости цинка и магния с повышением температуры. Особенно примечательным является минимальное количество частиц данного типа в центре заготовки (объемная доля составляет менее 0,5 %), обработанной при 450 °С (рис. 3в), что указывает на повышенную температуру в данной области и практически полное растворение частиц фазы $MgZn_2$ в алюминиевой матрице. Являясь вторичными выделениями, кристаллы данной фазы обладают относительно дисперсным строением и имеют морфологию, близкую к сферической (рис. 3г).

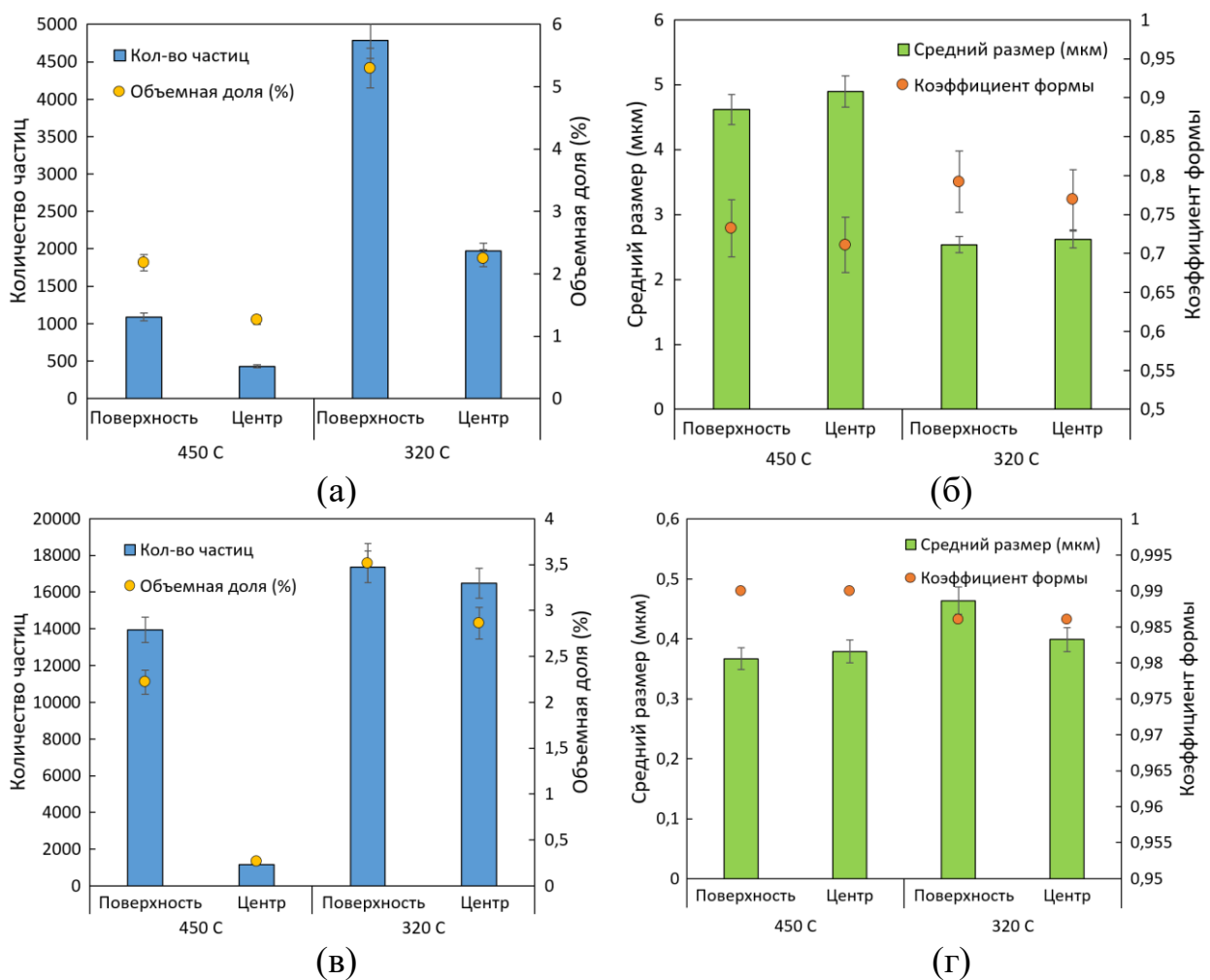


Рис. 3. Данные о морфологии частиц размером более 1 мкм (а, б) и менее 1 мкм (в, г)

Из рис. 4 можно видеть, что, несмотря на более высокую температуру обработки, твердость заготовки при 450 °С существенно выше (110 НВ), чем для заготовки при 450 °С (65 НВ), что связано в первую очередь с различием в составе алюминиевой матрицы. Как

отмечено выше, обработка при более высокой температуре приводит к растворению цинка и магния (Al), что обеспечивает высокое твердорастворное упрочнение матрицы и равномерное распределение твердости.

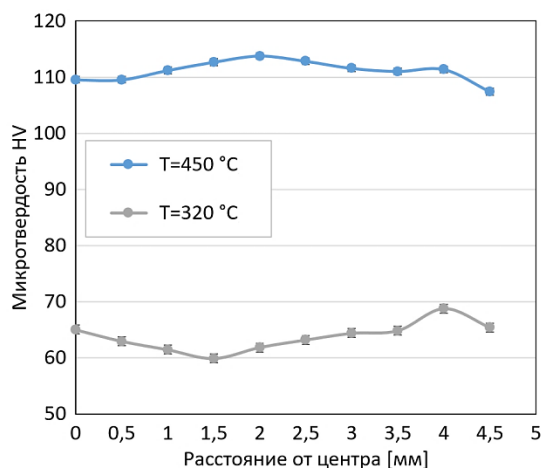


Рис. 4. Распределение микротвердости прутков по поперечному сечению после РСП

3.2. Анализ морфологии частиц после старения

На рис. 5 показана микроструктура прутков из исследуемого сплава после старения. После проведения высокотемпературного нагрева и закалки кристаллы фаз $MgZn_2$ полностью растворяются в алюминиевой матрице, и оставшиеся наблюдаемые кристаллы относятся к нерастворимой фазе Al_9FeNi . Можно видеть, что ее количество (с учетом допустимой ошибки измерения) действительно остается постоянным в независимости от режима обработки, при этом более низкая температура обработки способствует более интенсивному измельчению кристаллов данной фазы (рис. 3б и 6б).

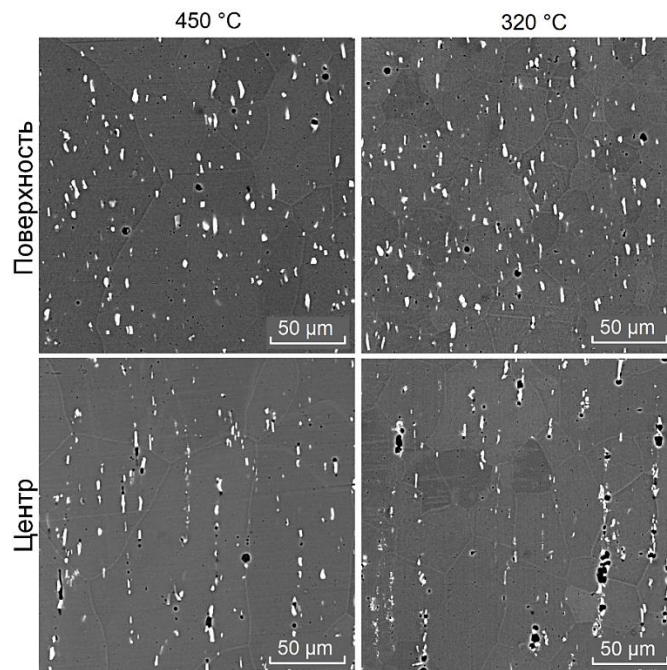


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) экспериментального сплава Al-8,6Zn-1,6Mg-0,45Fe-0,45Ni (% масс.) после старения

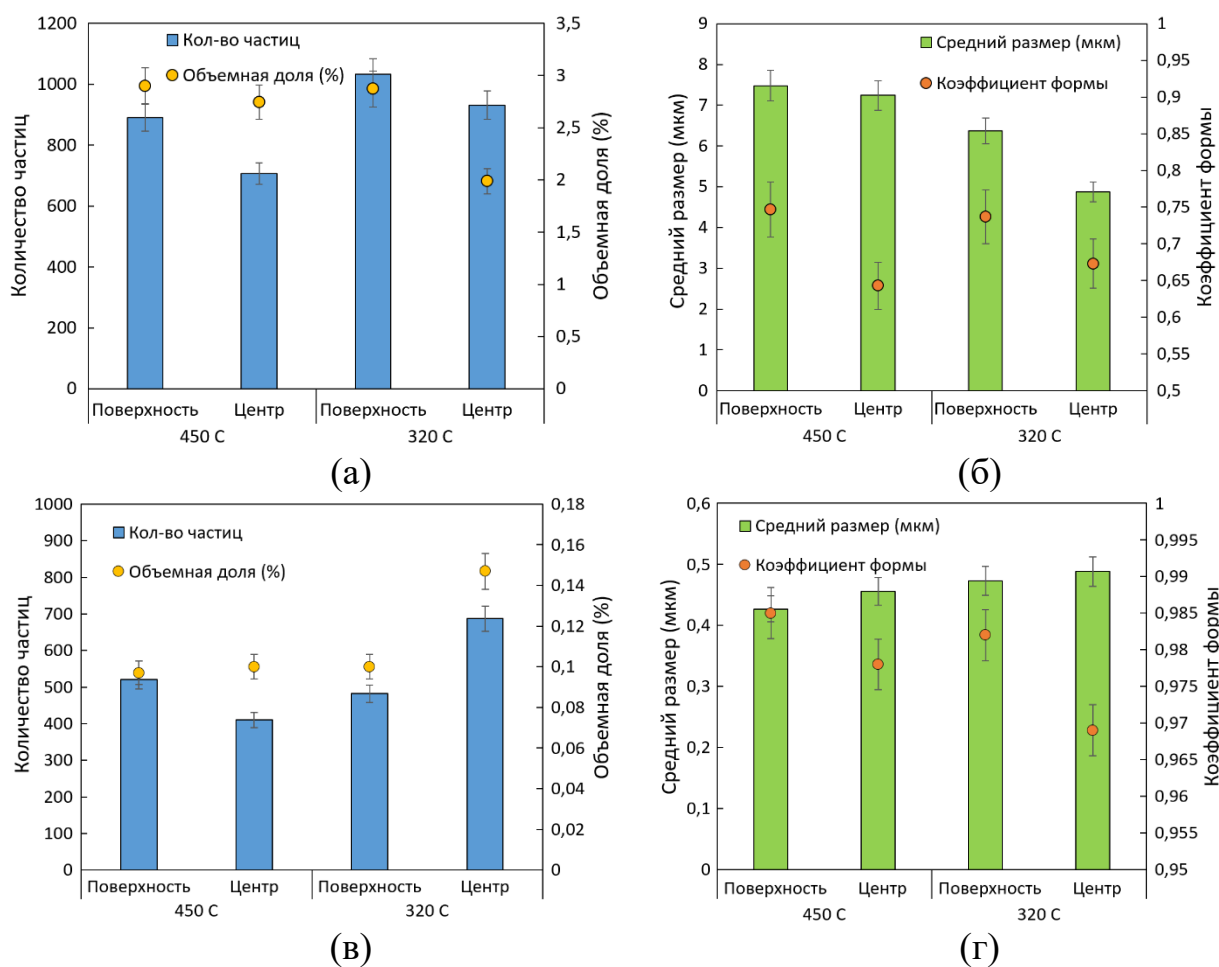


Рис. 6. Данные о морфологии частиц размером более 1 мкм (а, б) и менее 1 мкм (в, г) после старения

Также можно отметить, что для двух вариантов температур обработки форма частиц для поверхности имеет более округлую форму, чем в центре (Рис. 6б, г), что говорит о различном характере траекторий истечения металла в этих зонах.

После проведения операции закалки и старения твердость заготовок будет зависеть от целого ряда факторов, таких как морфология и плотность распределения упрочняющих наночастиц, а также конкретный тип субструктуры или кристаллитной структуры, сформировавшийся в процессе высокотемпературного нагрева под закалку. Из рис. 7 можно видеть, что в центральной части заготовки, полученная после закалки и старения микротвердость примерно одинаковая (165-167 HV) и определяется в первую очередь характером дисперсионной структуры. В средней части для низкотемпературной заготовки твердость остается на том же уровне, а ближе к поверхности заметно снижается до уровня 155 ± 4 HV. Для установления причин такого снижения требуется проведение дополнительных исследований тонкой и кристаллитной структуры полученной заготовки.

Для заготовки, деформированной при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, твердость на расстоянии $0,5R$ и у поверхности незначительно возрастает до 170 ± 3 HV.

В целом можно считать, что с точки зрения получения более высокого уровня упрочнения и равномерного распределения свойств, необходим нагрев сплава Al-Zn-Mg-Ni-Fe до температуры $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это также будет способствовать лучшей технологической пластичности при обработке, снижению усилий прокатки.

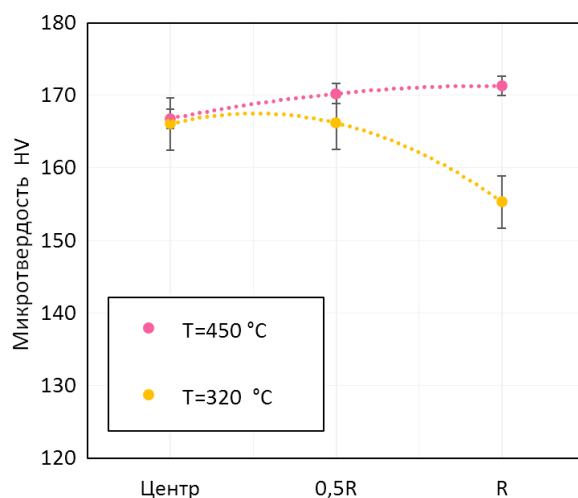


Рис. 7. Распределение микротвердости прутков по поперечному сечению после старения

Заключение

В работе был проведен анализ влияния температуры обработки на морфологию частиц в сплаве Al-Zn-Mg-Ni-Fe, полученного способом радиально-сдвиговой прокатки.

1. Экономнолегированный сплав Al-8,6Zn-1,6Mg-0,45Fe-0,45Ni (% масс.) после обработки РСП представлена частицами фаз $MgZn_2$ и Al_9FeNi . Снижение температуры обработки приводит к увеличению количества частиц, которые представлены в первую очередь кристаллами фазы $MgZn_2$.

2. Установлено, что обработка при более высокой температуре ($450^\circ C$) приводит к растворению цинка и магния в алюминиевой матрице, что обеспечивает высокое твердорастворное упрочнение матрицы и равномерное распределение твердости.

3. Частицы присутствующих в сплаве фаз имеют округлую форму, близкую к сферической благодаря интенсивной деформации, в особенности в поверхностной области поперечного сечения прутка.

4. После проведения закалки и старения кристаллы фаз $MgZn_2$ полностью растворяются в алюминиевой матрице. При этом оставшиеся кристаллы нерастворимой фазы Al_9FeNi имеют более дисперсное строение при более низкой температуре обработки $320^\circ C$.

5. С точки зрения получения более высокого уровня твердорастворного упрочнения и равномерного распределения свойств, необходим нагрев сплава Al-Zn-Mg-Ni-Fe до температуры $450^\circ C$. При многопроходной схеме прокатки возможен вариант начала деформации при более низких температурах, что обеспечит более интенсивное дробление частиц фаз в исходной заготовке, и окончание прокатки при более высоких температурах для твердорастворного упрочнения и реализации закалки с прокатного нагрева.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00144).

Литература

1. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник// Киев: изд. КОМИНТЕХ, 2005. С.365.
2. Williams J.C., Starke E.A. Progress in structural materials for aerospace systems// Acta Materialia. 2003. Vol. 51. Iss. 19. P. 5775 – 5799.
3. E. Georgantzia, M. Gkantou, G.S. Kamaris. (2021) Aluminium alloys as structural material: A review of research,
4. Engineering Structures. 227, 111372. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2020.111372>.

5. X. Peng, Q. Guo, X. Liang, Y. Deng, Y. Gu, G. Xu, Z. Yin, Mechanical properties, corrosion behavior and microstructures of a non-isothermal ageing treated Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Mater. Sci. Eng., A* 688 (2017) 146–154.
6. Belov, N.A.; Shurkin, P.K.; Akopyan, T.K. Structure and properties of deformed intermediate products of high-strength aluminium alloy (Al-Zn-Mg-Ni-Fe system). *Tsvetnye Met.* 2016, 11, 98-103.
7. Soheily-Koroyeh, S.; Sheikh, H.; Dehnavi, M.R. Hot Deformation Characteristics and Microstructure Evolution of an Al–Zn–Mg–Ni–Fe–Zr Alloy. *Trans Indian Inst Met* 2022; <https://doi.org/10.1007/s12666-022-02632-3>
8. Akopyan, T.K.; Gamin, Y.V.; Galkin, S.P.; Prosviryakov, A.S.; Aleshchenko, A.S.; Noshin, M.A.; Koshmin, A.N.; Fomin, A.V. Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties. *Mater Sci Eng A.* 2020, 768:139424; <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139424>
9. Kumar N, Mishra R S. Additivity of strengthening mechanisms in ultrafine grained Al–Mg–Sc alloy. *Mater Sci Eng A*, 2013, 580: 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.006>
10. Yu. Gamin, T. Akopyan, T. Kin, S. Galkin, A. Aleshchenko (2023) Effect of radial-shear rolling on particle's morphology and mechanical properties of AA7075 alloy, *Materials Science and Technology*, DOI: 10.1080/02670836.2023.2196471
11. Igathinathane C, Pordesimo L O, Columbus E P, et al. Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ. *Comput Elec Agric*, 2008, 63(2): 168-182. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2008.02.007>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА ВТ6С НА ПЛАСТОМЕТРАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Р. Р. Хайрутдинова, А. А. Федоров, А. В. Беспалов

Московский Авиационный Институт (МАИ)

e-mail: raisa_khayr@mail.ru

Аннотация. Представлен полный цикл испытаний ультрамелкозернистого двухфазного титанового сплава ВТ6с на пластометрах высокого давления. Установлены реологические показатели низкотемпературной высокоскоростной сверхпластической деформации и сформированы базы данных для математического моделирования процессов формоизменения сплава.

Ключевые слова: сопротивление деформации, предельная пластичность, высокие гидростатические давления, ультрамелкозернистая структура, титановый сплав.

Реферат

Знание реологии открывает возможности управления процессами формоизменения путем построения таких конфигураций напряженно-деформированного состояния, которые обеспечат требуемое качество готового изделия. Созданные авторами пластометры высокого давления и методы исследования реологии использованы для экспериментального изучения ультрамелкозернистого двухфазного титанового сплава ВТ6с.

Сформирована база данных для проектирования процессов низкотемпературной высокоскоростной сверхпластической деформации сплава. Полученные объемные диаграммы сопротивления деформации и предельной пластичности аппроксимированы соответствующими выражениями, удобными для применения в составе математических моделей различных процессов формоизменения.

EXPERIMENTAL STUDY OF ULTRAFINE-GRAINED VT6C ALLOY ON HIGH-PRESSURE PLASTOMETERS

KHAIRUTDINOVA Raisa Rustamovna, student

(MAI (NRU), Moscow),

e-mail: raisa_khayr@mail.ru

FEDOROV Anatoly, Alexandrovich, Doctor of Technical Sciences,

BESPALOV Alexander Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences.

Moscow Aviation Institute (MAI)

Complete test cycle of ultrafine-grained two-phase titanium alloy VT6c on high-pressure plastometers is presented. Rheological parameters of low-temperature high-speed superplastic deformation are established and databases for mathematical modeling of alloy shaping processes are formed.

Keywords: deformation resistance, ultimate plasticity, high hydrostatic pressures, ultrafine-grained structure, titanium alloy

В своей лекции, во время вручения Нобелевской премии за выдающиеся достижения в области физики и техники высоких давлений, профессор П.У. Бриджмен сказал: «Физика и техника высоких давлений только тогда будет окончательно оформлена как самостоятельное направление в механике, когда будут созданы устройства, образцы и способы исследования реологии материалов при высоких гидростатических давлениях».

Знание реологии открывает возможность управления процессами формоизменения моно – или композиционных материалов (КМ) путем построения таких конфигураций напряженно-деформированного состояния, которые обеспечат требуемые качества готового изделия. Возможности управления процессом пластического течения металла определяются входящими в состав математических моделей деформации уравнениями:

$$A_p = A_p(\theta, \xi, k) \quad (1)$$

$$\sigma_s = \sigma_s(\theta, \varepsilon, \xi) \quad (2)$$

где: σ_s – сопротивление деформации; A_p – предельная степень деформации до разрушения; θ – температура деформации; ξ – скорость деформации; ε – степень деформации; k – показатель напряженного состояния.

От качества уравнений (1) и (2) зависит система универсальности математических моделей (ММ), которые должны обеспечивать

адекватность, точность и экономичность расчетов. Известно, что наиболее достоверные сведения по определению A_p и σ_s получают в результате исследований, проводимых с использованием кулачковых и торсионных пластометров в широком диапазоне термомеханических режимов формоизменения по различным законам развития деформации во времени.

Однако, эти испытания позволяют определить показатель k только до $-0,58$. Процессы ОМД осуществляют при более низких показателях напряженного состояния и, наверняка, при более высоких значениях предельной пластичности.

Таким образом, фактически для всех металлов и сплавов, применяемых в промышленности, существует «серая зона» (область отрицательных значений показателя напряженного состояния), в которой испытания не проводят, а диаграммы (1) и (2) «достраивают» аппроксимацией экспериментальных данных. Проникновение в «серую зону» путем эксперимента позволит значительно усовершенствовать процессы пластического формоизменения и, в более широком научном смысле, установить закономерности взаимосвязи предельной пластичности и сопротивления деформации с температурой, скоростью, степенью деформации и показателем напряженного состояния.

Сопротивление деформации можно определить экспериментально по формуле:

$$\sigma_s = \frac{P}{F} \quad (3)$$

где: P – сила деформирования образца, МН; F – текущая площадь поперечного сечения рабочей части образца, m^2 .

Формула (3) является корректной только для условий однородной деформации образца во всем диапазоне нагружения. Чтобы обеспечить однородность деформации, необходим соответствующий образец, смазка оптимального для условий испытаний состава и возможность достижения высоких однородных деформаций путем варьирования показателем напряженного состояния k .

Вот почему важным фактором в развитии указанного направления является создание нового экспериментального оборудования и методов исследования реологии металлических материалов.

Предпосылками к созданию пластометров высокого давления (ПВД) явились следующие основные положения:

- существующее оборудование для пластометрических исследований и соответствующие методы не позволяют корректно учесть долю показателя напряженного состояния в уравнении (1);
- «гипотеза Людвики» предполагает, что k не влияет на сопротивление деформации (2), что было неоднократно подтверждено многими авторами;
- при испытаниях на кулачковых и торсионных пластометрах невозможно обеспечить высокие степени однородной деформации;
- для установления реологических зависимостей приходится применять различные экспериментально-аналитические методы построения соответствующих уравнений;
- данные по сопротивлению деформации и пластичности отличаются у различных авторов на величину $15 \div 17\%$.

ПВД позволяют проводить испытания в широком диапазоне температур, степеней и скоростей деформации, имеющих место в процессах ОМД. Они сравнительно просты по конструкции и обеспечивают возможность физического моделирования как отдельных стадий, так и всего технологического процесса. Производство металлических изделий обычно связано с использованием высоких давлений, температур и скоростей деформации, следовательно, получение объективной информации об основных технологических свойствах возможно лишь при проведении испытаний в условиях, близких к производственным.

Наиболее полно этим требованиям отвечает ряд установок, предусматривающих, возможность управления показателем напряженного состояния при пластическом течении, путем использования высоких гидростатических давлений (ВГД), что позволяет, таким образом, достичь значительных пластических деформаций для исследуемых металлов (рис.1–3).

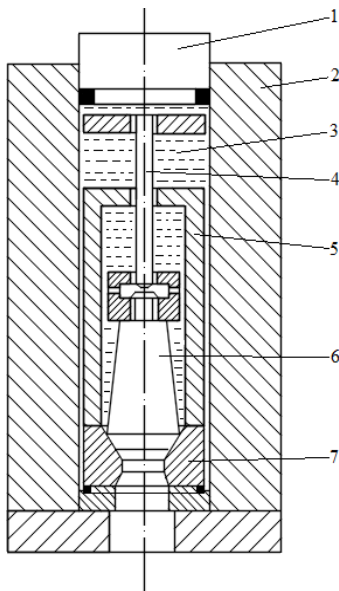


Рис. 1. ПВД для испытания образцов на растяжение (а.с. 777543):

1 – пуансон; 2 – герметичный контейнер; 3 – рабочая среда; 4 – испытуемый образец; 5 – стакан; 6 – вспомогательный образец; 7 – матрица.

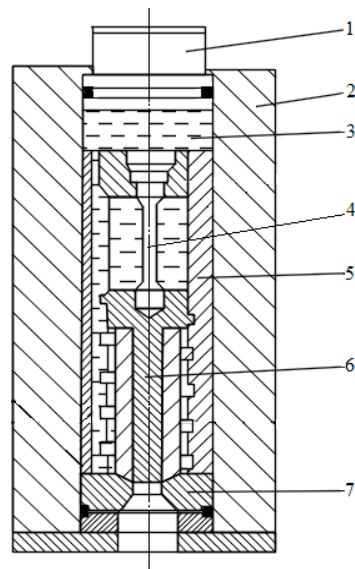


Рис. 2. ПВД для испытания образцов на кручение (а.с. 1105780):

1 – пуансон; 2 – герметичный контейнер; 3 – рабочая среда; 4 – испытуемый образец; 5 – стакан; 6 – вспомогательная заготовка; 7 – матрица.

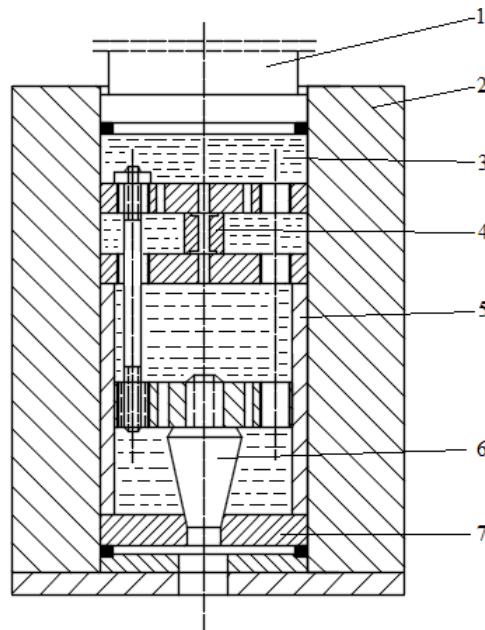


Рис. 3. ПВД для испытания образцов на сжатие (Патент RU 2655043):

1 – пуансон; 2 – герметичный контейнер; 3 – рабочая среда; 4 – испытуемый образец; 5 – стакан; 6 – вспомогательный образец; 7 – матрица.

Принцип работы ПВД основан на достижении ВГД в герметичном контейнере 2 в котором находятся: матрица с уплотнением 7, вспомогательный образец 6 предназначенный для обеспечения постоянства скорости деформации при его выдавливании из контейнера, а также испытуемый образец 4. Достижение ВГД обеспечено сжатием рабочей среды 3.

При внутреннем диаметре контейнера $3,0 \times 10^{-2}$ м описанные конструкции ПВД позволяют создать давление рабочей среды в контейнере до $2,0 \times 10^3$ МПа.

Сплав ВТ6с является методически удобным для проведения экспериментальных исследований, поскольку относится к $(\alpha+\beta)$ - титановым сплавам с хорошо изученными свойствами и вариантами формоизменения. Кроме того, в настоящее время двухфазные титановые сплавы имеют важное значение для промышленности, если учитывать, что на долю сплава Ti-6Al-4V (аналог сплава ВТ6с) приходится более половины мирового объёма продаж титановых сплавов. Потребители особенно ценят высокое значение временного сопротивления, хорошую деформируемость и свариваемость [1].

В качестве материала для исследования способности сплава к сверхпластической деформации (СПД) выбраны горячекатаные прутки диаметром 150 мм выпускаемые ПАО «ВСМПО – АВИСМА» по ГОСТ 26492-85.

Исходная структура сплава в горячекатаном состоянии является частично рекристаллизованной, границы зерен сформированы нечетко, что характерно для горячей деформации в $(\alpha + \beta)$ области и охлаждения с высокой скоростью после прокатки. Средний размер зерна не > 4 балла, $\sigma_B = 885$ МПа. Указанный сплав с микроструктурой дуплексного типа был выбран для отработки технологии его низкотемпературной высокоскоростной сверхпластической деформации (ВСПД) [2]. При изучении механизмов СП деформации сплава ВТ6с использован феноменологический подход.

Эффективным является использование горячего гидропрессования (ГГП) для перевода сплава в СП состояние [3]. Для экспериментального и теоретического исследования СПД, а также разработки технологии СП формоизменения изделий сложного профиля необходимо определение оптимальных температурных, скоростных и силовых режимов СПД с учетом эволюции микроструктуры. В связи с этим, требуется количественное описание

реологического поведения материала в состоянии СП для установления закономерностей взаимосвязи между деформационно-кинематическими и силовыми параметрами процесса. При этом особенности СП поведения материалов определяются узким температурным и скоростным интервалом их деформации.

При реализации структурной СП в сплаве ВТ6с необходимым условием является формирование в полуфабрикатах ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с размером зерен менее одного микрона. В последние годы для получения такой структуры широко используют методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Вместе с тем, внутри ультрамелких зерен в структуре, полученной методами ИПД, имеются другие наноструктурные элементы: вторичные фазы, дислокационные субструктуры, нанодвойники и др., поэтому УМЗ материалы относят к классу объемных наноструктурных материалов [4]. Явление структурной СП имеет место при определенных температурно-скоростных параметрах, которыми можно управлять в условиях ВГД. СП деформация способствует высокой однородности структуры и обеспечивает отсутствие разнотерности. Дело в том, что особенностью СП деформации является сохранение равноосной формы зерен с низкой плотностью дислокаций даже после значительного формоизменения [5].

Термомеханическая обработка (ТМО), осуществляемая в процессе ГП, оказывает воздействие на такие характеристики микроструктуры, как размер, форма и ориентация зерен, дислокационная структура, морфология межзеренных границ. Для сплава ВТ6с нами разработан сложный режим ТМО, позволяющий обрабатывать все виды прессованных полуфабрикатов независимо от их сечения и технологии производства для получения УМЗ структуры. Исходный горячекатаный прутки круглого сечения подвергали ГП при температуре 500⁰С с коэффициентом вытяжки 9 для получения прутка круглого сечения, после чего прутки непосредственно закаливали в воду. ИПД при температуре ниже температуры полиморфного превращения ($T_{пп}$) обеспечивает получение УМЗ структуры, а непосредственная закалка с ГП в воду предотвращает рост зерен в прутке. Далее прутки вновь нагревали до 500⁰С и подвергали ГП в направлении противоположном первичному с коэффициентом вытяжки 4,7 для получения круглого прутка и вновь закаливали с ГП в воду. Двухстадийная ТМО со сменой направления ГП необходима для ликвидации текстуры,

имеющей место после первой операции ГПП при пониженной температуре деформации. В результате ТМО в титановом прутке создается изотропная, однородная в продольном и поперечном направлении его сечения, равноосная УМЗ структура с зернами и субзернами α - и β - фазы размером $0,4 \div 0,6$ мкм.

Целью экспериментального исследования явилось определение температурно-скоростных условий и напряженного состояния, при которых сплав ВТ6с с УМЗ структурой после ГПП, проявляет максимальную способность к низкотемпературной ВСПД. Эксперименты проводили на ПВД для испытания образцов на растяжение, сжатие и кручение.

Диаграммы отражают диапазон температур испытаний соответственно 450°C , 500°C , 550°C , 600°C , 650°C , скоростей деформаций ($\xi=2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; $\xi=4 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) и показателей напряженного состояния ($k = -0,58 \div -3,6$), имеющих место для различных видов ОМД. Обработку экспериментальной информации проводили с использованием универсальной интегрированной системы Statistica.

В результате испытаний образцов сплава ВТ6с, с УМЗ структурой в условиях квазиоднородной деформации на ПВД установлен вид зависимостей (1) и (2) (рис. 4). Причем, скорости деформации соответствуют имеющим место в процессе прессования.

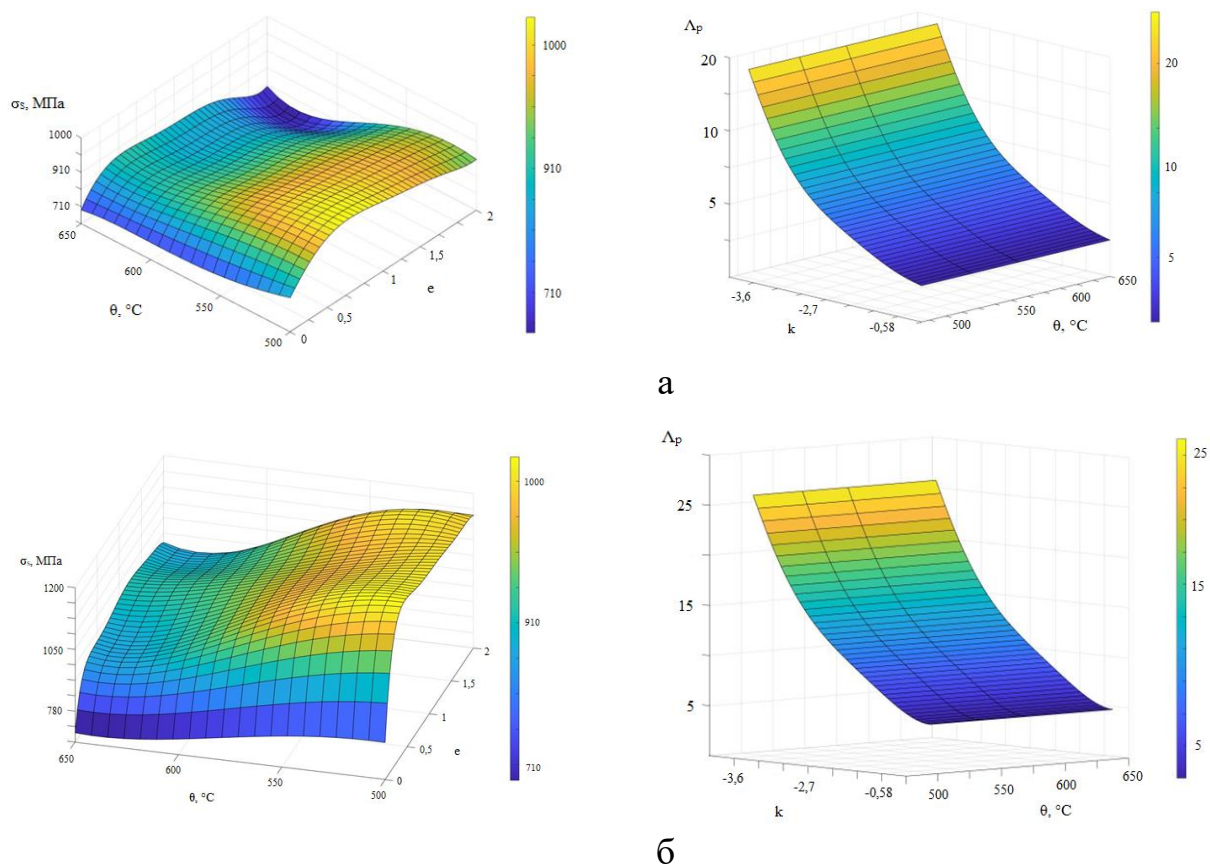


Рис. 4. Диаграммы (1) и (2) для УМЗ сплава ВТ6с:
а) $\xi=2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; б) $\xi=4 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$

Установлено, что для УМЗ гидропрессованного сплава ВТ6с в диапазоне скоростей деформаций от $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ коэффициент деформационного упрочнения почти не меняется, причем сохраняется высокий уровень предельной пластичности в исследованном диапазоне показателя напряженного состояния.

Поверхности (1) в удобной для практического применения форме удовлетворительно аппроксимируются выражением:

$$\sigma_s = a_5 \frac{\varepsilon^{a_2} \times \xi^{a_3}}{\sqrt{3}} \exp[a_4(a_1\theta + a_6)] \quad (4)$$

После проведения экспериментов по определению сопротивления деформации сплава были установлены соответствующие значения коэффициентов уравнения (4) (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты реологического уравнения (4).

$\xi, \text{с}^{-1}$	$\varepsilon, \%$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
$2 \cdot 10^{-3}$	10	168,01	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	996,854	195,413
	50	39,81	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	1341,56	101,05
	85	576,01	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	221,02	601,91
$4 \cdot 10^{-2}$	10	112,52	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	899,997	191,013
	50	4,62	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	1288,44	92,01
	85	501,41	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$	331,001	935,40

Поверхности предельной пластичности, построенные по результатам испытаний, позволяют констатировать тот факт, что по мере перехода k в область отрицательных значений, пластичность исследованного сплава непрерывно повышается и, практически, мало зависит от температуры испытаний. При снижении k до величины – 2,3 и ниже разорвать образцы при растяжении на ПВД не удастся (рис. 5).

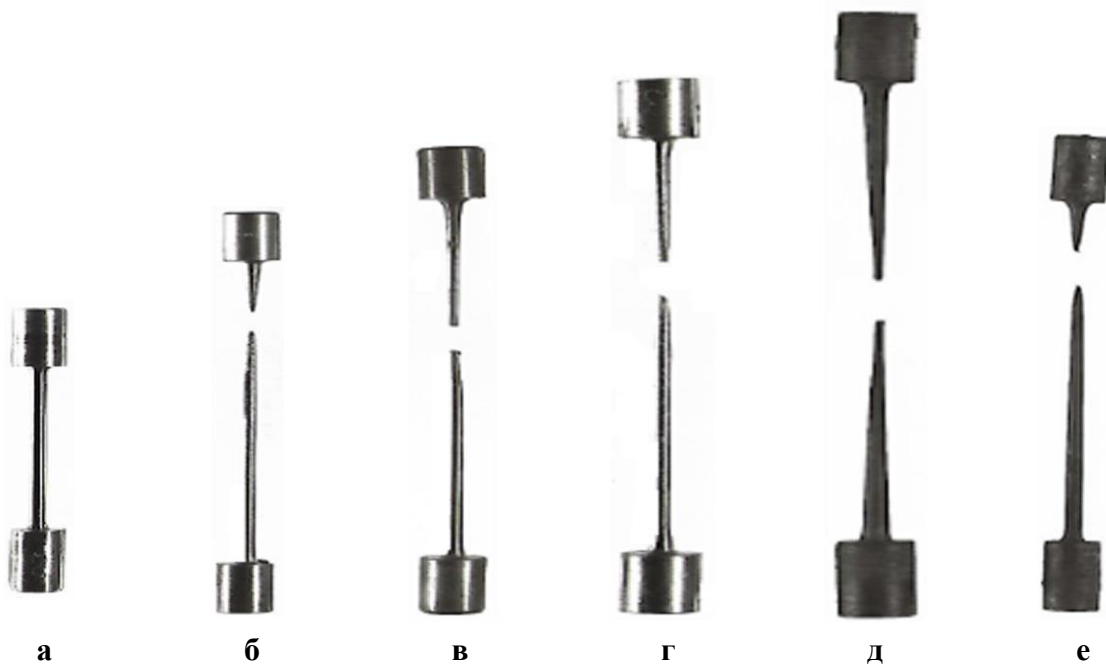


Рис. 5. Образцы после испытания на ВСПД ($\xi = 4 \cdot 10^{-2} \text{c}^{-1}$) при ВГД ($k = -3,6$):
а – исходный образец; б – 450°C ($\delta = 43 \%$); в – 500°C ($\delta = 62 \%$);
г – 550°C ($\delta = 272 \%$); д – 600°C ($\delta = >362 \%$); е – 650°C ($\delta = 187 \%$)

Образцы разрушаются только после разрядки пластометра. Для практических целей испытаний разрушение и не требуется, т.к. деформации заведомо превышают имеющие место в реальных процессах ОМД.

Поверхности (2) в удобной для практического применения форме удовлетворительно аппроксимируются выражением:

$$\Lambda_p = [y_{\varepsilon 2} - (y_{\varepsilon 1} - y_{\varepsilon 2})\xi] \exp\{[\varphi_{\varepsilon 2} - (\varphi_{\varepsilon 1} - \varphi_{\varepsilon 2})\xi]k\} \exp\left[\gamma_{\varepsilon} \left(\frac{\theta_{min}}{\theta_{max}}\right)^{\delta_{\varepsilon}}\right] \quad (5)$$

После проведения экспериментов по определению предельной пластичности сплава были установлены соответствующие значения коэффициентов уравнения (5), (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты реологического уравнения (5)

ξ, c^{-1}	k	$y_{\varepsilon 1}$	$y_{\varepsilon 2}$	$\varphi_{\varepsilon 1}$	$\varphi_{\varepsilon 2}$	γ_{ε}	δ_{ε}
$2 \cdot 10^{-3}$	- 3,6	41,37	24,76	0,42	0,41	0,79	$9 \cdot 10^{-4}$
	- 2,6	29,61	21,54	0,12	0,21	0,28	$11 \cdot 10^{-3}$
	- 1,6	10,43	16,21	0,31	0,09	0,03	$6 \cdot 10^{-5}$
$4 \cdot 10^{-2}$	- 3,6	72,05	81,78	0,45	0,36	31,67	$7 \cdot 10^{-3}$
	- 2,6	38,11	48,03	0,67	0,68	25,48	$2 \cdot 10^{-4}$
	- 1,6	17,88	26,92	0,27	0,91	49,05	$4 \cdot 10^{-3}$

Показатель скоростной чувствительности (m) сопротивления деформации, характеризующий способность проявления СП материала в зависимости от температуры испытаний в установленном диапазоне, скорости деформации и характеристик микроструктуры изменяется в пределах $0,31 \div 0,43$. Аппроксимирующие зависимости (4) и (5) удовлетворительно отражают экспериментальные результаты. При оптимальной температуре и скорости деформации расчетные данные компьютерного моделирования соответствуют экспериментальным значениям низкотемпературной ВСПД с точностью до 8 %.

Выводы:

1. Установлена возможность низкотемпературной ВСПД титанового сплава ВТ6с.

2. Впервые на сплаве ВТ6с показано, что сформированная в нем после ТМО УМЗ структура обеспечивает при ВГД возможность повышения скорости деформации и снижение температуры проявления СП по сравнению с ранее установленными показателями. Максимальные характеристики СП сплава достигнуты при температуре $\theta = 550 \div 600$ °С ; скорости деформации $\xi = 2 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ ; показателях напряженного состояния $k = -0,58 \div -3,6$. Относительное удлинение до 362 %; сопротивление деформации, по сравнению с исходным горячекатаным состоянием, снижается в $7 \div 9$ раз до значений $8 \div 10$ МПа; параметр скоростной чувствительности $m > 0,4$. Установленные реологические показатели низкотемпературной ВСПД позволили сформировать базы данных для математического моделирования и расчета формоизменения при СПД сплава ВТ6с.

Литература

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
2. Кайбышев О.А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. – М.: Наука, 2002. - 438 с.
3. Федоров А.А., Беспалов А.В., Комаров Р.С. Сверхпластичность жаропрочного никелевого сплава ЖС6 КП при высоких гидростатических давлениях. //Технология легких сплавов. 2022. № 1. С. 67 - 75.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 308 с.
5. Мулюков Р.Р. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технология. – М.: Наука, 2014. – 284 с.

ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe,Co)_2$

И.С. Терёшина¹, А.А. Алероев², Т.А. Алероева³, Н.Ю. Панкратов¹

¹ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Грозненский государственный нефтяной технический университет,
Грозный, Россия

³ Российский государственный аграрный университет –
МСХА имени К. А. Тимирязева, Москва, Россия

e-mail: tereshina@physics.msu.ru

Аннотация. В работе исследовано влияние гидрирования на температуру магнитного упорядочения и магнитострикционные эффекты в соединениях $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$. Установлены основные механизмы и основные закономерности влияния водорода на функциональные магнитные характеристики данных соединений в зависимости от типа 3d – переходного металла (железа или кобальта) и содержания водорода. Получены гидрированные составы с уникальными магнитными свойствами, которые могут быть использованы в области водородной энергетики.

Ключевые слова: редкоземельные соединения, фазы Лавеса, гидриды, температура Кюри, магнитострикция

Введение

В настоящее время соединения типа $R(Fe,Co)_2$ со структурой фаз Лавеса привлекают особое внимание не только с фундаментальной, но и, главным образом, с практической точки зрения [1]. Благодаря простой кристаллической и магнитной структуры, эти соединения рассматриваются теоретиками как модельные объекты [2]. Более того, соединения типа $R(Fe,Co)_2$ обладают рядом важнейших функциональных свойств, таких как гигантская магнитострикция (в основном, в соединениях типа RFe_2) и большой магнитокалорический эффект (в соединениях типа RCO_2) [3-6]. Упомянутые эффекты данные соединения проявляют в области спин-переориентационных фазовых переходов типа «порядок-порядок» и «порядок-беспорядок» (при температуре Кюри).

Известно, что гигантская магнитострикция реализуется в составах с компенсированной магнитокристаллической анизотропией [2]. При этом рекордные значения магнитострикции при комнатной температуре достигаются в сплаве $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$. В литературе этот сплав (а также уточненный состав $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$) называют терфенолом - Д. Оба состава нашли применение в гидроакустике, микроэлектронике и других областях.

Следует особо отметить, что соединения типа RFe_2 и RCo_2 , на основе которых возможно изготовление датчиков различного назначения и/или рабочих тел магнитных холодильных установок и тепловых насосов, легко поглощают водород при взаимодействии с водой или с воздухом (в том числе, при нормальном атмосферном давлении и климатических температурах). Атомы водорода, проникая в кристаллическую решетку соединений типа $R(Fe,Co)_2$ со структурой фаз Лавеса, и располагаясь в междоузлиях, как правило, не вызывают изменение типа структуры. Однако в зависимости от количества поглощенного водорода их влияние на изменение объема элементарной ячейки и магнитные свойства может быть колоссальным [7]. Гидрированные образцы могут приобретать новые свойства, отличные от своих исходных аналогов, что особенно важно для использования их, к примеру, в области водородной энергетики, которая стремительно развивается в настоящее время.

Целью данной работы явилось сравнительное исследование влияния контролируемого содержания водорода в Fe- и Co-содержащих соединениях $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ на температуры магнитных фазовых переходов, а также на магнитострикционные эффекты в терфеноле - Д. Ранее нами было изучено влияние гидрирования на магнитокалорический эффект в соединениях $TbCo_2$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ [8], которое выявило закономерности, связанные с зависимостью магнитокалорических характеристик от концентрации атомов водорода.

Получение образцов и методика эксперимента

Синтез исходных образцов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ описан в работе [3]. Процедура гидрирования выполнена как результат прямой реакции газообразного водорода высокой чистоты (полученного при разложении дигидрида титана TiH_2) с исходными образцами. Подробности процедуры гидрирования изложены в работах [9]. Нами были получены гидриды с низким содержанием водорода (1 ат.Н/форм.ед.), а также с высоким содержанием водорода (3 ат.Н/форм.ед.). Отметим, что максимальное содержание водорода в подобных образцах может достигать 4 ат.Н/форм.ед. [7]). Фазовый состав исходных образцов и их гидридов контролировался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М.

Терромагнитный анализ (ТМА) всех полученных образцов был выполнен с помощью стандартного оборудования СКВИД-

магнетометра. Измерение магнитострикции и теплового расширения производилось с помощью тензометрического метода на установке с использованием электромагнита ФЛ-1 в интервале температур 80 - 300 К в магнитных полях до 12 кЭ.

Исследования влияния поглощенного водорода на магнитострикционные свойства были сопряжены с определенными сложностями, поскольку литые образцы в процессе гидрирования разрушаются, образуя мелкодисперсный порошок. Поэтому для измерения магнитострикции как исходных составов, так и гидридов порошок спрессовывался в таблетки под давлением 3 ГПа. На прессованных образцах измерялась продольная λ_{\parallel} и поперечная λ_{\perp} магнитострикция.

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал, что все синтезированные соединения, а именно $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_x$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ (где $x = 0, 1, 3$) являются практически однофазными и имеют кубическую структуру типа $MgCu_2$. На рис. 1, для примера, показаны дифрактограммы соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (а) и его гидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_3$ (б), полученные при комнатной температуре. Параметры для исходных образцов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ хорошо согласуются с известными литературными данными [2, 3, 5]. При гидрировании происходит увеличение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$, которое достигает 20 - 24 % для тригидридов.

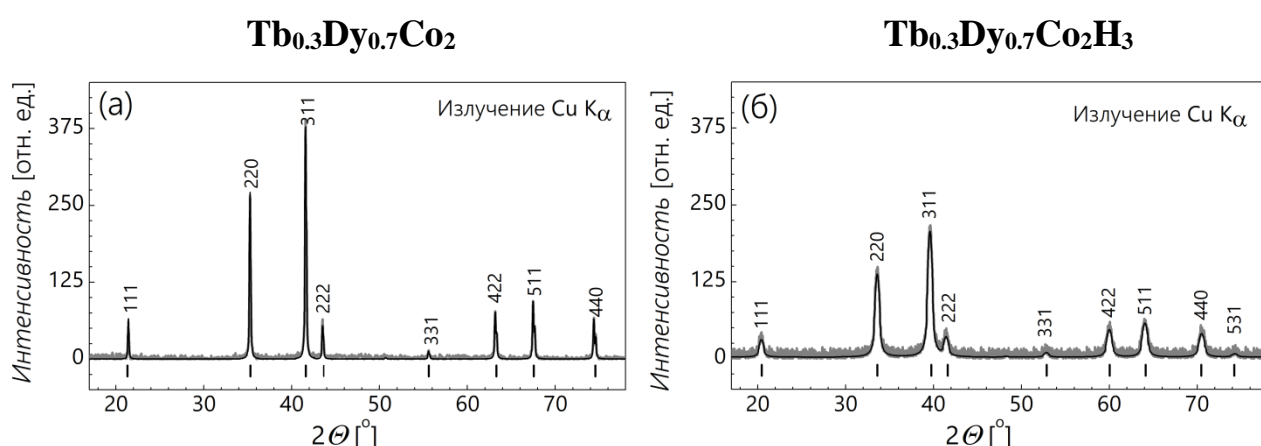


Рис. 1. Дифрактограммы соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (а) и тригидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_3$ (б) при $T = 300$ К.

Терромагнитный анализ всех полученных образцов был проведен во внешнем магнитном поле $H = 1$ кЭ (см. рис. 2 и рис. 3). На

графиках с помощью стрелок показан нагрев или охлаждение образца. Температура Кюри (T_C) может быть, как правило, определена по максимуму производной dM/dT . Из рис. 2 видно, что в Со-содержащих составах $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ температура Кюри возрастает при концентрации водорода $x = 1$ ат.Н/форм.ед. и, наоборот, уменьшается значительно при концентрации водорода $x = 3$ ат.Н/форм.ед. Точное определение T_C для состава $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_1$ затруднительно, поскольку переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит в очень широкой области температур. В то же самое время, для исходного образца и тригидрида температура Кюри определяется и составляет 170 и 50 К соответственно. Изменение температуры Кюри соединений RCo_2 [10] и $R'R''Co_2$ (где $R' = Tb$, $R'' = Dy$) зависит от количества поглощенного водорода. И данная зависимость не является монотонной. В структуре фазы Лавеса $C15$ водород может занимать два типа тетраэдрических междоузлий, а именно позиции AB_3 (32e) и A_2B_2 (96g) [11]. Согласно нейтронографическим исследованиям атомы водорода предпочитают сначала заполнять позиции A_2B_2 , а затем (при высоких концентрациях водорода) и позиции AB_3 [12].

Сравним результаты ТМА для Со-содержащих составов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ и Fe-содержащих составов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_x$. Из рис. 3 видно, что в Fe-содержащих составах в отличие от составов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ температура Кюри убывает с ростом концентрации поглощенного водорода (зависимость $T_C(x)$ является монотонной). Точное определение T_C для состава $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_1$ также затруднено, по причине того, что при нагревании образца водород покидает кристаллическую решетку. Приблизительное значение T_C может быть получено только путем экстраполяции кривой $M(H)$. Для системы $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_x$ значения температуры Кюри составляют 685, 600 и 290 К при $x = 0, 1$ и 3 соответственно. Данные значения хорошо согласуются с литературными данными для терфенола – Д (состав $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$) и состава $Tb_{0.41}Dy_{0.59}Fe_2$ [13, 14].

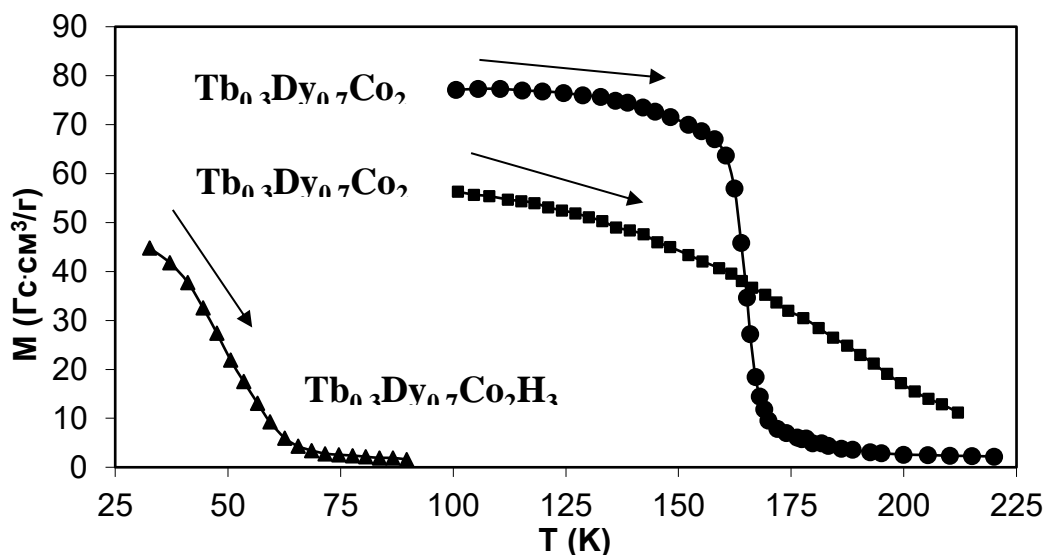


Рис. 2. Термомагнитный анализ $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Co}_2$, $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Co}_2\text{H}_1$ и $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Co}_2\text{H}_3$ в поле $H = 1$ кЭ.

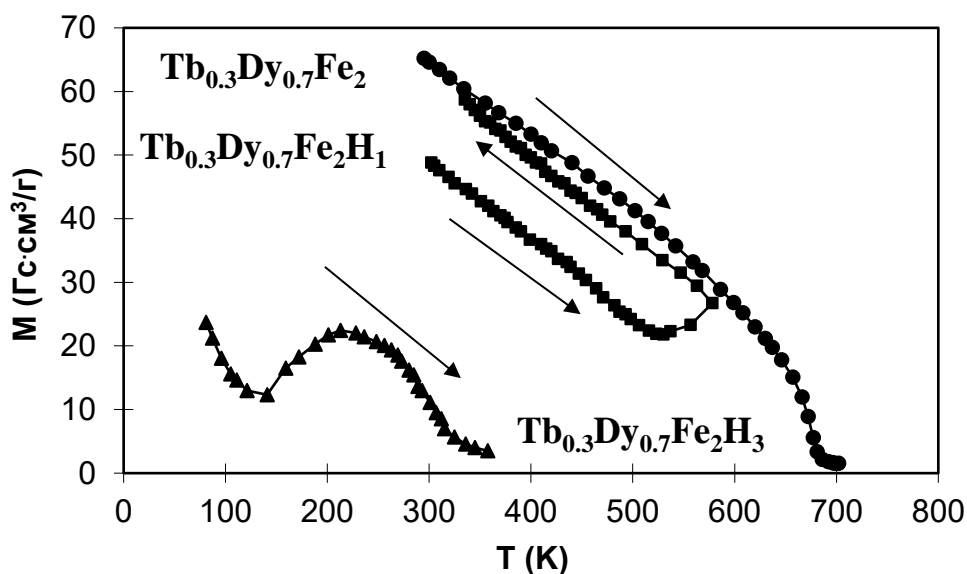


Рис. 3. Термомагнитный анализ $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$, $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2\text{H}_1$ и $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2\text{H}_3$ в поле $H = 1$ кЭ.

Известно, что внедрение атомов водорода в образцы, приводящее к расширению кристаллической решетки, равносильно приложению отрицательного гидростатического давления. Как результат, можно сопоставить изменение температуры Кюри в гидридах $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2\text{H}_x$ и $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Co}_2\text{H}_x$ при расширении элементарной ячейки и изменение температуры Кюри, которое происходит под действием гидростатического давления (dT_C/dP) [15, 16] с учетом величины сжимаемости образцов (κ) [17] (см. рис.4). Скорость уменьшения T_C с

увеличением приложенного к образцу гидростатического давления определяется по формуле:

$$d \ln T_C / dp = -(\kappa / T_C) d T_C / d \ln V \quad (1)$$

где сжимаемость $\kappa = -(dV/V)/p$. Скорость уменьшения T_C при изменении объема элементарной ячейки также можно найти с помощью уравнения:

$$d T_C / d \ln V = d T_C / (dV/V) \quad (2)$$

Для обоих изученных систем $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_x$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ среднее изменение T_C при изменении объема элементарной ячейки на 1 % составляет 5 К. Из рис. 4 также видно, что экспериментально определенное изменение T_C в результате изменения объема элементарной ячейки для обеих систем не совпадает с ожидаемым изменением dV/V под действием гидростатического давления. Это означает, что объемный эффект не является доминирующим механизмом. Изменение электронной структуры соединений в результате внедрения атомов водорода в кристаллическую решетку должно быть принято в расчет [18, 19].

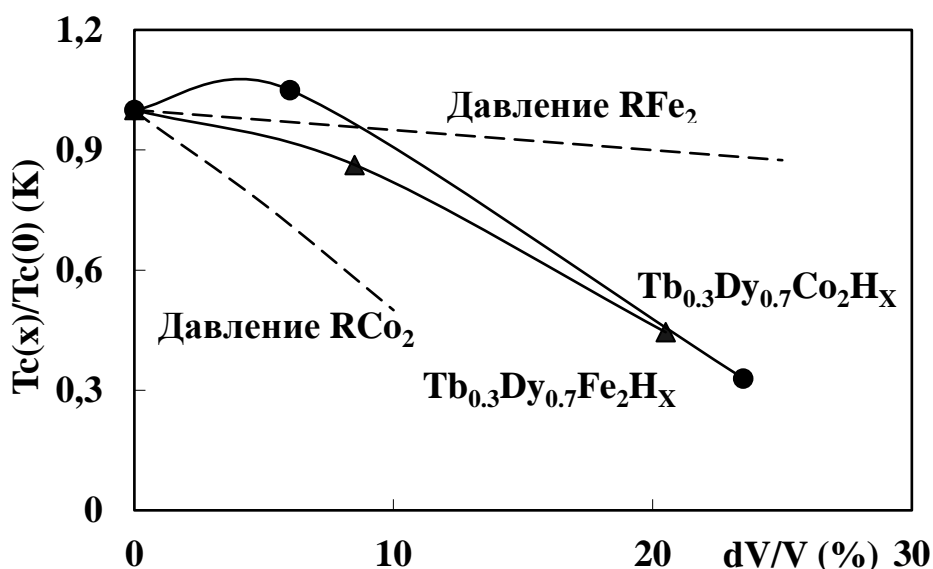


Рис. 4. Зависимость относительного изменения температуры Кюри для систем $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_x$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ от относительного увеличения объема элементарной ячейки dV/V (сплошные линии) и ожидаемое изменение T_C (пунктирные линии), построенные с учетом данных по влиянию гидростатического давления на температуру Кюри соединений RFe_2 и RCo_2 [15, 16].

На рис. 3 видно, что температурная зависимость намагниченности $M(H)$ для тригидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_3$ имеет ярко выраженную особенность – точку магнитной компенсации. Наличие точки компенсации может свидетельствовать об изменении магнитных моментов и обменных взаимодействий, в частности междоузельного обменного взаимодействия R-Fe, вследствие чего становится возможной компенсация магнитных моментов отдельных подрешеток, а именно, подрешетки железа и редкоземельной подрешетки. Представляло особый интерес исследовать и проанализировать температурную зависимость теплового расширения тригидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_3$ и температурную зависимость коэффициента теплового расширения (см. рис. 5). Было установлено, что в области точки магнитной компенсации коэффициент теплового расширения сохраняет постоянные значения. Резкий рост $\alpha(T)$ и $dL/L(T)$ имеет место только в области температур, близких к температуре Кюри.

Как уже отмечалось выше, соединение $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ демонстрирует большие магнитоэлектрические деформации при комнатной температуре. Величина анизотропной магнитоэлектрики $\lambda_{||}-\lambda_{\perp}$ может варьироваться в широких пределах, в частности, в зависимости от технологии получения образцов.

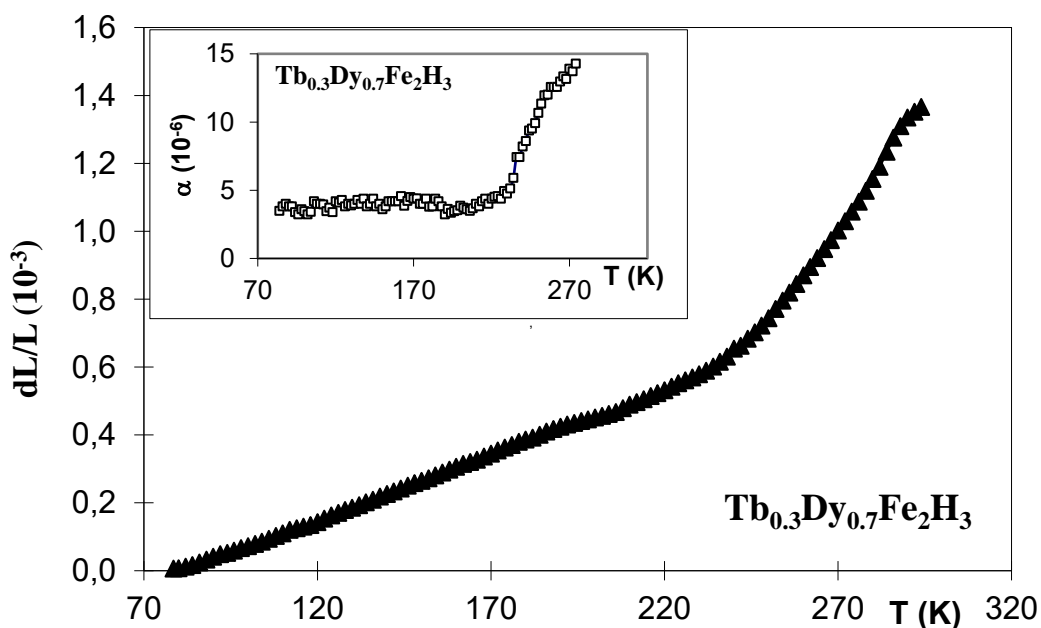


Рис. 5. Тепловое расширение гидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_x$. На вставке: температурная зависимость коэффициента теплового расширения.

Для нашего образца $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ анизотропная магнитострикция в магнитном поле 12 кЭ составляет $\sim 900 \cdot 10^{-6}$ и $400 \cdot 10^{-6}$ при $T = 300$ и 80 К соответственно (см. рис. 6). Отметим, что сравнение магнитострикционных характеристик с характеристиками, полученными для гидридов, возможно только для прессованных в одинаковых условиях порошковых образцов, что и было сделано в данной работе.

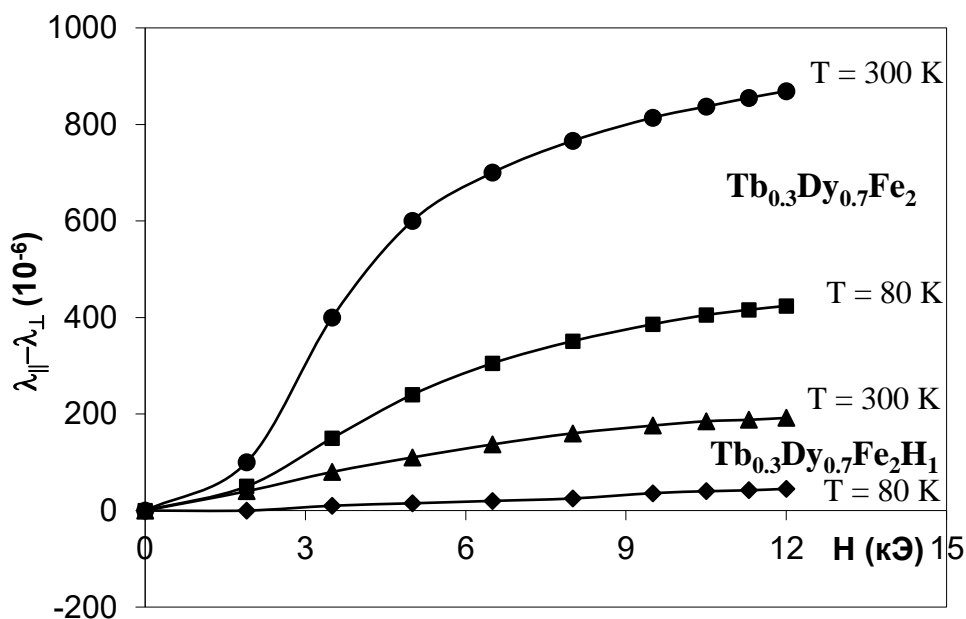


Рис. 6. Полевые зависимости анизотропной магнитострикции соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ и его гидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_1$ при $T = 300$ и 80 К.

Из рис. 6 видно, что величина анизотропной магнитострикции гидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_1$ при $T = 300$ и 80 К значительно уменьшилась. Известно, что при гидрировании смещается не только температура Кюри, но и температура спин-переориентационного фазового перехода, при которой наблюдается максимум на температурной зависимости магнитострикции $\lambda(T)$ [13]. Тем не менее, знак анизотропной магнитострикции у гидрида положительный, как и у исходного состава. Ситуация меняется координальным образом у тригидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_3$ (см. рис. 7). При $T = 300$ К магнитострикция близка к 0 (тригидрид находится в парамагнитном состоянии), в то время как при $T = 80$ К магнитострикция имеет отрицательный знак.

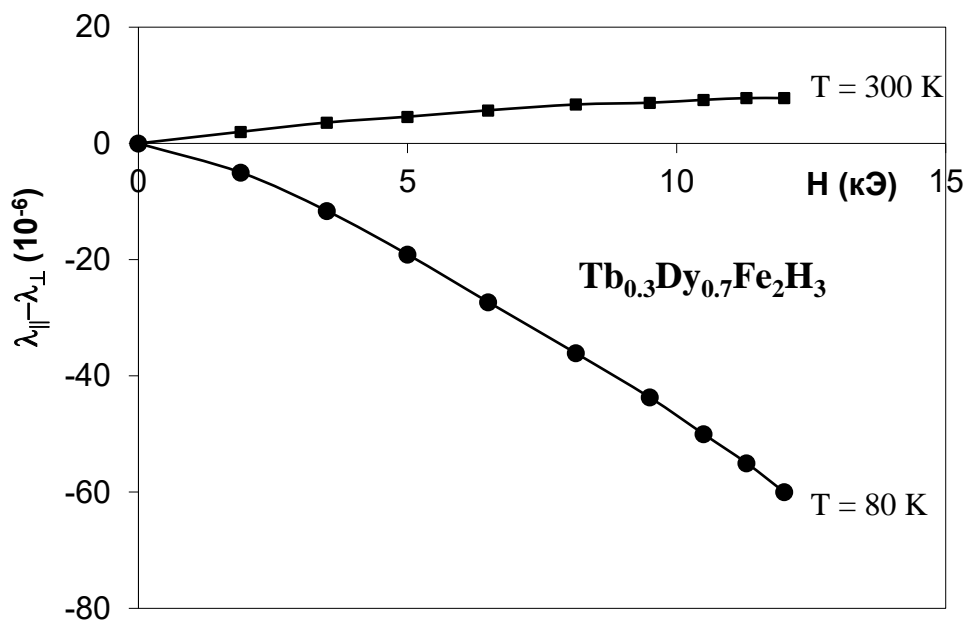


Рис. 7. Полевые зависимости анизотропной магнитострикции соединения тригидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_3$ при $T = 300$ и 80 К.

Резкое уменьшение магнитострикции в гидридах с ростом содержания водорода может быть связано либо с замораживанием орбитального момента редкоземельных ионов (Tb^{3+} и Dy^{3+}), либо с увеличением локальной магнитокристаллической анизотропии. Первый вариант, по мнению авторов [20, 21], менее вероятен поскольку при замораживании орбитального момента должна резко уменьшиться магнитная анизотропия, что привело бы к достаточно быстрому выходу на насыщение магнитострикции и намагниченности в слабых магнитных полях, чего не наблюдается в эксперименте (см. Рис. 6). Более вероятно, что введение водорода приводит к увеличению локальной магнитокристаллической анизотропии, в результате чего затрудняется вращение магнитного момента редкоземельных ионов и, таким образом, вклад в магнитостриксию, связанный с процессами вращения, значительно снижается.

Заключение

Проведено комплексное сравнительное исследование магнитных и магнитострикционных свойств соединений типа $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe,Co)_2$ со структурой фаз Лавеса.

Установлено, что гидрирование образцов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ до невысокой концентрации водорода ($x = 1$ ат.Н/форм.ед.) приводит к увеличению температуры Кюри, в то время как при высоких концентрации водорода ($x = 3$ ат.Н/форм.ед.) T_C , наоборот, падает. При гидрировании образцов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ наблюдается монотонное уменьшение T_C с ростом x . Показано, что два механизма – объемный и электронный – реализуются и вносят свой вклад в изменение температуры магнитного упорядочения.

Тригидрид $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2H_3$ демонстрирует явление магнитной компенсации намагниченности, которое не наблюдается в исходном составе.

Магнитострикционный эффект значительно уменьшается в образце $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ в результате гидрирования. Основным физическим механизмом приводящим к такому снижению является усиление локальной магнитокристаллической анизотропии, вследствие расположения атомов водорода в междоузлиях, образуемых атомами как редкоземельных металлов (тербием и диспрозием), так и атомами железа.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>. Авторы выражают благодарность проф. Г. Друлису за получение гидрированных образцов.

Литература

1. F. Stein, A. Leineweber, Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties, J. Mater. Sci., 2021, vol. 56, p. 5321–5427.
2. К.П. Белов, Магнитострикционные явления и их технические приложения. Москва, Наука, 1987, 160 с.
3. Г.С. Бурханов, И.С. Терёшина, Г.А. Политова, О.Д. Чистяков, Г. Друлис, А. Залески, Магнитокалорический эффект в соединениях с гигантской магнитострикцией, Доклады РАН, 2011, т. 440, № 5, с. 611-614.
4. A.M. Tishin and Y.I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and Its Applications. Institute of Physics, Bristol, 2003, 475 p.
5. I.S. Tereshina, J. Świk, E.A. Tereshina, G. Politova, G. Burkhanov, V. Chzhan, A.S. Ilyushin, M. Miller, A. Zaleski, K. Nenkov, L. Schultz, Multifunctional phenomena in rare-earth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect, IEEE Trans. Mag., 2014, v. 50, № 11, p. 2504604(4).
6. E. Gratz and A. S. Markosyan, Physical properties of RCo_2 laves phases, J. Phys. Condens. Matter, 2001, vol. 13, no. 23, pp. R385–R413.
7. G.Wiesenger and G. Hilscher, Magnetism of hydrides, in Handbook of Magnetic Materials, K. H. J. Buschow, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2008, vol. 17, pp. 293–456.
8. И.С. Терёшина, Изменение температуры Кюри и особенности поведения магнитокалорического эффекта в соединениях типа RCo_2 , в сборнике

- «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование» (ICMSSTE 2022), Симферополь : Издательский дом КФУ Симферополь, 2022, с. 51-59.
9. И.С. Терёшина, Т.П. Каминская, В.Б. Чжан, Ю.А. Овченкова, А.С. Трушева, А.А. Вирюс, Влияние гидрирования на структуру, магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Tb–Dy–Co со структурой фаз Лавеса, *Физика твердого тела*, 2019, т. 61, № 7, с. 1229-1235.
 10. Н.В. Мушников, В.С. Гавико, Т. Гото, Магнитные свойства гидридов RCo_2H_x ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$ и Er), *Физика металлов и металловедение*, 2005, vol. 100. p. 24-34.
 11. D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker, Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the AB_2 Friauf-Laves phases, *J. Less-Common Met.*, 1979, v. 68, p. 43-58.
 12. T. DeSaxce, Y. Berthier, D. Fruchart, *J. Less-Common Met.*, Magnetic and structural properties of the ternary hydrides of $ErFe_2$, 1985, v. 107, p. 35-43.
 13. Г.А. Политова, И.С. Терёшина, С.А. Никитин, Т.Г. Соченкова, В.Н. Вербецкий, А.А. Самалова, М.В. Макарова, Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ и $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Co_2$ с компенсированной магнитной анизотропией, *Физика твердого тела*, 2005, т. 47, с. 1834 - 1838.
 14. S.A. Nikitin, I.S. Tereshina, A.P. Touliakov, E.A. Tereshina, The effect of hydrogen on the magnetostriction of rare-earth compounds $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$. *Fizika Nizkikh Temperatur*, 2001, vol. 27 (4), p. 402-406.
 15. M. Brouha, K.H.J. Buschow, Pressure dependence of the Curie temperature of intermetallic compounds of iron and rare earth elements, Th, and Zr, *J. Appl. Phys.*, 1973, v. 44, p. 1813-1818.
 16. M. Brouha, K.H.J. Buschow, The pressure dependence of the Curie temperature of rare earth – cobalt compounds. – *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1973, v. 3, p. 2218-2226.
 17. E. Burzo, P. Vlaic, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, N.T. Dang, E.V. Lukin, B.N. Savenko, Magnetic properties of $TbCo_2$ compound at high pressures, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 551, p. 702–710.
 18. E.A. Tereshina, S. Khmelevskiy, G. Politova, T. Kaminskaya, H. Drulis, I.S. Tereshina, Magnetic ordering temperature of nanocrystalline Gd: enhancement of magnetic interactions via hydrogenation-induced “negative” pressure, *Scientific Report*, 2016, v. 6, p. 22553.
 19. E.A. Tereshina, H. Yoshida, A.V. Andreev, I.S. Tereshina, K. Koyama and T. Kanomata, Magnetism of a $Lu_2Fe_{17}H$ Single Crystal under Pressure, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2007, v. 76 Suppl. A, pp. 82-83.
 20. Зайков Н.К., Мушников Н.В., Ермаков А.Е. Магнитокристаллическая анизотропия и магнитострикция гидридов $TbFe_2H_x$, *ФММ*, 1995, т.79, вып. 4, с. 50-60.
 21. N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, A.V. Korolyov, N.K. Zajkov, Hydrogen-induced magnetic anisotropy and crystal lattice distortion in $Sm_{1-x}Tb_x(Fe_{0.2}Co_{0.8})_2$ compounds, *J. Alloys Compounds*, 1995, vol. 218, p. 165-172.

ВЛИЯНИЯ ПОКРЫТИЯ TiN НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg-Ca-Zn

Селиховкин М.А. Марченко Е.С. Жуков И.А. Макаров К.А.

Томский государственный национальный исследовательский университет
mishselikh@gmail.com

Аннотация. Исследованы механические характеристики и структура магниевого сплава системы Mg-Ca-Zn с различной толщиной керамического покрытия нитрида титана. Показано, что нанесение покрытия TiN приводит к увеличению предела прочности, предела текучести и удлинению. При увеличении толщины покрытия от 0.5 до 1 мкм наблюдается равномерное распределение фазы TiN и микротвердости по поверхности магниевого сплава Mg-Ca-Zn.

Введение

Магниевые сплавы являются широко используемым классом конструкционных материалов, в том числе, во многих сферах медицины [1]. Магний является перспективным материалом для имплантатов в клинической практике, которые могут заменять фрагменты костных тканей без необходимости повторной хирургической операции для удаления имплантата после полного ремоделирования. Его не используют в чистом виде, по сравнению со сплавом системы Mg-Ca-Zn, так как легирующие добавки повышают прочностные свойства и улучшают структуру Mg [2]. Магний имеет ограничения, связанные с недостаточными механическими характеристиками и низкой коррозионной стойкостью, как в воздухе, так и в физиологических средах [3-5]

Тем не менее, одних легирующих компонентов недостаточно, в связи с чем существует ряд проблем: все еще недостаточная коррозионная стойкость сплава, в следствие чего уменьшается срок службы имплантов, а также присутствует риск отторжения имплантата тканями организма. Все эти причины препятствуют применению медицинских имплантатов из магниевых сплавов в ортопедии. С целью контроля скорости деградации и упрочнения металл покрывают биосовместимыми инертными покрытиями [6]. Особенный интерес представляют покрытия из нитрида титана, который применяется в качестве покрытия для медицинских инструментов и имплантатов. Это связано с тем, что TiN обладает высокой твердостью и износостойкостью, а также хорошей коррозионной стойкостью. Благодаря этим свойствам, покрытие

нитрида титана может увеличить срок службы медицинских имплантатов, а также уменьшить риск отторжения тканями [7].

Цель работы – изучение влияния покрытия нитрида титана на структуру и механические свойства сплава магния системы Mg-Ca-Zn.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является магниевый сплав системы Mg-Ca-Zn. Сплав был получен методом литья в кокиль. Данный процесс обладает высокой производительностью и обеспечивает возможность контролировать количество легирующих элементов, а также проводить дополнительное механическое воздействие. Для получения исходного сплава проводилась плавка с использованием чистого магния (99.5%), при непрерывном обдуве аргоном. При достижении расплавом температуры 720°C вводился цинк и проводилась механическая обработка с использованием специального механического смесителя при скорости вращения 1200 об/мин в течение 20 секунд. Затем при температуре 760°C был введен кальций и была проведена такая же механическая обработка. Количество цинка и кальция в сплаве составило 1.5 и 0.5 масс. % соответственно. Методом вакуумно-дугового испарения были получены покрытия TiN различной толщины на поверхности магниевого сплава. Осаждение нитрида титана происходило в среде азота со скоростью осаждения на вращающуюся подложку 0.76 мкм/час. Толщина покрытий варьировалась от 0 до 1 мкм. Средний размер зерна был определен методом секущих на основе более 300 измерений.

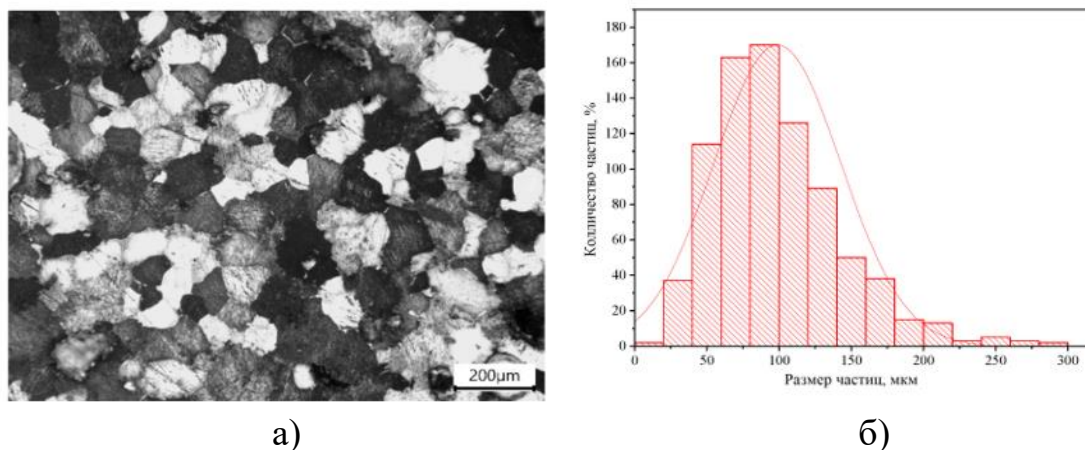
Микроструктура исследовалась методами электронной микроскопии поверхности и поперечного сечения образца с покрытием, а также проводили элементный анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, который оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments Ultim Max 40.

Эксперименты по растяжению образцов проводились со скоростью нагружения 45 мм/мин. Образцы в виде лопаток вырезались из отливок при помощи электроэрозионной резки.

Микротвердость измеряли с помощью твердометра «Метолаб 501» с нагрузкой 50 г на алмазный индентор по методу Виккерса.

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1(а), показана полученная зеренная структура сплава Mg-Ca-Zn, рисунок 1(б) – это гистограмма распределения размеров зёрен сплава магния, средний размер составляет 95 мкм. Из-за большого количества зерен размером от 50 до 150 мкм, микроструктуру сплава Mg-Ca-Zn можно считать однородной. Так же в сплаве встречаются агломераты размером до 278 мкм.



а) б)
Рисунок 1. Микроструктура сплава Mg-Ca-Zn

На рисунке 2 представлены результаты исследования морфологии и элементного состава поверхности покрытия. Для сплава с покрытием толщиной 0.5 мкм обнаружено, что распределение покрытия, что в свою очередь может повлиять на появление большого количества микротрещин.

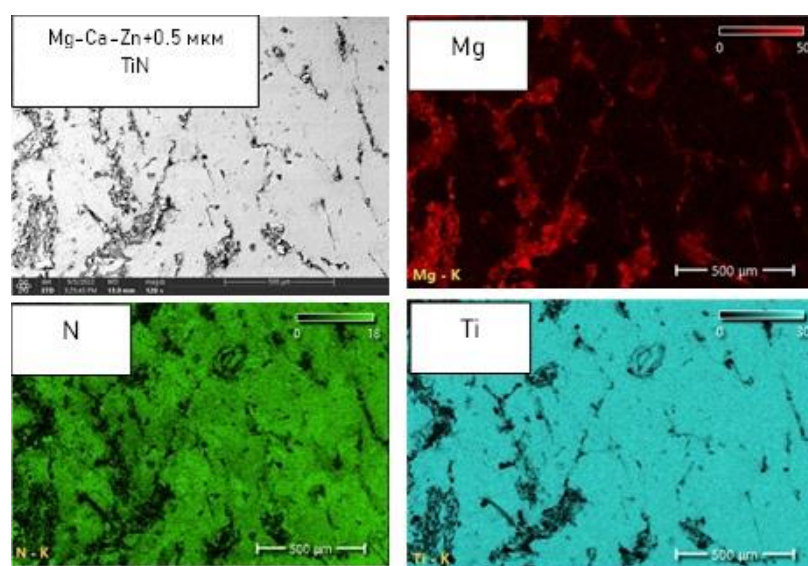


Рисунок 2. СЭМ изображение и картирования по элементам сплава Mg-Ca-Zn с покрытием 0.5 мкм

При изучении поверхности магниевого сплава с покрытием толщиной 1 мкм была обнаружена однородная гладкая структура с небольшими порами, размер которых варьируется в интервале 2-5 мкм. Предполагается, что такие отверстия не являются путем для проникновения внешней среды внутрь сплава (рис.3).

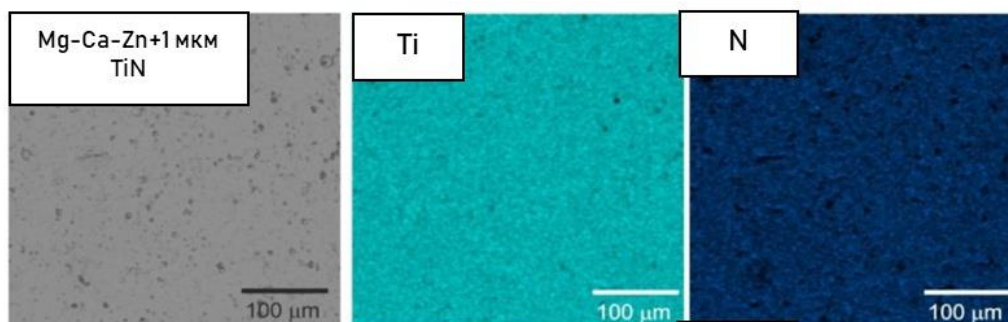


Рисунок 3. СЭМ изображение сплава Mg-Ca-Zn с толщиной напыления 1 мкм

Для исследования влияния поверхностного слоя на механические характеристики сплава были проведены исследования микротвёрдости магниевых сплавов (таблица 1). Измерения твёрдости сплавов показали, что нанесение покрытия толщиной 0.5 мкм значительно увеличивает микротвёрдость с 56 до 167 HV по сравнению с исходным сплавом. Однако, поверхность сплава Mg-Ca-Zn имеет неоднородную микротвёрдость в диапазоне ± 36 HV. Это может быть связано с особенностями поверхности литых сплавов, таких как наличие пор и других дефектов, которые могут препятствовать получению стабильного покрытия TiN толщиной 0.5 мкм. Последующее увеличение толщины покрытия нитрида титана до 1 мкм не привело к изменению микротвердости по отношению к сплаву с покрытием 0.5 мкм, однако, микротвёрдость имеет в два раза более высокое значение по сравнению с исходным сплавом магния. Вместе с тем, измеренная в эксперименте микротвёрдость для покрытия TiN толщиной 1 мкм имеет более узкий доверительный интервал.

По результатам в таблице 1 установлено, что при нанесении 0.5 мкм покрытия TiN предел текучести увеличивается с 58 до 67 МПа, предел прочности с 121 до 138 МПа и возрастает максимальная накопленная деформация вплоть до разрушения с 4.6 % до 6.1 %. Результаты указывают на значительные изменения механических характеристик сплава Mg-Ca-Zn в широком диапазоне, возможно вызванных центрами концентрации напряжений и разнородным

поведением областей сплава с покрытием TiN толщиной 0.5 мкм, в связи с недостаточной однородностью покрытия.

Таблица 1. Механические характеристики магниевых сплавов

Сплав	Микротвердость, HV	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Mg-Ca-Zn	56±4	58±4	121±8	4.6±0.3
Mg-Ca-Zn +0.5 TiN	131±36	67±8	138±7	6.1±0.5
Mg-Ca-Zn +1 TiN	132±16	74±2	147±5	6.4±0.1

При увеличении толщины покрытия до 1 мкм, сплав Mg-Ca-Zn проявляет более стабильное механическое поведение, что отражается в увеличении предела текучести до 74 МПа, предела прочности до 147 МПа и незначительном повышении максимальной деформации до разрушения до 6,4 %.

Выводы

Установлено, что синтез на поверхность сплава Mg-Ca-Zn покрытий TiN толщиной 1 мкм способствует формированию наибольших механических характеристик, в т.ч. увеличению микротвёрдости с 56 до 132 HV, предела текучести с 58 до 74 МПа, предела прочности с 121 до 147 МПа и повышении максимальной деформации с 4,6 до 6,4 %.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития ТГУ («Приоритет-2030»).

Литература

1. Chen J. et al. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review //Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2018. – Т. 87. – С. 68-79.
2. Luo A., Pekguleryuz M.O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications // Journal of materials science. 1994. V. 29, No. 20. P. 5259–5271
3. Dobrzański L. A. et al. The importance of synthesis and characterization of biomedical materials for the current state of medicine and dentistry //Processes. – 2021. – Т. 9. – №. 6. – С. 978.
4. Tsakiris V., Tardei C., Clincinschi F. M. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants—A review //Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Т. 9. – №. 6. – С. 1884-1905.
5. Prakasam M. et al. Biodegradable materials and metallic implants—a review //Journal of functional biomaterials. – 2017. – Т. 8. – №. 4. – С. 44.
6. Tian B. et al. Microstructure and tribological properties of W-implanted PVD TiN coatings on 316L stainless steel //Vacuum. – 2014. – Т. 99. – С. 68-75.
7. Ou Y. X. et al. Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Т. 293. – С. 21-27.

О ВЫДЕЛЕНИИ θ' -ЧАСТИЦ НА ДИСПЕРСОИДАХ В КОММЕРЧЕСКОМ AL-CU-MG СПЛАВЕ

Зуйко И.С., Газизов М.Р., Кайбышев Р.О.
ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ», Россия, г. Белгород
zuiko_ivan@bsu.edu.ru

Аннотация. С помощью просвечивающей электронной микроскопии был изучен фазовый состав сплава системы Al-Cu-Mg после закалки и низкотемпературной термомеханической обработки. Последняя включала в себя прокатку с обжатием 20% и старение на максимальную прочность при 170°C в течение 5 часов. Обнаружено что гетерогенное выделение полукогерентных θ' -частиц может происходить на дисперсоидах $\beta'(Al_3Zr)$ -фазы с решёткой $L1_2$. Данное явление может быть использовано как основа для стратегии повышения механических свойств алюминиевых сплавов за счёт выделения дисперсоидов с оптимальными морфологическими характеристиками (распределением, плотностью и объёмной долей).

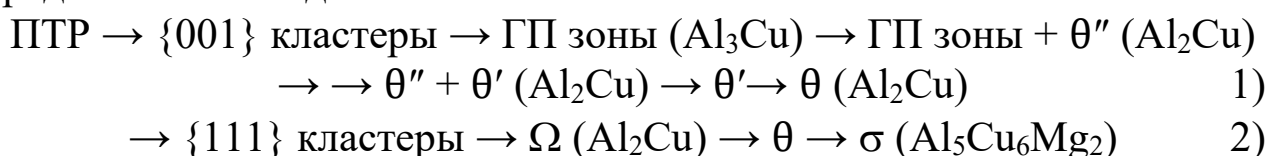
Ключевые слова: Фазовые превращения, упрочняющие частицы, старение, термоупрочняемый сплав.

Введение

Современные дуралюмины (сплавы системы Al-Cu-Mg или 2xxx-серии по классификации Aluminum Association) находят применение в авиакосмической, автомобильной и военной промышленности благодаря хорошему сочетанию свойств, таких как прочность и пластичность, выносливость, сопротивление коррозии и др. [1-3]

Механические свойства дуралюминов получают в результате распада пересыщенного твёрдого раствора (ПТР) в процессе старения (естественного или искусственного). В результате этого в микроструктуре образуют частицы вторых фаз, природой которых можно управлять с помощью легирования и/или параметров обработки (температуры нагрева, скорости охлаждения, температуры и продолжительности старения). Для усиления эффекта старения иногда в промежутке между закалкой и старением проводят холодную пластическую деформацию. Такая обработка называется низкотемпературная термомеханическая обработка.

На сегодняшний день последовательность распада ПТР в Al-Cu-Mg сплавах с $Cu/Mg > 5.6$ и низким содержанием Si принято представлять в виде:



Реакция (1) и (2) протекают на матричных $\{001\}_\alpha$ и $\{111\}_\alpha$, соответственно.

Известно [4-6], что несмотря на довольно высокий энергетический барьер выделения из ПТР, при температурах старения выше 160°C и выше, частицы θ' -фазы (главной фазы упрочнителя) могут выделяться в матрице вне зависимости от ГП-зон и когерентных θ'' . Преимущественно это происходит на дефектах кристаллической решетки, таких как дислокации, малоугловые границы (с углом разориентировки $9-12^\circ$), а также на стабильных комплексах растворённых атомов и вакансий либо кластерах вакансий. Образование на дислокациях происходит благодаря низкой энергии поверхности раздела и высокой энергии упругой деформации частиц. Роль дислокаций, по сути, заключается не в обеспечении размещения несоответствующих выделений в обычном смысле (т. е. в расширении), а скорее в содействии формированию со структурным расположением атомов, близким к таковому в выделении, т.е. дислокации способствуют формированию пластины с минимальным изменением объема и формы [7]. Тем не менее в многих работах, например [7-9], допускается и было продемонстрировано что ГП-зоны и θ'' -частицы выступают в роли центров зарождения θ' -пластин. После образования $\{001\}_\alpha$ θ' -пластины растут слой за слоем до относительно больших размеров за счет диффузии Си в результате растворения ГП-зон или θ'' -фазы (т.е. менее стабильных выделений). Как правило θ' меньше чем θ'' , а диаметр пластины составляет 10-60 нм. Численная плотность выделений составляет ($10^{11}-10^{12}$ см⁻³) что более чем на три порядка меньше, плотности когерентных θ'' . Ранее авторы демонстрировали [10-12] что деформирование твёрдого раствора положительно отражается на объёмных долях Ω - и θ' -фаз и прочностных свойствах алюминиевых термоупрочняемых сплавов.

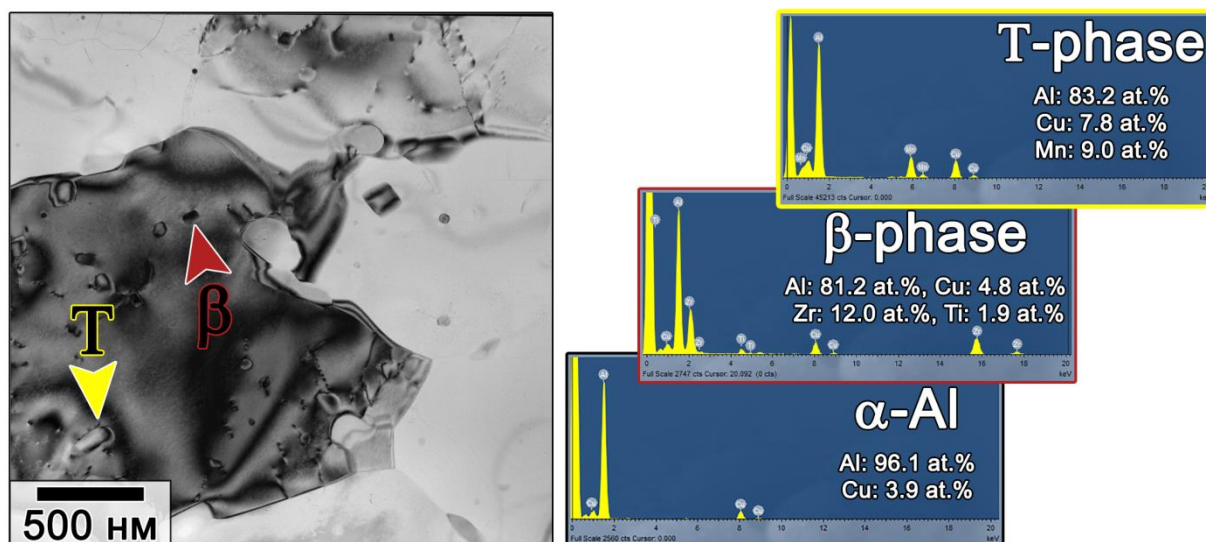


Рисунок 1. Микрофотография ПЭМ микроструктуры и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии обнаруженных дисперсоидов в сплаве AA2519 после закалки.

Как правило легирование переходными металлами (ТМ), такими как Zr, Ti, Sc, V и др. необходимо для контроля текстуры, закрепления границ зёрен и миграции субзерен (играют роль в предотвращении аномального роста зерен во время термообработки) и, таким образом, препятствуют процессам рекристаллизации, повышая вязкость разрушения [1-3]. При одновременном добавлении Zr, Ti и V во время затвердевания, гомогенизации, горячей деформации и закалки в алюминиевых сплавах образуются дисперсоиды с химическим составом $Al_3(Zr_{1-x}TM_x)$ и решётками либо кубической $L1_2$ либо тетрагональной $D0_{23}$ в зависимости от размера. На картинах дифракции электронов в ПЭМ кубическая решетка приводит к появлению сверхструктурных, запрещенных рефлексов на позициях $1/2\{0kl\}_\alpha$ [4,13].

Сравнительно недавно Dorin T. и др. продемонстрировали [14] что в бинарных Al-Cu сплавах осаждение полукогерентной θ' -фазы может происходить на $Al_3(Sc, Zr)$ -дисперсоидах, а Jiang L. и др. [15] на Al_3Sc . Поэтому как с научной, так и прикладной точек зрения интересным представляется исследование выделения упрочняющих фаз в современном коммерческом сложнолегированном Al-Cu-Mg сплаве.

Материал и методики

В качестве материала исследования был выбран сплав AA2519 (химический состав Al-5,64Cu-0,33Mn-0,23Mg-0,15Zr-0,11Ti-

0,09V–0,08Fe–0,08Zn–0,04Sn–0,01Si, вес. %), который был получен методом полунепрерывного литья в НИУ «БелГУ». После гомогенизационного отжига (510°C – 24 часа) слитки проковали ($\epsilon_{ист.} \approx 2,0$) и прокатали ($\epsilon_{ист.} \approx 1,4$) при $T=425^\circ\text{C}$. Из горячекатаных плит вырезали образцы, обработали на твёрдый раствор при $T=535^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, закалили в холодную воду (20°C), прокатали в холодную с обжанием 20% ($\epsilon_{ист.} \approx 0,22$) и состарили в течение 5 часов при 170°C (состояние максимальной прочности).

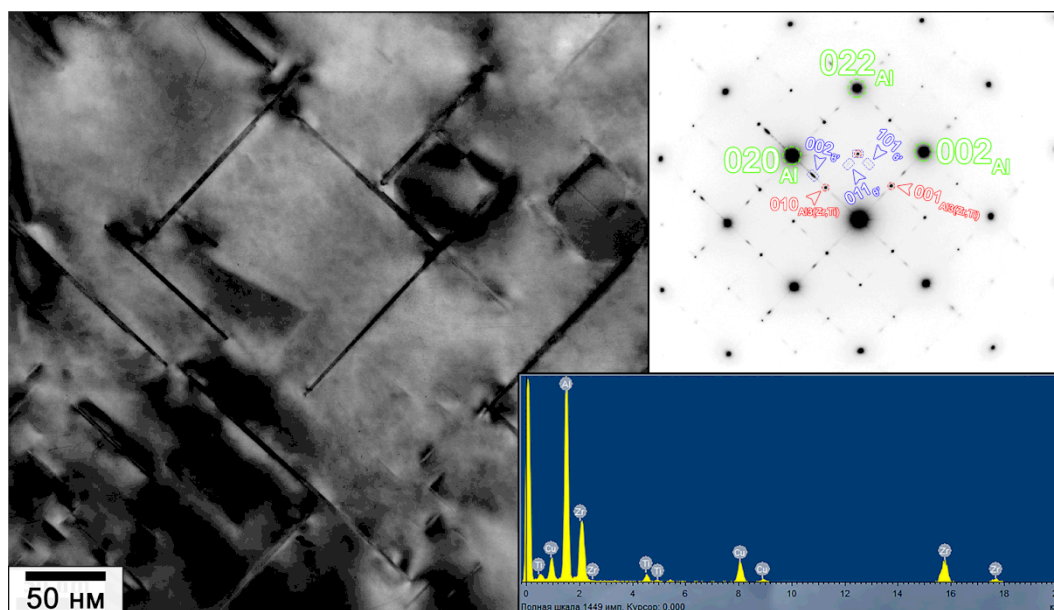


Рисунок 2. Микрофотография ПЭМ, картина дифракции электронов и спектр дисперсоида в сплаве AA2519 после низкотемпературной термомеханической обработки. Снимок получен вдоль оси зоны $\langle 001 \rangle_\alpha$.

Для исследования особенностей морфологии дисперсных частиц вторых фаз, из сплава стандартным методом электрополировки при 20В в растворе 25% HNO_3 +75% CH_3OH , охлаждённым до -30°C , были приготовлены фольги. Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Со всеми остальными деталями эксперимента можно ознакомиться в работах [10-12].

Результаты и обсуждение

На Рисунке 1 представлена внутренняя структура сплава AA2519 после закалки. Результаты локального химического анализа подтвердили, что в сплаве присутствуют цирконий содержащие β' , β -фазы, а также марганцевые пластино-образные выделения T -

$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. Плотность дислокаций, оцененная по снимкам ПЭМ с учётом толщины фольги, составила $6,02 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

На Рисунке 2 представлено гетерогенное выделение фазовый состав сплава после старения на максимум прочности. Промежуточная деформация и старение приводит к выделению θ' -частиц, которые легко обнаруживаются на светлопольных ПЭМ-снимках благодаря своей габитусной плоскости. На картинах дифракции электронов, полученных как вдоль оси зоны $\langle 001 \rangle_\alpha$ так и вдоль $\langle 011 \rangle_\alpha$ (не представлены) обнаруживаются чёткие точечные рефлексы, связанные с пластинообразной θ' -фазой (обозначены фиолетовым цветом) и сверхструктурные от β' с $L1_2$ решёткой (обозначены красным). На широких плоскостях θ' -частиц обнаруживаются выступы (ступеньки), что свидетельствует о продолжающемся росте.

Результаты локального химического анализа матрицы и β' -фазы свидетельствуют о наличии Zr и Ti в последней. В некоторых дисперсоидах были обнаружены пики V. Было так же отмечено что промежуточная деформация переводит режим выделения θ' -частиц от почти гомогенного в теле зёрен к гетерогенному на дислокациях, а также β' -дисперсоидах. Ориентационное соотношение между фазой и дисперсоидами можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} (001)_{\theta'} \parallel (001)_{\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})} \parallel (001)_\alpha \\ [100]_{\theta'} \parallel [100]_{\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})} \parallel [100]_\alpha \end{aligned}$$

Известно, что добавки Sc в Al-Cu значительно улучшают механические свойства, повышают термостабильность сплава, в том числе и в ультра-мелко зернистом состоянии [15]. Таким образом в дальнейшем для выделения $\text{Al}_3(\text{Zr}_{1-x}\text{TM}_x)$ планируется изучить влияния режима гомогенизации (включая двухступенчатый) на морфологические характеристики β' для последующего осаждения на них θ' -частиц. Авторы предполагают, что такая стратегия позволит повысить термостабильность сплава, а также увеличить показатели прочности и пластичности. Однако необходимо провести дополнительные исследования в этом направлении.

Заключение

В данной работе было продемонстрировано что θ' -частицы в Al-Cu-Mg сплаве могут выделяться на β' -дисперсоидах. Авторы считают

необходимым обратить внимание на необходимость дальнейшего исследования формирования этой фазы. Возможно, благодаря оптимальному выделению β' -частиц (за счёт варьирования режима гомогенизации) получится повысить механические свойства и улучшить термостабильность сплава.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код научной темы FZWG-2023-005, с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

Литература

1. Polmear, Ian, StJohn, David, Nie, Jian-Feng, Qian, Ma, Light Alloys. Metallurgy of the Light Metals, 5th ed., Butterworth-Heinemann, 2017.
2. И.М. Новиков, В.С. Золоторевский, К.К. Портной, Н.А. Белов, Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксенов, Ю.В. Евсеев, Металловедение. Учебник в 2т. Том II. Термическая обработка. Сплавы, Издательский Дом МИСиС, Москва, 2009.
3. Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов, Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов, 4-е изд., Издательский дом МИСиС, Москва, 2005.
4. S.C. Wang, M.J. Starink, Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys, Int. Mat. Rev. 50 (2005) 193–215.
5. U. Dahmen, K.H. Westmacott, The mechanism of θ' precipitation on climbing dislocations in Al-Cu, Scr. Metall. 17 (1983) 1241–1246.
6. A. Suzuki, Nucleation of θ' precipitates in an Al-4% Cu alloy, Mater. Sci. Eng. A 6 (1970) 384–390.
7. W.M. Stobbs, G.R. Purdy, The elastic accommodation of semicoherent θ' in Al-4wt.%Cu alloy, Acta Metall. 26 (1978) 1069–1081.
8. H. Fujita, C. Lu, An Electron Microscope Study of G. P. Zones and θ' -Phase in Al-1.6 at%Cu Crystals, Mater. Trans. JIM. 10 (1992) 892–896.
9. V.A. Phillips, High resolution electron microscope observations on precipitation in Al-3.0% Cu alloy, Acta Metall. 23 (1975) 751–767.
10. I. Zuiko, R. Kaibyshev, Aging behavior of an Al-Cu-Mg alloy, J. Alloys Compd. 759 (2018) 108–119.
11. I. Zuiko, R. Kaibyshev, Effect of plastic deformation on the ageing behaviour of an Al-Cu-Mg alloy with a high Cu/Mg ratio, Mater. Sci. Eng. A 737 (2018) 401–412.
12. I.S. Zuiko, M.R. Gazizov, R.O. Kaibyshev, Effect of thermomechanical treatment on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of Al-Cu-Mn-Mg-Zr alloy, Phys. Metals Metallogr. 117 (2016) 906–919.
13. K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C, Acta Mater. 56 (2008) 114–127.
14. T. Dorin, M. Ramajayam, J. Lamb, T. Langan, Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys Mater. Sci. Eng. A 707 (2017) 58–64.
15. L. Jiang, J.K. Li, P.M. Cheng, G. Liu, R.H. Wang, B.A. Chen, J.Y. Zhang, J. Sun, M.X. Yang, G. Yang, Microalloying Ultrafine Grained Al Alloys with Enhanced Ductility, Sci. Rep. 4 (2014) 3605.

РАЗРАБОТКА МЯГКОГО ПРИВОДА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ БИМЕХАТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Н.А. Грузд, Е.И. Едало, С.Г. Монич

Белорусский национальный технический университет,
Беларусь, г. Минск

Аннотация. Представлена технология изготовления привода типа искусственная мышца для применения в высокофункциональных протезах конечностей и других биомехатронных, т.е. имитирующих работу человеческого тела, системах. Разработанное устройство содержит проводник из интерметаллида NiTi с эффектом памяти формы (ЭПФ), способный совершать полезную работу при тепловом действии протекающего по нему тока. На основании проведенного исследования влияния диаметра проволоки, количества витков и формы профиля на грузоподъемность и быстродействие витых цилиндрических конструкций, принято решение о необходимости ограничения хода привода эластомерными нитями. Полученный образец проявляет синергию, развивая усилие в 2 Н.

Ключевые слова: нитинол; эффект памяти формы; мягкая робототехника; искусственные мышцы; термообработка NiTi; бионический протез; биомехатроника

Введение

Электрические сервоприводы и линейные актуаторы, призванные обеспечивать высокую точность позиционирования и силу схвата, успешно применяются в конструкциях промышленных роботов и манипуляторов. В то же время их использование в биомехатронных системах, в частности бионических протезах, зачастую сопровождается рядом недостатков, в числе которых ограниченная подвижность, вызванная крупными массогабаритными параметрами привода, наличие цепей преобразования движений, относительно высокая себестоимость, шум при работе и др. [1]. Актуальной проблемой современного протезостроения является неспособность актуаторов воспроизвести сложную механику утраченной верхней конечности, чем обусловлен интерес к поиску альтернативных решений.

С развитием мягкой робототехники возникла необходимость в создании атипичных приводных устройств, обладающих повышенной гибкостью и адаптируемостью. К числу таких можно отнести известное в русскоязычных источниках понятие «искусственная мышца», которое объединяет собой попытки создания технического

аналога скелетной мышечной ткани человека. На сегодняшний день известны конструкции, реализованные на принципах электростатики, гидравлики, магнетизма [2-4]. Широкое распространение получили пневматические мышцы и пьезоэлектрические микроприводы [2]. Тем не менее ряд конструктивных, технологических и финансовых проблем не позволяет использовать упомянутые решения в качестве привода биомиметических протезов.

В зарубежной литературе описаны перспективные конструкции мягких приводов на основе материалов с ЭПФ [5]. Явление наблюдается в сплавах, характеризующихся термоупругим мартенситным превращением. Так некоторые интерметаллиды никеля, легко деформируемые в охлажденном состоянии, при нагревании способны самопроизвольно восстанавливать свою первоначальную форму, совершая за термодинамический цикл полезную работу [6].

Наибольшее практическое применение получил никелид титана NiTi, более известный как нитинол. К числу явных достоинств нитинола можно отнести четко выраженный ЭПФ, возможность точного регулирования рабочих температур, биосовместимость, высокую коррозионную и химическую стойкость. В стабильном аустенитном состоянии, NiTi проявляет эффект сверхупругости, характеризующийся сохранением заданной формы образца при напряжениях, значительно превышающих предел текучести. Перечисленные свойства нитинола определяют возможность его использования в качестве привода биомехатронных систем.

За основу разрабатываемого устройства принят прототип мягкого червеобразного робота, созданный командой из Гарвардского университета [7]. Описанная конструкция имеет витую форму, за счёт чего достигается увеличение рабочего хода актуатора.

Целью настоящей работы является получение гибкого адаптируемого привода на основе никелида титана, в соответствии с чем поставлены следующие задачи:

разработка технологии изготовления витых цилиндрических конструкций из никелида титана;

Исследование влияния параметров витых цилиндрических конструкций на грузоподъёмность и быстродействие привода.

Выбор оптимальной конструкции привода.

Получение образцов

Придание изделиям из нитинола определенной конфигурации производится путём термической обработки в высокотемпературных муфельных печах. При этом на свойства образца оказывает влияние не только температура печи и время отжига, существенный вклад вносит последующее резкое охлаждение. Изготовление сложных витых и зигзагообразных элементов требует предварительного формирования изгибов на специальных оснастках [8].

В рамках исследования были получены образцы синусоидальной и витой форм круглого и прямоугольного профиля, для чего подбиралась соответствующая оснастка (рисунок 1).



Рисунок 1. Оснастка для отжига образцов: а – образец синусоидальной формы, б – витой образец круглого профиля, в – витой образец прямоугольного профиля

Отжиг нитинола сопровождается возникновением ЭПФ и сверхупругости, стремящихся выпрямить образец при аустенитно-мартенситном превращении, вследствие чего необходимо обеспечить достаточную жёсткость приспособления и силу зажима.

Для получения синусоидальной формы намотка осуществлялась непосредственно на крепежные элементы, расположенные в местах пиков кривой (рисунок 1 а). В качестве основы использовалась стальная пластина толщиной 8 мм с предварительно просверленными отверстиями

Для навивки витых образцов круглого профиля диаметром $d = 8$ мм использованы болты М10 с последующим зажимом червячным хомутом (рисунок 1 б).

В целях исследования влияния формы профиля на грузоподъемность и скорость срабатывания дополнительно изготовлены образцы прямоугольного профиля, навитые на

оцинкованные пластины 100*17 мм толщиной 1,8 мм (рисунок 1 в). Для равномерной укладки витков в пластине были подготовлены канавки в 1 мм. Отмечено, что на выступах пластин невозможно обеспечить равномерное натяжение проволоки из-за упругости нитинола и значительного трения в зонах перегиба витков.

В соответствии с исследованием влияния температуры отжига NiTi на температуру трансформации и упругие свойства материала, опубликованными Masao J. Drexel и др., изделия подвергались выдержке при $T = 500^{\circ}\text{C}$ на протяжении 180 мин с последующим охлаждением в воде [9].

Методы исследования

При протекании электрического тока через образец нитинола, имеющий температуру окружающей среды, высвобождается тепловая энергия, часть которой может быть передана на совершение полезной работы. В настоящем исследовании полезная работа привода характеризуется эффективным перемещением $\delta_{\text{эф}}$, определяемым как разность длин нагруженного образца в мартенситном L_M и аустенитном L_A состояниях соответственно (Рисунок 2) [7].

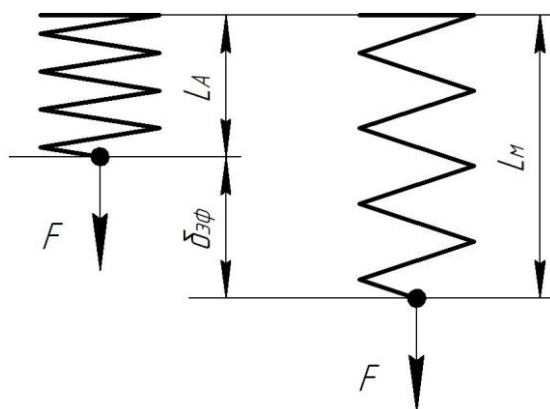


Рисунок 2. Эффективное перемещение нагруженного образца

Исследование зависимости эффективного перемещения и скорости срабатывания изготовленных конструкций выполнялось на опытной установке, представляющей собой штатив с закреплённым в лапке зажимом и измерительной шкалой (рисунок 3).

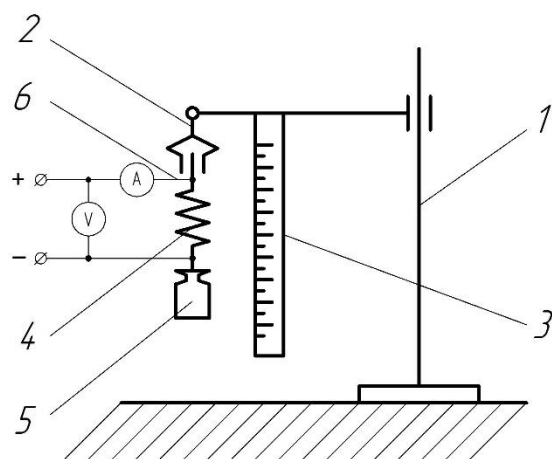


Рисунок 3. Схема опытной установки: 1 – штатив, 2 – зажим, 3 – измерительная шкала, 4 – испытуемый образец, 5 – нагрузка, 6 – источник питания постоянного тока

Образец одним концом фиксировался на штативе с помощью зажима из диэлектрического материала. К выводам устройства подключался источник питания постоянного тока, содержащий измерительную цепь.

Для создания нагрузки к незакреплённому концу привода поочерёдно присоединяли эталонные гири с номинальными значениями массы 5 - 200 г. На источнике выставляли напряжение в пределах от 0,8 В до 1,8 В с шагом 0,2 В, после чего снимали величину эффективной деформации $\delta_{эф}$ и время срабатывания t .

Таким образом, установлена зависимость исследуемых параметров от диаметра проволоки, числа витков и формы профиля конструкций из нитинола.

Результаты исследования

На рисунке 4 представлены диаграммы, отражающие влияние приложенной нагрузки и напряжения на эффективную деформацию и скорость срабатывания образца круглого профиля из проволоки диаметром $d = 0,2$ мм.

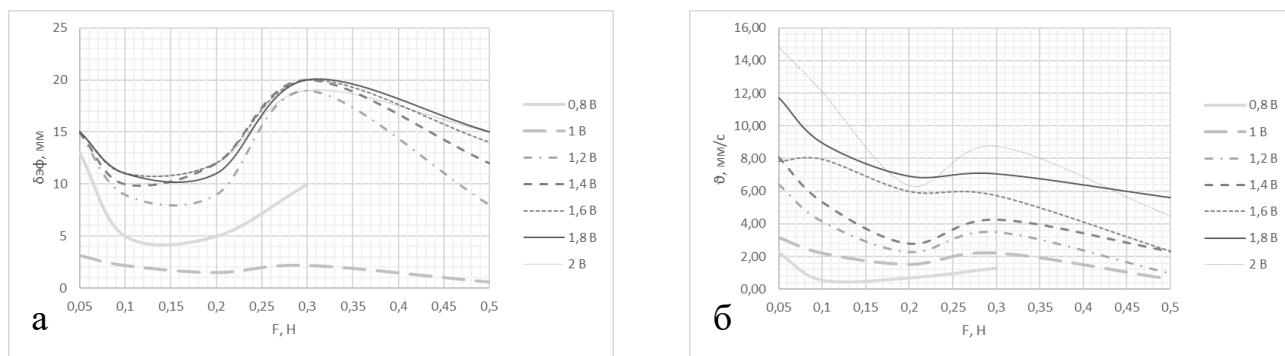


Рисунок 4. Влияние приложенной нагрузки и напряжения на эффективную деформацию (а) и скорость срабатывания (б)

Из диаграммы зависимости $\delta_{эф}$ от нагрузки видно, что напряжение при достижении рабочего диапазона не оказывает существенное влияние на эффективное перемещение (рисунок 4 а). При увеличении нагрузки, в свою очередь, увеличивается длина нагруженного образца в мартенситном состоянии и уменьшается в аустенитном. Поскольку их изменение непропорционально, при умеренной нагрузке наблюдается наибольшее значение $\delta_{эф}$.

Являясь функцией времени, скорость в большей степени зависит от напряжения, что наблюдается на рисунке 4 б. С увеличением напряжения, время срабатывания убывает по экспоненциальной кривой. В то же зависимость времени от нагрузки практически линейна.

На примере образцов прямоугольного профиля рассмотрено влияние диаметра проволоки на исследуемые параметры при фиксированном значении напряжения (рисунок 5).

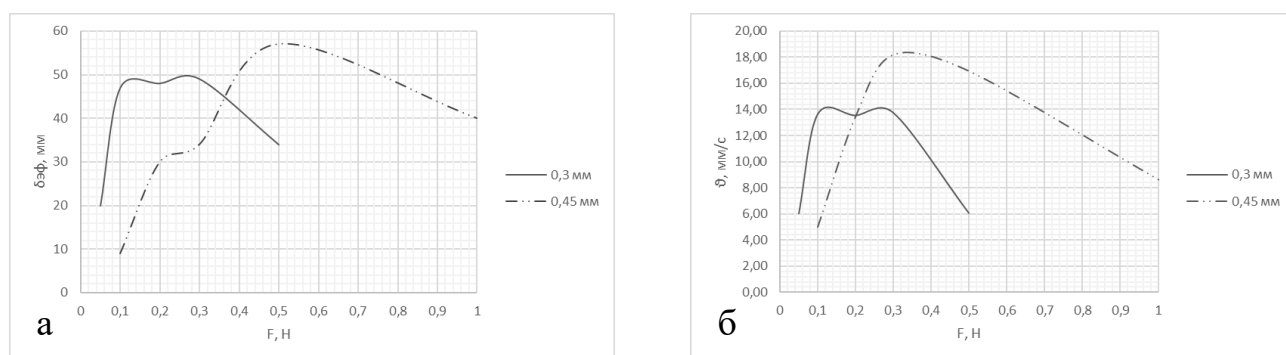


Рисунок 5. Влияние диаметра проволоки на эффективную деформацию (а) и скорость срабатывания (б)

На основании полученных данных можно сделать вывод, о целесообразности изготовления образцов, работающих при малых нагрузках, из проволоки меньшего диаметра.

Для определения зависимости деформации и скорости срабатывания от числа витков, было изготовлено 2 образца из однородной проволоки, имеющих 8 и 4 витка соответственно (рисунок 6).

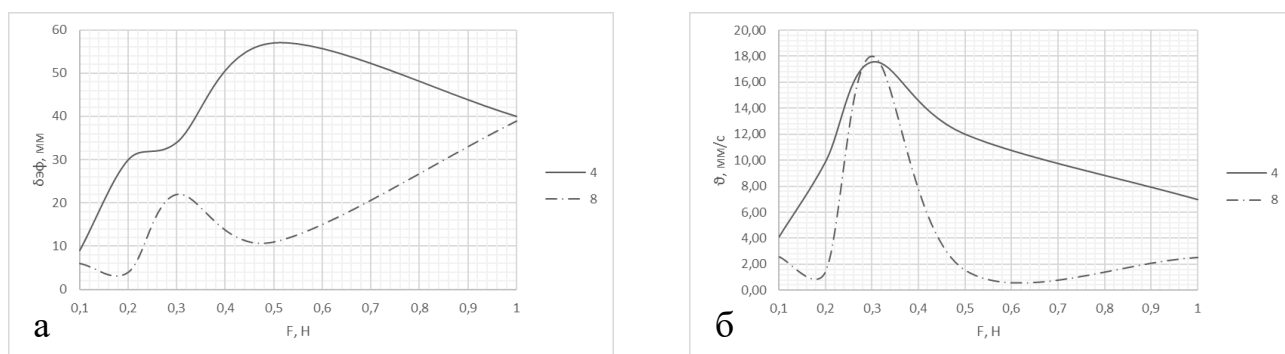


Рисунок 6. Влияние числа витков на эффективную деформацию (а) и скорость срабатывания (б)

Вопреки ожиданиям, увеличение числа витков негативно сказывается на эффективной деформации привода, что отражает рисунок 6 а. Тем не менее явным преимуществом длинного проводника является большее сопротивление, что позволяет снизить потребляемую силу тока.

В целях повышения компактности привода исследовано влияние формы профиля на грузоподъемность и быстродействие витых элементов (рисунок 7).

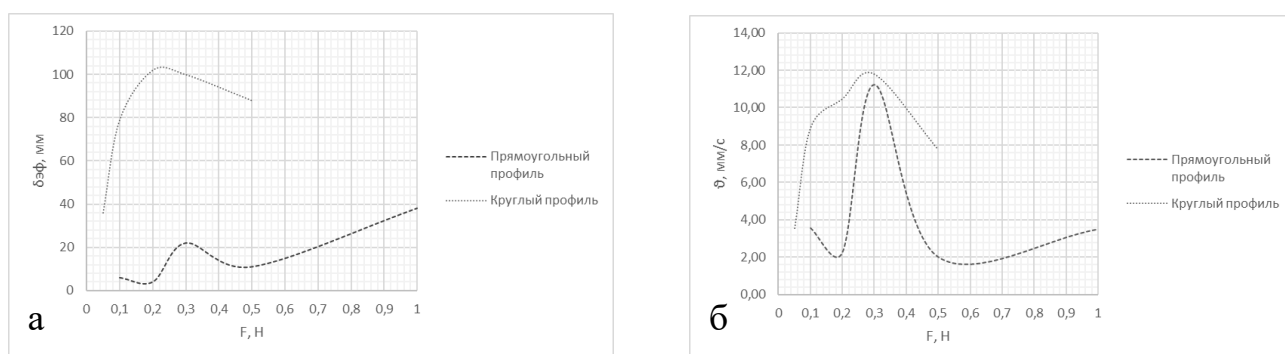


Рисунок 7. Влияние формы профиля на эффективную деформацию (а) и скорость срабатывания (б)

Как видно из рисунка 7 а, образец прямоугольного профиля значительно уступает аналогу круглой конфигурации. Это

объясняется тем, что деформации сплющенного образца возникают исключительно на перегибах, в то время как в цилиндрической конструкции наблюдается их равномерное распределение по всей длине. Тем же обусловлена и неэффективность синусоидальной формы.

В ходе испытаний было отмечено возникновение невосстанавливаемых деформаций некоторых образцов, вследствие чего принято решение о необходимости ограничения хода привода нитями из диэлектрика.

Выводы

На основании проделанной работы разработана конструкция гибкого привода, сочетающая компактность, простоту изготовления, низкую себестоимость. При массе 0,753 г устройство способно развивать усилие более 2 Н при максимальной скорости 8 мм/с. Существенным недостатком является низкий КПД, обусловленный высокими значениями потребляемой силы тока.

Результаты исследования послужат основой для дальнейшей разработки данного направления с целью увеличения КПД и скорости срабатывания мягкого привода. В перспективе подобные устройства могут внедряться в конструкции биомиметических конечностей антропоморфных роботов и протезов эндоскелетной конструкции [10].

Благодарность

Авторы работы выражают искреннюю благодарность сотрудникам БНТУ: заведующему кафедрой КИПП к.т.н. Савченко А.Л., к.т.н. Богдану П.С. и сотруднику ОЗ БНТУ «Политехник»: Заболоцкому А.В. за участие, консультации и помощь в работе.

Литература

1. Грузд, Н. А. Понятие бионического привода и его существующие аналоги / Н. А. Грузд, Е. И. Едало, С. Г. Монич // Новые направления развития приборостроения : материалы 15-й Международной научно-технической конференции молодых ученых и студентов, Минск, 20–22 апреля 2022 г. / Белорусский национальный технический университет ; редкол.: О. К. Гусев (пред. редкол.) [и др.]. – Минск : БНТУ, 2022. – С. 77-78.
2. Юревич Е.И. Основы робототехники: учеб. Пособие / Е.И. Юревич. – 3-е изд., перераб. и доп. – БХВ-Петербург, 2010. – 368 с.
3. Design of a High-Speed Prosthetic Finger Driven by Peano-HASEL Actuators / Zachary Yoder [et al.] // *Frontiers in robotics and AI* [Electronic resource]. – 2020. – Mode of access: <https://doi.org/10.3389/frobt.2020.586216>. Date of access: 14.03.2022.

4. Электрогидравлический привод Козлова А.А.: пат. СССР № 901611 / А.А.Козлов. – Оpubл. 30.01.1982.
5. Micromachined Shape-Memory-Alloy Microactuators and Their Application in Biomedical Devices / Mohammad Amri Zainal [et al.] // Micromachines. – 2015. – Vol. 6. – P. 879 – 901.
6. Бионическая конечность и способ ее изготовления. : пат. RU 2559417 / Д.А.Журавлев. – Оpubл. 10.08.2015.
7. Kim S Hawkes E, Cho K, Joldaz M, Foley J, Wood R. Microartificial muscle fiber using niti spring for soft robotics. In: IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, 2009. IEEE, New York, 2009, pp. 2228–2234.
8. Исследование режимов термообработки образцов из нитинола / В. Т. Минченя [и др.] // Наука – образованию, производству, экономике : материалы 13-й Международной научно-технической конференции. - Минск : БНТУ, 2015. - Т. 2. - С. 185.
9. The Effects of Cold Work and Heat Treatment on the Properties of Nitinol Wire / Masao J. Drexel [et al.] // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies May 7–11, 2006, Pacific Grove, California, USA Brian Berg, M.R. Mitchell, and Jim Proft, editors, p 447-454.
10. A. D. Deshpande, Z. Xu, M. J. V. Weghe, B. H. Brown, J. Ko, L. Y. Chang, D. D. Wilkinson, S. M. Bidic, and Y. Matsuoka, “Mechanisms of the anatomically correct testbed hand,” *Mechatronics*, IEEE/ASME Transactions on, vol. 18, no. 1, pp. 238–250, 2013.

СЕКЦИЯ 3

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ

МЕЛКОСЕРИЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Дудкина С.И., Андриюшин К.П., Шилкина Л.А., Резниченко А.Н.,
Андриюшина И.Н., Резниченко Л.А.*

Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт
физики, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, Россия,
e-mail: s.i.dudkina@yandex.ru

Аннотация. Методом одноосного горячего прессования (ГП) крупногабаритных блоков изготовлены разработанные авторами бессвинцовые экологически чистые сегнетопьезокерамические материалы на основе ниобатов натрия, калия, лития. Особое внимание уделено конструкции пресс-формы, способу нагрева спекаемых порошков и режимам ГП. Проведено сопоставление свойств (диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих) образцов выбранных материалов, изготовленных лабораторной и предлагаемой технологиями. Показано, что лучшими характеристиками обладают материалы, созданные в условиях мелкосерийного производства.

Введение

Ужестчившиеся требования к элементной базе электронной техники в плане исключения в используемых материалах токсичных элементов, прежде всего, свинца, составляющего основу практически всех промышленно выпускаемых изделий пьезоотрасли [1-2], вынуждают исследователей проводить поиск альтернативных композиций [3-7]. В связи с этим нами разработаны бессвинцовые среды на основе ниобатов натрия, калия, лития и отработана лабораторная технология их получения в рамках метода горячего прессования (ГП) [8]. Необходимость же массового производства таких материалов, обусловленная переходом на новую, «нетоксичную» элементную базу, диктовала и необходимость разработки дизайна таких материалов в условиях серийного (мелкосерийного) производства, обеспечивающего, кроме масштабирования технологии, оптимизацию их целевых свойств. Последнее сопряжено с рядом трудностей при переходе от изготовления единичных экспериментальных образцов к малотоннажному производству, требующему переработки больших

количеств материалов, получения крупногабаритных заготовок и функциональных элементов. Проблемой для указанных композиций является также получение изделий, не склонных к саморазрушению [9], с повышенной активностью к спеканию, однородных по керамическим и электрическим свойствам. Все это и предопределило выбор метода изготовления материалов – одноосное ГП крупногабаритных блоков.

Экспериментальные результаты, обсуждение

В рамках указанного метода прессуемая заготовка располагается в матрице между двумя соосными давящими пуансонами. Наиболее общая схема установок, использующих этот принцип, показана на рисунке 1а. Образец (5) помещается в матрицу (3) и окружается засыпкой (4). Давление, создаваемое прессом (1) посредством пуансонов (2), передается на образец. Разогрев пресс-формы до необходимой температуры производится нагревателем (6).

Наиболее распространенная конструкция пресс-формы, представленная на рисунке 1а, предусматривает обязательное использование подсыпки, которая исключает непосредственный контакт образца с материалом матрицы и пуансонов. В этом случае пресс-порошок предварительно прессуется в заготовки определенных размеров, которые затем помещаются в пресс-форму.

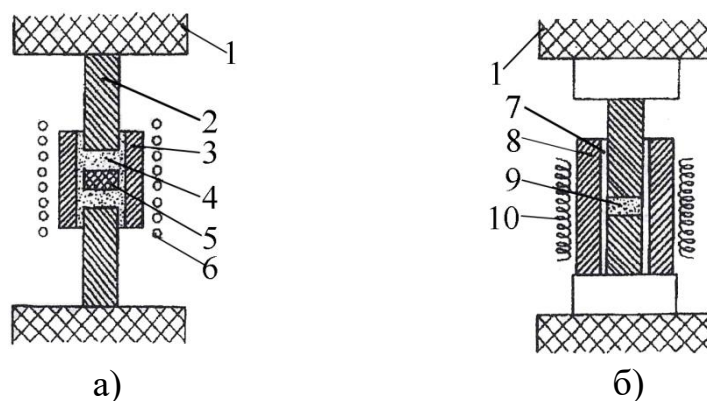


Рисунок 1. Схемы одноосного ГП.

Одним из главных элементов в ГП является пресс-форма. При наибольших значениях давления и температуры прессования пресс-форма в течение длительного времени не должна разрушаться и менять свои размеры. Кроме того, материал пуансонов и матрицы должен быть химически инертен по отношению к спекаемому образцу. Немаловажное значение имеет легкость обработки и её

стоимость. Наиболее подходящей пресс-формой для керамики типа ЦТС ($\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$) является двухкамерная конструкция (рисунок 1б), использующая тонкостенный вкладыш из керамики окиси магния (7) высокой чистоты. Этот вкладыш вставляется в толстостенную часть пресс-формы (8) из диборида титана или графита и служит в течение только одного цикла прессования. Главной отличительной чертой этой конструкции является то, что прессуемый порошок (9) засыпается непосредственно в пресс-форму и не отделяется от стенок и пуансонов инертной засыпкой.

Большое значение при ГП имеет и способ нагрева спекаемых порошков. Из всех источников тепла практически только электрический нагрев обеспечивает необходимое удобство и скорость нагревания, возможность концентрации тепла в определенном объеме с тем, чтобы обеспечить температуру прессовых механизмов, необходимую для их нормального функционирования. Таким образом, основным приемлемым решением является создание местного электрического нагрева в сочетании с искусственным в нужных частях охлаждением для защиты прессового оборудования от воздействия высоких температур.

На рисунке 2, взятом из [9], представлены графически различные режимы ГП с сохранением символов, предложенных К. Окадзаки.

1. Режим GP предусматривает постепенное увеличение давления за счет теплового расширения пресс-формы. Когда температура образца достигает максимального значения T_m , приложенное давление достигает величины P_h . Интересной особенностью является использование теплового расширения материала пресс-формы в качестве способа приложения давления.

2. Режим DP. Образец нагревается от комнатной температуры до T_m под постоянным давлением P_h . Спекание в этом режиме идет в условиях постоянного давления и поэтому представляет ценность для теоретических исследований.

3. Режим SP. Полное давление P_h прикладывается при достижении максимальной температуры T_m .

4. Режим OP. Небольшое давление P_0 прикладывается к образцу от комнатной температуры до некоторой температуры T_c , после чего оно увеличивается до своего максимального значения.

5. Режим NP. Давление P_0 приложено к образцу от комнатной температуры до температуры T_n . Начиная с температуры T_n давление

постепенно увеличивается до своего максимального значения при конечной температуре T_m .

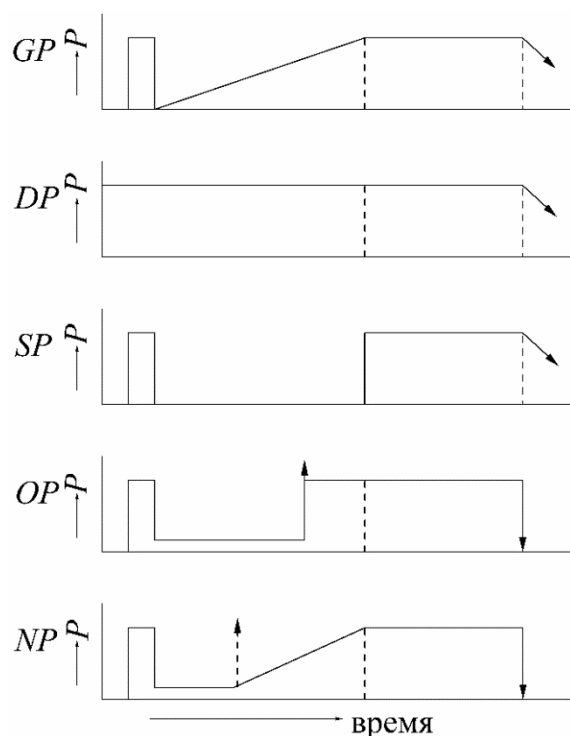


Рис. 2. Различные режимы ГП.

Также как и К. Окадзаки, мы отдаем предпочтение режимам SP и OP, как обеспечивающим наибольшее уплотнение и спекание.

Описанным методом получены экологически чистые (бессвинцовые) материалы на основе ниобатов натрия, калия, лития с параметрами, указанными в таблице, перспективные для использования в СВЧ – технике. Кроме того, высокая скорость звука в них позволяет упростить технологию изготовления пьезоэлементов за счет увеличения толщины при работе на высоких частотах, а также обеспечивает хорошее согласование элементов с внешней цепью по электрическому сопротивлению.

Сравнение свойств таких материалов, полученных в условиях мелкосерийной и лабораторной технологий, показало усиление пьезоактивности в первом случае на 20÷25 %, что позволяет рекомендовать эту технологию в промышленную практику.

Таблица. Электрофизические параметры материалов, полученных в условиях мелкосерийного производства

Материал на основе	Электрофизические параметры*)							
	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	K_p/K_{15}	$ d_{31} $, пКл/Н	$ g_{31} $, мВ•м/Н	Q_M	V_1^E , км/с
(Na, Li)NbO ₃	370	120	1.6	0.22/0.31	12	10.5	1000	5.90
(Na, K)NbO ₃	420	460	2.5	0.42/0.60	45	10.0	150	5.40

*) T_K – температура Кюри, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, K_p, K_{15} – коэффициенты электромеханической связи радиальной и сдвиговой мод колебаний образцов, соответственно, $|d_{31}|$ – пьезомодуль, $|g_{31}|$ – пьезочувствительность, Q_M – механическая добротность, V_1^E – скорость звука.

Выводы

Разработан способ изготовления бессвинцовых экологически чистых сегнетопьезокерамических материалов на основе ниобатов натрия, калия, лития методом одноосного горячего прессования в виде крупногабаритных блоков, из которых готовятся партии пьезоэлементов различных типов. Показано, что материалы, созданные в условиях мелкосерийного производства, обладают более высокими электрофизическими параметрами по сравнению с лабораторными образцами.

Представленные результаты целесообразно использовать при разработке сегнетопьезоэлектрических материалов на основе ниобатов щелочных металлов с улучшенными свойствами и устройств на их основе.

Статья подготовлена по материалам Выпускной квалификационной работы одного из соавторов – Резниченко А.Н.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности в 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(ГЗ0110/23-11-ИФ) «Мультикомпонентные интеллектуальные структуры: фазопереходные кроссинг-эффекты и стратегии ускоренного дизайна эко-систем для технологий цифрового проектирования устройств контроля параметров физических сред».

Использовано оборудование Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел».

Литература

1. 2003 Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment *Official Journal of the European Union L 37* **46** 19
2. 2011 Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment *Official Journal of the European Union L 174* **54** 88
3. Rödel J, Jo W, Seifert K T P, Anton E M, Granzow T, Damjanovic D 2009 Perspective on the development of lead-free piezoceramics *J Am Ceram Soc* **92** 1153
4. Tou T, Hamaguti Y, Maida Y, Yamamori H, Takahashi K, Terashima Y 2009 Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics and its application to ultrasonic cleaner *Jpn J Appl Phys* **48** 07GM03
5. Rödel J, Webber K G, Dittmer R, Jo W, Kimura M, Damjanovic D 2015 Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application *J Eur Ceram Soc* **35** 1659
6. Murakami S, Wang D, Mostaed A, Khesro A, Feteira A, Sinclair D C 2018 High strain (0.4%) $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics and multilayers *J Am Ceram Soc* **101** 5428
7. Yuan H, Li L, Hong H, Ying Z, Zheng X, Zhang L, Wen F, Xu Z, Wu W and Wang G 2021 Low sintering temperature, large strain and reduced strain hysteresis of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics for piezoelectric multilayer actuator applications *Ceramics International* **47** 31349
8. Okazaki K 1969 *Ceramic Engineering for Dielectrics* (Tokyo)
9. Бондаренко Е И., Комаров В Д, Резниченко Л А, Чернышков В А 1988 Саморазрушение сегнетокерамики *ЖТФ* **58** 1771

КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОКОРУНДА

Харитонов Д.В., Шер Н.Е., Анашкина А.А., Куликова Г.И., Алексеев М.К.

Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г.Ромашина», г. Обнинск Калужской обл., Россия

Аннотация. В настоящей работе рассматривается технология изготовления керамического конструкционного материала на основе микропорошков электрокорунда с использованием спекающей добавки, состоящей из смеси порошков муллита и алюмомагниево-шпинели. Комплекс свойств разработанного корундового материала с повышенными физико-механическими свойствами обеспечивает перспективу его применения в изделиях конструкционного назначения, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических и тепловых нагрузок, абразивного износа и агрессивных сред.

В производстве корундовой керамики в качестве сырья традиционно используются продукты первичной переработки бокситов – глиноземы. На российском рынке представлено несколько марок глиноземов – Г-0, Г-00, ГН, ГК и др., которые существенно отличаются друг от друга по уровню загрязнения примесями щелочей, дисперсности, а также количеству метастабильных кристаллических фаз оксида алюминия [1, 2, 3].

Использование промышленных глиноземов в керамической технологии, как правило, предполагает проведение таких подготовительных операций, как помол, термообработка или совместный синтез их со спекающими добавками с целью измельчения и перевода в α -модификацию, что обуславливает дополнительные трудо- и энергозатраты производства.

Особой разновидностью сырья является электрокорунд, получаемый плавлением технического глинозема в электропечах при температурах 2100-2400 °С. Этот способ позволяет получать «белый» корунд, который по фазовому составу представляет собой исключительно α - Al_2O_3 с содержанием последнего 99,0-99,5 % мас. [1,4,5].

В последнее десятилетие на предприятии ООО «Технокерамика» освоено производство высокочистых микронных порошков электрокорунда с диапазоном размеров частиц от сотен и единиц микрон до субмикронных фракций. Фракционный состав выпускаемой продукции различных марок соответствует

классификации российского ГОСТ 3647-80. В связи с этим, использование промышленных тонкодисперсных порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, не требующих никакой дополнительной механической или термической обработки для получения конструкционной корундовой керамики, представляет большой научно-практический интерес.

Для разработки конструкционной корундовой керамики в настоящем исследовании использовали порошок электрокорунда марки F1500. Изучение морфологии его частиц в электронном сканирующем микроскопе EVO 40 XVP («Zeiss») показало, что зерна корунда имеют обломочную и осколочную форму (рис. 1).

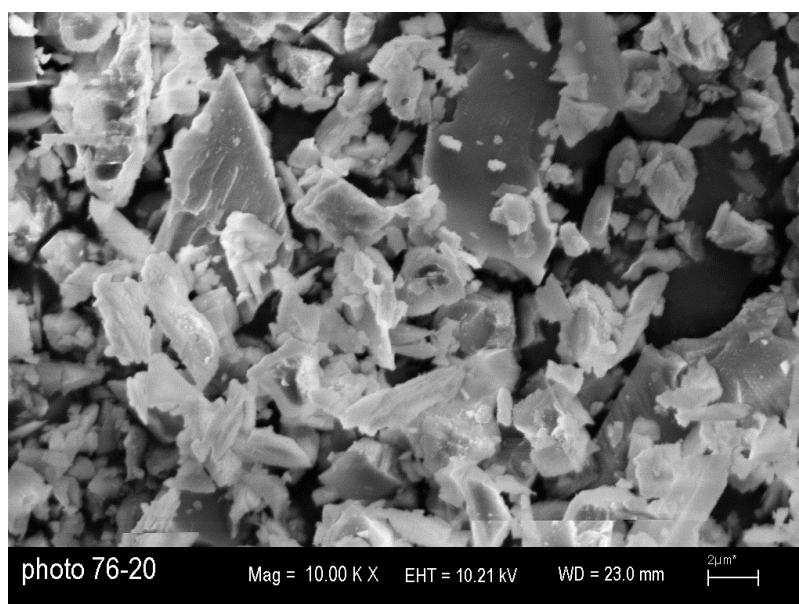


Рисунок 1. Фотография частиц порошка электрокорунда F1500

Согласно результатам определения гранулометрического состава порошка на приборе «Analizette 22» методом рассеивания лазерного луча, электрокорунд F1500 характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам, при этом зерна менее 1 мкм составляют ~10 %, от 1 до 5 мкм с максимумом при ~2 мкм – около 80 % и более 5 мкм – порядка 10 % (рис. 2). Частицы менее 0,5 мкм и более 23 мкм практически отсутствуют.

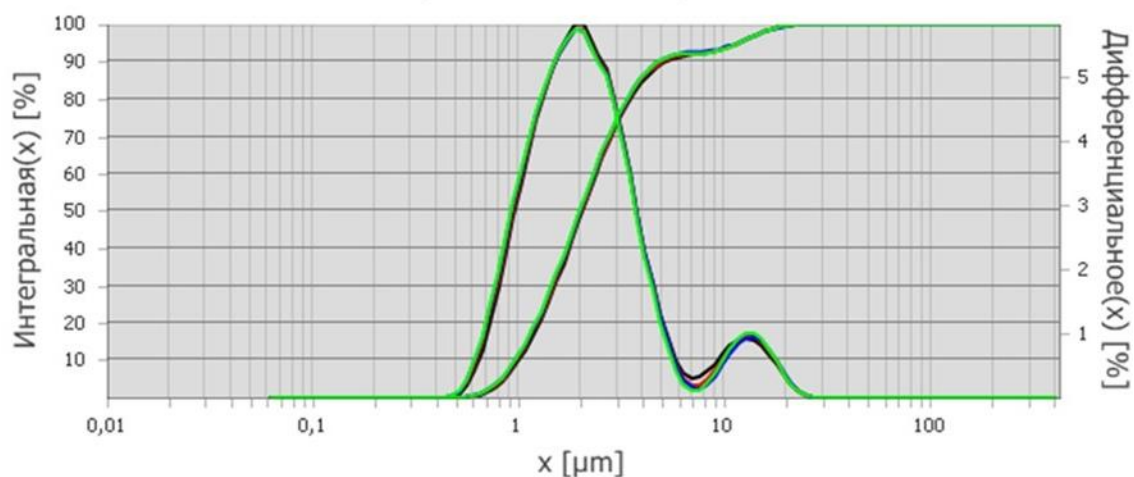


Рисунок 2. Распределение частиц по размерам порошка электрокорунда F1500

В настоящей работе получение конструкционного корундового материала на основе электрокорунда F1500 проводили с применением спекающей добавки системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3$, которую готовили путем помола в шаровой мельнице в течение 10-14 часов смеси порошков алюмомагниевого шпинели «CERALIT AMS78» фракции 0-0,045 мм и плавленного муллита ПМЛП с размером частиц 0-1,0 мм.

Технология получения материала с применением способа полусухого прессования состоит из последовательных операций смешивания порошков F1500 со спекающей добавкой «шпинель : муллит = 1 : 4» в количестве 4-7 % мас., приготовления пресс-порошка путем увлажнения смеси 0,5-2,0 % водным раствором синтамида 5К в количестве 5-7 % мас. с последующей протиркой на сите, формования заготовок при 30-50 МПа и обжига изделий при 1580-1640°C.

Свойства корундовой керамики, полученной по разработанной технологии, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства корундового материала на основе порошка электрокорунда F1500

Наименование свойств	Значения показателей
Содержание оксида алюминия, % мас.	98,5–98,8
Плотность кажущаяся, г/см ³	3,83–3,93
Пористость открытая, %	0,0–0,1
Модуль Юнга, ГПа	350–390
Предел прочности при поперечном изгибе, МПа	350–440
Вязкость разрушения, МПа·м ^{1/2}	4,9 – 5,2
Микротвердость основной фазы HV, ГПа	14,0–16,0
Скорость прохождения УЗ-волн $\times 10^{-3}$, м/с	10,3–10,7

Материал на основе электрокорунда F1500 и спекающей добавки «шпинель – муллит» имеет мелкозернистую микроструктуру с преобладающими размерами отдельных зерен 4-10 мкм (рис. 3), что определяет его повышенные физико-механические характеристики.

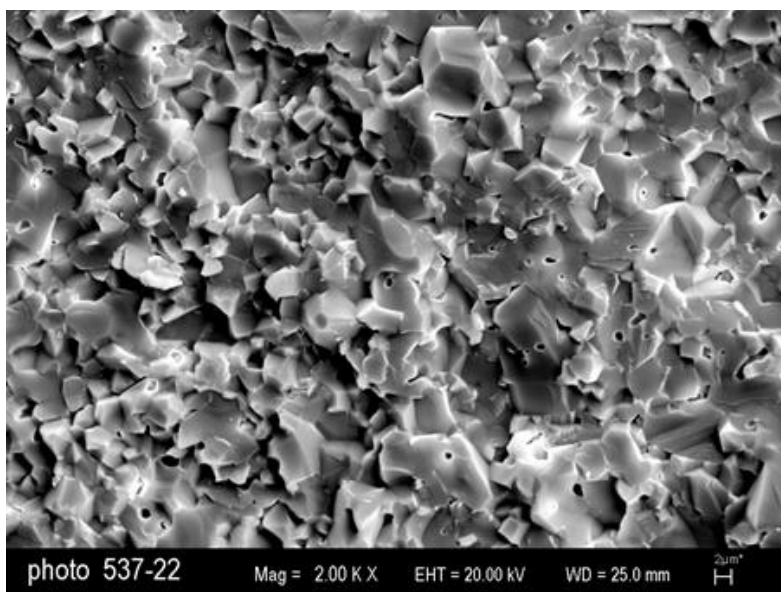


Рисунок 3. Фотография микроструктуры материала на основе электрокорунда F1500, определенной на электронном сканирующем микроскопе EVO 40 XVP («Zeiss»)

Комплекс свойств разработанного корундового материала обеспечивает перспективу его применения в изделиях конструкционного назначения, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических и тепловых нагрузок, абразивного износа и агрессивных сред.

Литература

1. Кайнарский И.С. Корундовые огнеупоры и керамика / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева, И.Г. Орлова – М.: Металлургия, 1981. – 167 с.
2. Непочатов Ю.К. Разработка составов и технологии получения корундовой бронекерамики с радиопоглощающим феррит-содержащим покрытием. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Непочатов Юрий Кондратьевич – Новосибирск, 2014. – 174 с.]
3. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 / А.М. Абызов // Новые огнеупоры, 2019. –№1. –с.16–23.
4. Введение в техническую керамику / под ред. Шевченко В.Я. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
5. Будников П.П., Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 553 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЛАСТОНитОВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.А. Перкин, Р.А. Пимкин
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

АО ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина
Обнинск Россия.

Аннотация: в данной работе исследована возможность получения керамики на основе волластонита с применением литья под давлением. Образцы формовали шликерным литьем под давлением в полимерные формы. Достигнуто сокращение времени формования в 60-70 раз.

Ключевые слова: волластонит, керамика, литье алюминия, специальный огнеупор, формование под давлением.

Введение

По общему объему производства и экспорта алюминия Россия занимает второе место в мире после США. Несмотря на это, в нашей стране уделяется мало внимания разработке специальных огнеупорных материалов для цветной металлургии. Практически в России их не производят. Поэтому алюминиевые заводы для своих нужд используют, как правило, или асбестосодержащие тканые и формованные материалы, или огнеупоры, предназначенные для черной металлургии.

Динамично развивающаяся алюминиевая промышленность России остро нуждается в специальных огнеупорах, дефицит которых в настоящее время покрывается исключительно путем контрактных закупок импортной продукции. В то же время спрос на разработку отечественных огнеупорных волластонитовых материалов постоянно растет, так как российские алюминиевые заводы коммерчески заинтересованы в приобретении спецогнеупоров на внутреннем рынке.

Волластонит - основной и перспективный материал, который используют в алюминиевой промышленности, ввиду своей низкой цены и большого количества месторождений минерала. Волластонит – метасиликат кальция является природным минералом, относящимся к классу цепочечных силикатов. Химическая формула –

$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (CaO – 48,2 %, SiO_2 – 51,8 % масс.). Волластонит существует в двух модификационных формах: α $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – псевдоволластонит, и β - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – собственно природный волластонит [3, стр. 330]. Плотность α -модификации – 2,905 г/см³, а β -модификации – 2,915 г/см³. При 1125°C волластонит необратимо переходит в псевдоволластонит, и этот переход сопровождается изменением структуры и объема. Температура плавления α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 1544°C. Природный волластонит зачастую состоит в значительной мере из ксонотлита – гидросиликата кальция состава $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ ($\text{C}=\text{CaO}$; $\text{S}=\text{SiO}_2$; $\text{H}=\text{HO}$), который при нагреве выше 700°C разлагается до волластонита.

Для природного волластонита характерна игольчатая структура кристаллов, при раскалывании которых образующиеся зерна сохраняют вытянутую форму. Именно такая структура минерала и определяет его основное использование как микроармирующего наполнителя (рис. Использование природного волластонита- β $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в составе силикатных масс на основе известково - кремнеземистых вяжущих предполагает улучшение эксплуатационных свойств футеровочных материалов и изделий для литья алюминия благодаря метасиликатному составу и цепочечной структуре минерала волластонита, подобных важнейшим низкоосновным гидросиликатам кальция; игольчатому габитусу кристаллов, при раскалывании которых образующиеся зерна сохраняют вытянутую форму, при любой степени измельчения, способствующих формированию прочностных структур изделий за счет армирующего эффекта; и свойств волластонитового минерала, характеризующегося высокой термической и химической стойкостью, выражающейся в несмачиваемости волластонитосодержащих изделий алюминиевым расплавом [1].

Данный материал не пластичен, по этой причине добавляют пластичный компонент из числа гидроалюмосиликатов для адаптации к формованию.

Следует отметить, что разработанные технологии получения волластонитовой керамики, предусматривают формование заготовок способом полусухого прессования, который имеет свои ограничения по возможности изготовления крупногабаритных изделий. В то же время становится все более насущным расширение ассортимента волластонитовой продукции, производство которой требует освоения других технологических методов формования. Это

крупномасштабные футеровочные секции и блоки желобов алюмопроводов, длинномерные термopарные защитные трубы и чехлы, толстостенные тепловые насадки и целый ряд других фасонных изделий.

Для разработки технологии изготовления таких изделий логичным является использование шликерного литья в гипсовые формы как способа формования, позволяющего получать сложнопрофильные и крупногабаритные изделия практически без механической обработки или с минимальной доводкой до требуемых размеров, но, в свою очередь, такой способ не рационален с точки зрения продолжительности.

Методика эксперимента

Одним из вариантов решения существующих проблем является изменение способа получения готовых изделий – поиск альтернативы традиционному шликерному литью с одновременным сохранением того же уровня свойств. Было изучено и проанализировано множество методов формования: криогенное, формование с помощью автоклавы, полусухое прессование, шликерное литье в гипсовые формы и т. д. Для исследования выбор был сделан в пользу перспективного способа получения заготовок такого, как формование под давлением. Данный метод имеет ряд преимуществ: небольшая длительность набора заготовки; равномерное распределение основных свойств по объёму изделия: кажущаяся плотность и открытая пористость; недорогостоящая оснастка; нетрудоемкий процесс формования, многократное использование формующего комплекта, долговечность эксплуатации. Благодаря применению такого способа формования, можно избежать использования этапа механической обработки изделия в технологическом процессе.

Предлагаемый метод формования основан на применении внешнего давления, за счет которого шликер проникает в закрытую полимерную форму.

В качестве основного сырья для получения волластонитовой керамики был использован природный волластонитовый концентрат марки ВП-25 (табл.1).

Таблица 1. Минералогические показатели порошка ВП-25

Фазовый состав ВП-25	Формула	Содержание фазы, % масс.
Волластонит	β - CaO•SiO ₂ , C ₆ S ₆ H	79-82
Кварц	SiO ₂	5-7
Кальцит	CaCO ₃	5-7
Гранат	Ca ₃ (Fe,Al) ₂ Si ₃ O ₁₂	2-3
Пироксен	Ca(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	3-5
Полевой шпат	NaAlSi ₃ O ₈	1-2

Гранулометрический состав был определен с помощью лазерного анализатора размеров частиц LA-960, в соответствии с результатами которого процентное содержание частиц размером от 10 до 50 мкм составляет около 34%; от 50 мкм и выше около 42%; частиц менее 5 мкм не обнаружено. (рис.1)

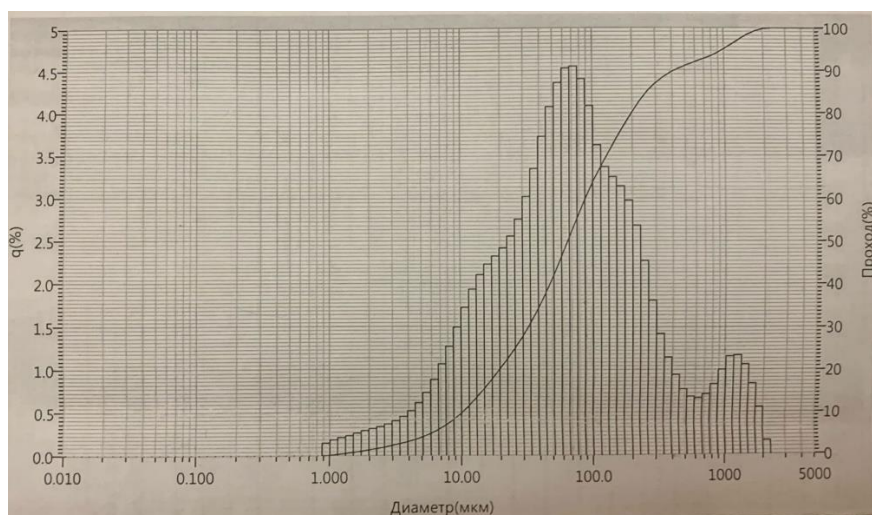


Рисунок 1. (Распределение частиц порошка ВП-25 по размерам)

В целях экспериментальной работы использовали шликер на основе концентрата природного волластонита марки ВП-25, с добавлением каолина и глины, из расчета 10 и 10 % масс соответственно [2]. Количество вводимой в шликер воды должно обеспечивать влажность суспензии 29-32% масс. В качестве разжижающего электролита использовали кальцинированную соду и жидкое стекло. рН такого шликера составила 10,4-10,8.

Результаты эксперимента

Опытным путем было доказано, что величина давление, как и время выдержки практически не влияет на свойства изделия, в отличие от времени набора массы (рис. 2).

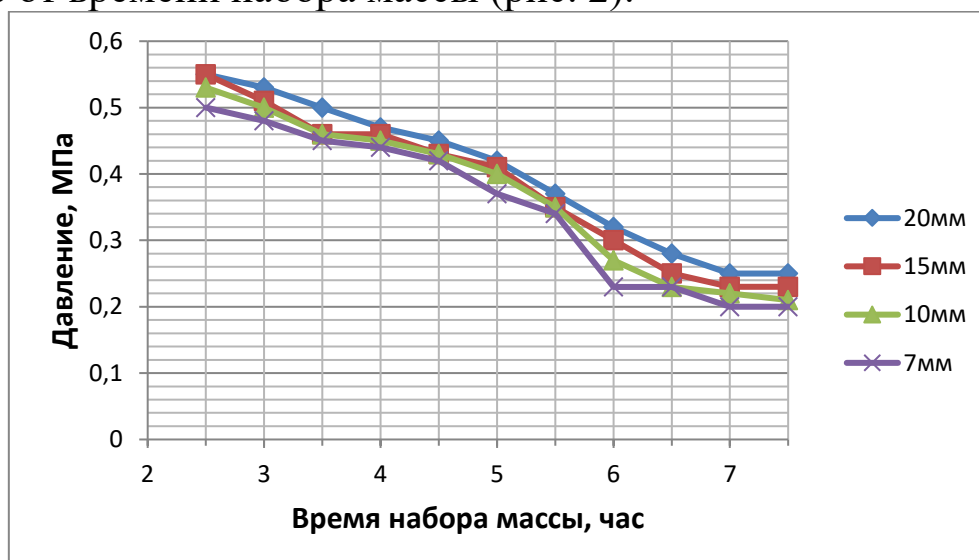


Рисунок 2. Зависимость времени набора массы сырца от приложенного давления, учитывая толщину стенки образцов.

В результате проведенного исследования, можно сделать вывод, что свойства изделий полученных с применением способа формования под давлением, сравнимы со свойствами изделий полученных классическим литьем. Важный показатель, которого получилось достичь, это значительное сокращения времени формования практически в 60-70 раз.

Таблица 2. Свойства изделий, полученные двумя способами

Параметр	Классическое литье	Литье под давлением
Длительность формования t , ч	150-180	4-2,5
Кажущаяся плотность ρ , г/см ³	1,592	1,723
Пористость Π , %	38,65	33,67
Водопоглощение W , %	20,55	19,52
Предел прочности изг. $\sigma_{изг}$, МПа	12	11
Предел прочности сж. $\sigma_{сжат}$, МПа	19	17,5
Разноплотность	3%	1%
Термостойкость (800–27 С°), кол-во циклов	10	8

Образцы, полученные предложенным методом отличаются более равномерной структурой и отсутствием видимых дефектов (рис. 3).



Рисунок 3. (образцы прошедшие термоциклирование)

Литература

1. Харитонов Д.В., Горчаков Л.И., Лемешев Д.О. и др. Керамика из волластонита для литейных установок металлургической промышленности// Цветные металлы. 2021. № 946. С. 7-12.
2. Русанова Л.Н. и др. Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности// Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 5. С. 39-44.
3. Будников П.П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972.-552с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЛСТОСТЕННЫХ ЗАГОТОВОК, ОТФОРМОВАННЫХ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

К.А. Конкина¹, Е.В. Маслова², А.А. Анашкина²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

²АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия

Аннотация: в работе исследован процесс электрофоретического формования для получения толстостенных изделий из кварцевой керамики, сокращена длительность формования, изучены основные физико-механические свойства материала заготовок традиционного и электрофоретического формования.

Ключевые слова: электрофоретическое формование, кварцевая керамика, шликер.

Введение

Одним из ведущих керамических материалов для исследования в получении термостойких и радиопрозрачных изделий являются материалы из кварцевой керамики, получаемой из кварцевого стекла по керамической технологии. Кварцевая керамика широко применяется в области производства технической керамики, при изготовлении различных видов огнеупоров и радиопрозрачных изделий. Её основные свойства, такие как относительно высокая термическая стойкость, низкий показатель ТКЛР, хорошая диэлектрическая проницаемость и малые диэлектрические потери, являются стабильными в широком интервале температур [1-3].

Формование керамических заготовок проводится с помощью шликерного литья [2-4]. Сущность этого метода заключается в заливке стабилизированной суспензии в форму с пористой поверхностью. Такие формы традиционно изготавливают из гипса или другого подобного материала. После продолжительного времени производят удаление жидкости из заготовки с помощью сушки. Данный способ активно используется в промышленности, однако для получения толстостенных заготовок он имеет свои немаловажные недостатки: низкая эффективность производства, связанная с длительностью процесса формования, непродолжительный срок службы гипсовых форм, не равномерное распределение свойств

материала по объему заготовки и вследствие этого высокая вероятность образования трещин в толстостенных изделиях при термической обработке [2, 4].

В связи с вышесказанным для увеличения производительности и повышения качества выпускаемых изделий актуален поиск иной технологии изготовления толстостенных заготовок из кварцевой керамики.

Экспериментальная часть

Одним из вариантов решения существующих проблем является изменение способа получения заготовок – поиск альтернативы традиционному шликерному литью с одновременным сохранением того же уровня свойств. Было изучено и проанализировано множество ускоренных методов формования: криогенное и центробежное формование, формование под давлением и т.д. Для исследования выбор был сделан в пользу перспективного способа получения заготовок такого, как электрофоретическое формование. Данный метод имеет ряд преимуществ: небольшая длительность набора заготовки; равномерное распределения основных свойств по объёму изделия: кажущаяся плотность и открытая пористость; недорогостоящая оснастка; нетрудоемкий процесс формования.

В настоящей работе исследован процесс формования толстостенных изделий с помощью электрофореза. Для эксперимента был выбран шликер, приготовленный для серийных изделий на основе кварцевого стекла.

Установка состоит из емкости с двумя электродами, расположенными на одинаковом расстоянии друг от друга, чтобы обеспечить однородность электрического поля. Для своевременного удаления свободной воды в катоде были сделаны отверстия. На рисунке 1 показана зависимость плотностей сырцовых и обожженных заготовок от различных значений силы тока при проведении эксперимента. Оптимальной для набора массы с необходимыми характеристиками выбрана сила тока 16 мА.

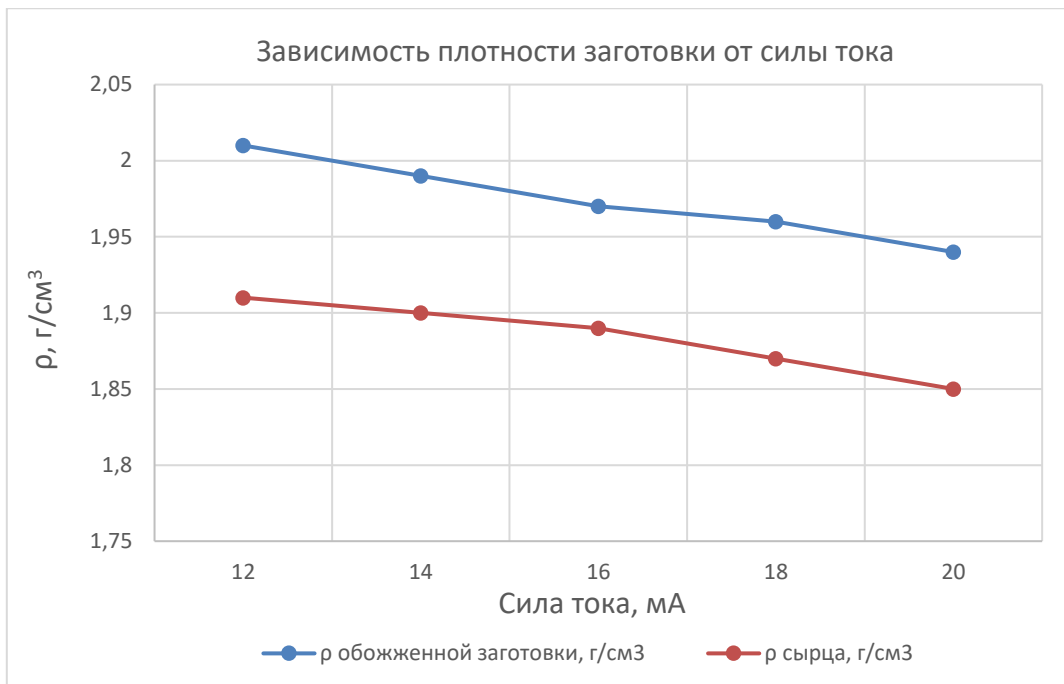


Рис. 1. Зависимость плотностей заготовок до и после обжига от значений силы тока при электрофоретическом формовании.

Для сравнения свойств заготовки, полученной методом электрофоретического формования на представленной выше установке, была отформована заготовка таких же размеров (толщиной 70 мм и высотой 50 мм) методом шликерного литья в гипсовую оснастку.

На полученных заготовках были определены основные свойства, представленные на рисунке 2.

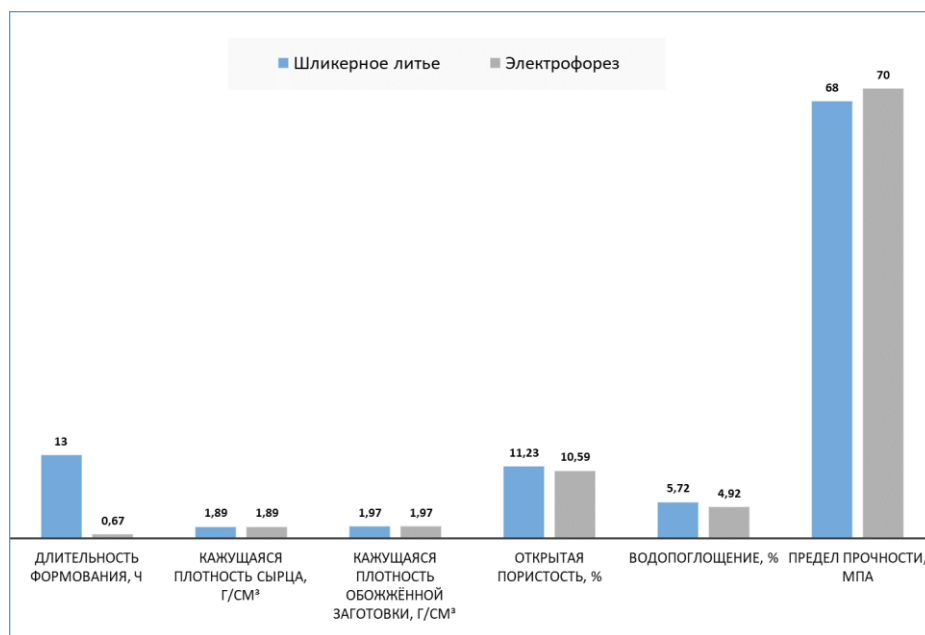


Рис. 2. Свойства материала заготовок, полученных шликерным литьём и электрофорезом.

Свойства материала заготовок, полученных разными способами формования, существенно не отличаются, но, стоит отметить, что при электрофоретическом формовании длительность набора заготовки удалось сократить почти в 20 раз.

Для оценки равномерности свойств готовых изделий, получаемых различными методами формования, заготовки были разделены на части по высоте и толщине. При определении кажущейся плотности диапазон полученных значений при электрофоретическом формовании находился в интервале 1,96 – 1,99 г/см³, при шликерном литье: 1,93 – 2,00 г/см³. При сравнении значений можно утверждать о высоком уровне равномерности материала у изделия, отформованного с помощью электрофореза.

Вывод

Полученные в результате эксперимента данные о скорости набора заготовки и физико-механических характеристиках указывают на верный выбор направления для изучения формования толстостенных заготовок и перспективу дальнейших исследований в данном направлении.

Дальнейший вектор исследования будет направлен в сторону подбора оптимальных параметров формования для разработки технологии изготовления толстостенных заготовок из кварцевой керамики с применением электрофоретического формования.

Литература

1. Харитонов Д.В., М.С. Тычинская, А.А. Анашкина, Н.А. Макаров, Д.О. Лемешев. Керамические материалы для авиации и космоса. Учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – 120 с.
2. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 2. Сравнительный анализ основных свойств материалов, используемых для создания головных обтекателей ракет. //Новые огнеупоры, 2010, №7, - с.38-44
3. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 3. Технология изготовления кварцевых и стеклокристаллических обтекателей, проблемы и перспективы улучшения. //Новые огнеупоры, 2010, №8, с43-49
4. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Обзор методов электрофоретического формование керамических изделий из водных шликеров неорганических материалов. //Огнеупоры и техническая керамика 2003г., №9 – с.16-25

ПОЛУЧЕНИЕ СПОДУМеновой КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГОРЯЧЕГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Р.А. Пимкин, Ю.А. Перкин

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия

Аннотация: В настоящей работе исследована возможность получения сподуменовой керамики с применением метода горячего литья под давлением, с целью усовершенствовать технологический процесс и решить проблему производства. Образцы формовали горячим литьем с парафиновой связкой в гипсовые формы. В результате были получены образцы со схожими свойствами, по сравнению с образцами полученными классическим шликерным литьем, и не требующие механической обработки.

Ключевые слова: литий-алюмосиликатная керамика, горячее литье, сподумен, полуфабрикат изделия.

Введение

Развитие науки и технологий затрагивают практически все сферы и области деятельности человека. А вместе с тем растет и необходимость в создании новых материалов, обладающих уникальными свойствами. В настоящее время особое внимание уделяется разработке керамических материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. В частности, стеклокристаллические материалы (ситаллы) пользуются повышенным спросом в разных областях промышленности благодаря своим уникальным характеристикам. Изделия из ситаллов обладают высокой эрозионной устойчивостью и способны сохранять стабильность своих характеристик при длительном пребывании в жестких климатических условиях. Материал ОТМ-357 является стеклокерамикой литий-алюмосиликатного состава, которая обладает идеальной поликристаллической структурой (рис. 1).

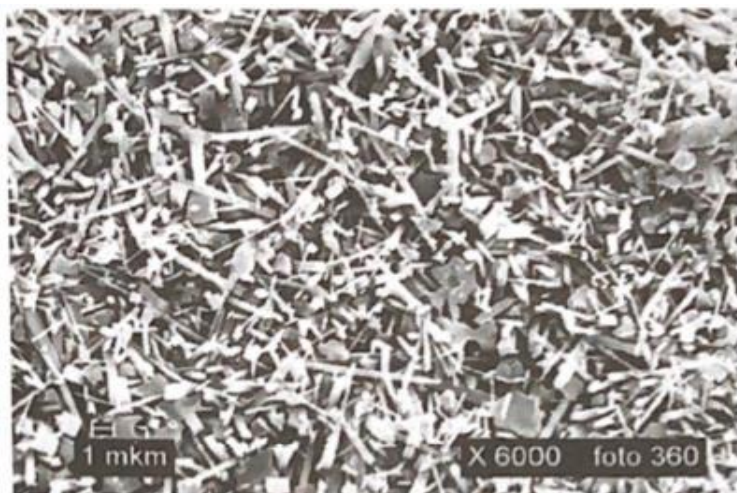


Рис. 1. Структура стеклокерамики литий-алюмосиликатного состава [1].

Такое строение обеспечивается небольшим размером образованных кристаллов и их хаотичным расположением, которое означает, что свойства такой стеклокерамики не зависят от направления измерения. Несмотря на то, что отдельные кристаллы могут сами по себе обладать неодинаковыми свойствами в разных кристаллографических направлениях, в стеклокерамике подобная анизотропия уничтожается благодаря усреднению [2]. Стеклокерамика имеет порядка 2-3% закрытых пор, которые являются локализаторами распространения трещин, а также снижают уровень значений модуля упругости, благодаря чему повышается термостойкость материала. Стоит добавить, что данная закрытая пористость никак не снижает механическую прочность.

Процесс производства изделия из данного материала включает следующие основные операции: варка исходного литий-алюмосиликатного стекла, приготовление водного шликера на его основе, формование заготовки в гипсовой форме, сушка заготовки, кристаллизация и спекание. Однако, такой способ изготовления требует последующей механической обработки, что является существенным недостатком. Помимо времязатратности данного процесса, возникает сложность при изготовлении фасонных деталей.

Методика эксперимента

Способом решения данной проблемы может быть замена технологии получения изделий классическим шликерным литьем на горячее литье с парафиновой связкой, при которой механическая обработка изделий не требуется.

Данный метод основан на получении керамического полуфабриката за счёт образования промежуточной дисперсной системы порошок-связка, которая и обеспечивает технологическую возможность получения изделий заданной формы [3]. Составными элементами промежуточной системы являются порошок и технологическая связка. Последняя объединяет частицы порошка в дисперсную систему. Важной отличительной особенностью в технологии горячего литья керамических изделий по сравнению с классической пластичной керамической технологией является то, что в первом структура и свойства дисперсной фазы в промежуточной системе и в готовом изделии одинаковы. Поэтому для метода горячего литья в качестве исходного сырья необходимо использовать предварительно закристаллизованный материал, в качестве которого идеально подходит ОТМ-357, приготовленный из закристаллизованного гранулята стекла. Изделия, изготовленные способом горячего литья, обладают высокими показателями огнеупорности, прочности и термостойкости, довольно широким интервалом открытой пористости в зависимости от концентрации термопластичной связки в шликере, а также целого ряда технологических параметров их изготовления [4].

Опытным путем была установлена методика эксперимента, которая заключается в следующих этапах. Помол исходного материала, приготовленного из закристаллизованного гранулята стекла, до площади удельной поверхности равной 6000-7000 см²/г. Гранулометрический состав полученного порошка, определенный на лазерном анализаторе размеров частиц HORIBA LA-960, представлен на рис. 2. В соответствии с результатами которого содержание частиц размером от 0,05 до 1 мкм составляет около 17%; от 1 до 50 мкм около 56 %; частиц менее 0,05 мкм не обнаружено. Далее происходит смешивание полученного порошка с разогретой до 70 °С термопластичной органической связкой, состоящей из парафина и воска, взятых в соотношениях к материалу 13% и 0,8% соответственно. Формование керамического полуфабриката методом наливного литья и методом горячего литья под давлением 0,2 МПа в алюминиевые формы. Первая стадия термообработки (удаление технологической связки), производящаяся с участием адсорбента и подъёмом температуры с шагом 10°С в час до 1000°С. Вторая стадия термообработки (спекание), производящаяся при 1200°С.

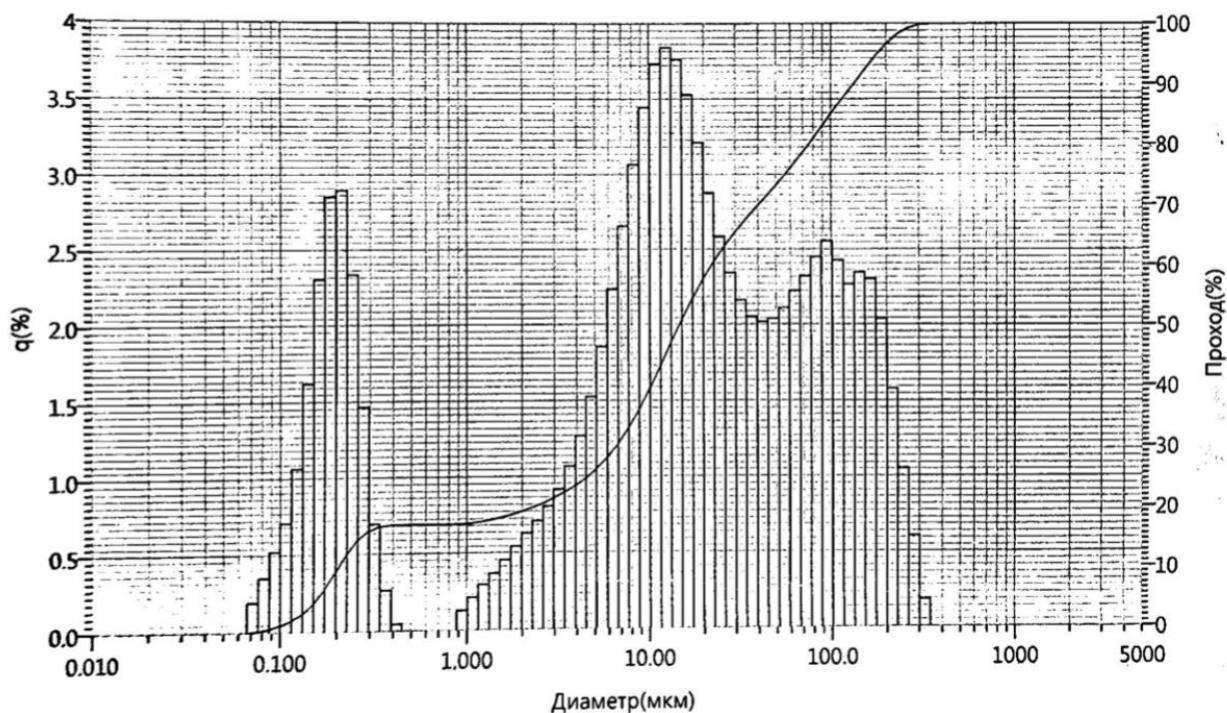


Рис. 2. Гранулометрический состав полученного порошка.

Результаты эксперимента

В результате эксперимента были получены изделия со следующими характеристиками, представленные в таблице 1.

Также с целью установления фазового состава был проведен рентгенофлуоресцентный анализ обожженного изделия, полученного литьем под давлением на дифрактометре рентгеновском Empyrean при температуре 22,5°C и влажности 28,0 %. В результате анализа было установлено, что основной кристаллической фазой является твердый раствор переменного состава на основе β-сподумена, на рентгенограмме обозначен, как литий-алюмосиликат LiAlSiO_8 (рис. 3).

Таблица 1. Свойства изделий при разных видах формования.

Свойства	Наливное литье	Литье под давлением	Шликерное литье
Плотность, кг/м ³	1900	2000	2450
Открытая пористость, %	24	19	0,2
Водопоглощение, %	12	10	0,1
Прочность при изгибе, МПа	30	50	110
Удельная теплоемкость в интервале 20-600°С, кДж/кг·К	0,99	0,87	0,92
Диэлектрическая проницаемость ϵ ($f=10^{10}$ Гц; 20°С)	4,56	4,8	7,1
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ ($f=10^{10}$ Гц; 20°С)	0,0075	0,0060	0,0134

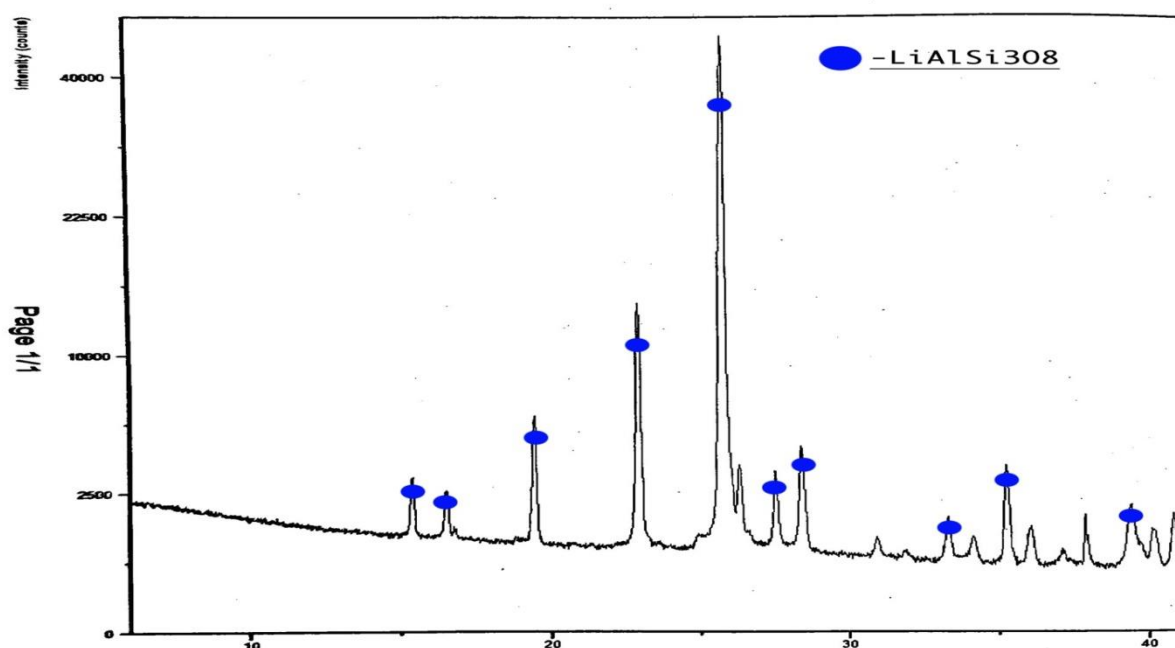


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный анализ обожженного изделия, полученного литьем под давлением.

Таким образом, в ходе исследования были получены 20 образцов, которые по своим свойствам схожи с изделиями, полученными классическим шликерным литьем. Данные образцы получены со значительно большей скоростью производства, а также не требуют механической обработки по сравнению с классическим шликерным

литьем. Последующий вектор исследовательской работы будет направлен на снижение пористости и повышение прочности.

Литература

1. Керамические материалы для авиации и космоса : учебное пособие / Д. В. Харитонов, М. С. Тычинская, А. А. Анашкина; Министерство науки и высшего образования РФ. РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2022. - 120 с.
4. Харитонов Д. В. Радиопрозрачный стеклокерамический материал с улучшенным распределением физико-технических свойств //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 3 (24).
5. Грибовский П. О. Горячее литье керамических изделий. Москва: Госэнергоиздат, 1961. 400 с.
6. Красный Б.Л., Черников В.А. Исследование технологии горячего литья для формирования высокопористой проницаемой тонкостенной керамики. Новые огнеупоры. 2015;(10):36-38.

СЕКЦИЯ 4

КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗГОТОВЛЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО ПОРОШКА СПЛАВА СИСТЕМЫ CO-CR МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

Поволяева Е. А., Астахов И. И., Шайсултанов Д. Г., Озеров М. С.,
Надеждин С. В., Жеребцова Н.Ю.*

Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение
Высшего Образования «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород, Россия

**Email: povolyaeva@bsu.edu.ru*

Аннотация. Данное исследование было направлено на разработку методики получения порошка сплава на основе системы Co-Cr способом ультразвуковой атомизации в качестве получения потенциального материала для применения в стоматологии. Выявлен оптимальный режим атомизации, который позволил получить порошки сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$ сферической формы с наименьшим средним размером частиц и сравнительно небольшой долей пылевидных агломерированных частиц. Дополнительные исследования на цитотоксичность показали, что порошок сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$ не обладает цитотоксическим эффектом, не препятствует пролиферации мезенхимных стволовых клеток и является адгезивным субстратом.

Введение

Сплавы на основе Co-Cr, обладающие высокой твердостью и прочностью, а также коррозионной стойкостью и биосовместимостью широко используются в качестве материалов для стоматологических применений [1-5].

В настоящее время чаще предпринимаются попытки изготовления Co-Cr сплавов для биомедицинского применения с использованием аддитивного производства (АП) [6-10]. Основное преимущество АП по сравнению с традиционными методами производства – создание деталей сложной геометрической формы с минимальной последующей механической обработкой. В свою очередь для развития методов АП необходимо обеспечить получения порошкового материала соответствующих составов.

Важным требованием для порошков, применяемых в АП, является сферическая форма частиц [11]. В этом случае обеспечивается максимально плотная укладка порошка на подложку, что минимизирует усадку после плавления и повышает точность

воспроизведения слоя. Кроме того, сферическая форма минимизирует площадь контакта частиц между собой, снижая трение и обеспечивая максимальную подвижность порошка, сопоставимую с текучестью жидкой среды, что крайне важно для повышения воспроизводимости плотности и высоты наносимого слоя. Сфероидизированные порошки могут производиться с использованием технологий газовой, плазменной или центробежной атомизации. При этом существуют определенные сложности, связанные с получением сфероидизированных мелкодисперсных порошков с сохранением концентрации элементов в составе, соответствующей исходному. Устранить эти проблемы возможно применением ультразвукового распыления, который позволяет производить высококачественный порошок из металлических сплавов [12].

Цель данного исследования – разработать режим получения порошка заданной фракции инновационного конструкционного материала на базе системы Co-Cr методом высокочастотной ультразвуковой атомизации и установить цитотоксичность полученного продукта.

Материалы и методы исследований

В ходе работы были отработаны режимы получения порошков из сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$ с помощью атомайзера US35 фирмы ATO LAB. Прутки $\varnothing 10$ мм помещались в камеру, которая продувалась аргоном. Подбор режимов осуществлялся по трем основным параметрам: поток газа (ПГ), ток (Т) и амплитуда (А) колебаний ультразвуковой системы, которые варьировались в интервалах 55-80%, 120-180А и 70-80%, соответственно. В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что при значении тока $\leq 140A$, независимо от изменения других параметров, распыление порошка невозможно из-за недостаточной энергии, необходимой для плавления материала. Поэтому результаты, полученные при значении тока $\leq 140A$ не были приведены.

Полученные порошки были просеяны на установке AS 200 фирмы RETSCH с использованием различных сит согласно ГОСТ 18318-94. Микроструктура и химический состав исследуемых порошков изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG.

Оценку на цитотоксичность материалов проводили методом прямого контакта с учетом рекомендаций ГОСТа ISO 10993-5-2011,

Часть 5 - Исследование на цитотоксичность: методы *in vitro*. Исследуемые опытные образцы представляли собой порошок сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$, который промывали деионизированной стерильной водой и стерилизовали методом паровой стерилизации. Исследование проводили по три дубля. Отрицательным контролем служили лунки пластикового 96-луночного планшета для работы с адгезивными культурами клеток (фирма Eppendorf, Германия, артикул Epp 0030 730.1) в которые был добавлен порошок сплава титана Ti-6Al-4V (марка ВТ6). В качестве отрицательного контрольного образца использовали чистые лунки пластикового 96-луночного планшета для работы с адгезивными культурами клеток (фирма Eppendorf, Германия, артикул Epp 0030 730.1) обработанные диметилсульфоксидом – ДМСО (фирма ПанЭко, Россия, Кат. №: Ф135). Подробно методика исследования на цитотоксичность приведена в [13, 14].

Результаты исследований

Структура порошка

Структура порошка, полученного по различным режимам, приведена на рисунке 1. Видно, что во всех случаях частицы порошка имеют сферическую форму; на поверхности частиц порошка выявляется дендритная структура. Однако при режиме ПГ = 60%, Т = 150А, А = 70% (Рисунок 1а) встречаются крупные частицы порошка неправильной формы, а также их «сателлиты» – пылевидные агломерированные частицы, образующиеся за счет налипания частиц друг на друга в результате соударения в процессе атомизации. Повышение значений тока и амплитуды частоты до 160А и 75%, соответственно, способствует уменьшению объемной доли «сателлитов» (Рисунок 1б). При этом средний размер порошка увеличивается с 50 мкм до 56 мкм (Таблица 1) по сравнению с предыдущим режимом. Увеличение значений потока газа до 65% наоборот позволяет несколько уменьшить средний размер порошинок до 53 мкм (Рисунок 1в, Таблица 1). Дальнейшее повышение тока и амплитуды приводят к росту среднего размера частиц порошка до 59 мкм. Повышение тока выше 180А приводит к избытку энергии и, следовательно, к перегреву ванны расплава и прекращению процесса распыления, а работа ультразвуковой системы выше 75% отрицательно сказывается на сроке службы. Таким образом, исходя из результатов режим ПГ = 65%, Т = 160А, А

= 75% позволяет получить порошки с наименьшим средним размером частиц и сравнительно небольшой долей пылевидных агломерированных частиц.

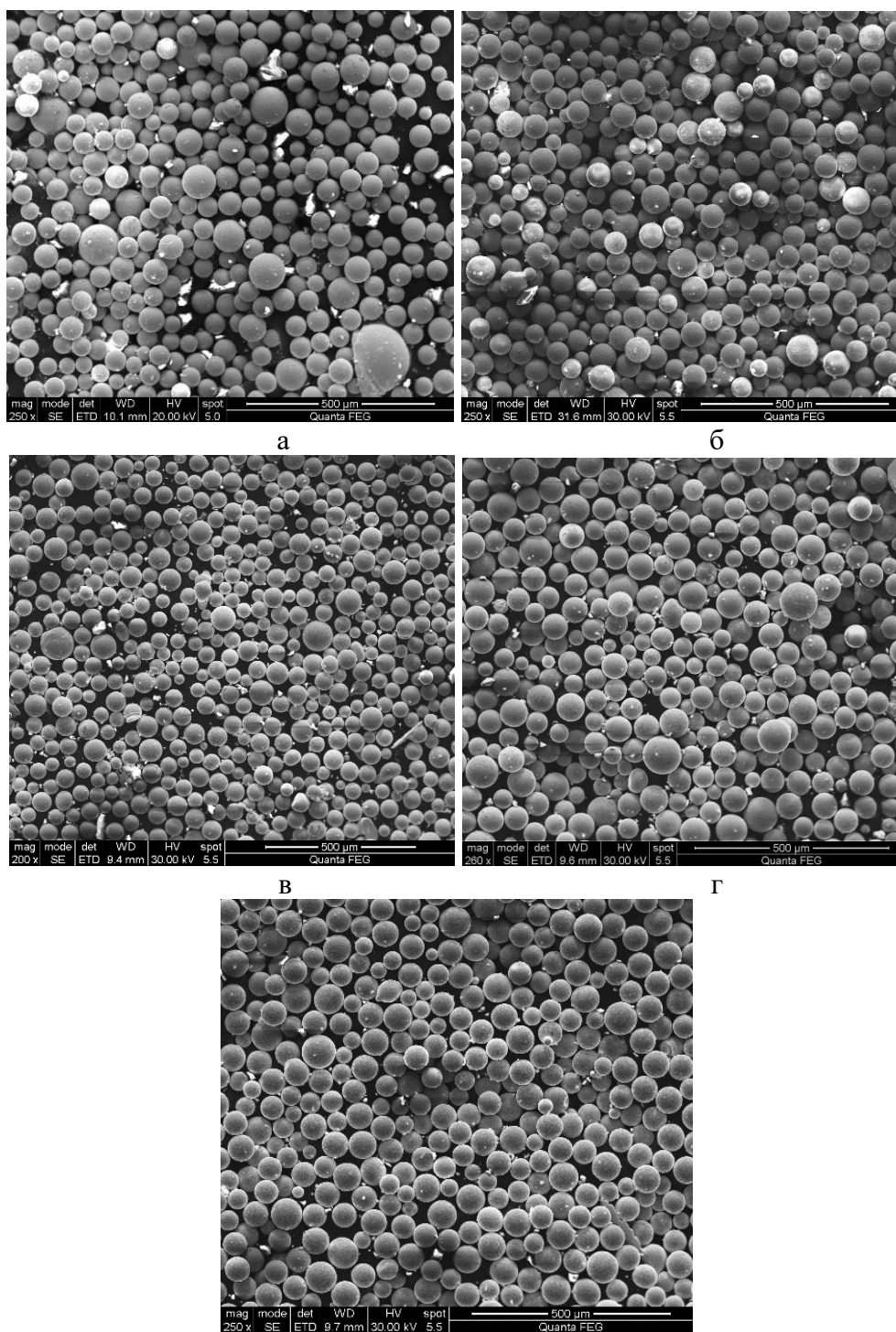


Рисунок 1. СЭМ - изображение порошков, полученных при различных режимах: а) ПГ -60%, Т -150А, А- 70%; б) ПГ-60%, Т-160А, А-75%; в) ПГ-65%, Т-160А, А-75%; г) ПГ-60%, Т- 170А, А- 75%; д) ПГ-60%, Т- 180А, А- 80%.

Для определения однородности химического состава, был проведен энерго-дисперсионный анализ порошка из сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$, полученного по режиму ПГ-65%, Т-160А, А-75% (Таблица 2), и построены карты распределения элементов (Рисунок 2). Анализ карт показал высокую химическую однородность. Общий элементный состав порошка также соответствует исходному литому состоянию.

Таблица 1. Средний размер частиц порошка, полученных при различных режимах

Режим	Средний размер частиц
Подача газа 60%, Ток 150А, Амплитуда 70%	50±17 мкм
Подача газа 60%, Ток 160А, Амплитуда 75%	56±12 мкм
Подача газа 65%, Ток 160А, Амплитуда 75%	53±11 мкм
Подача газа 60%, Ток 170А, Амплитуда 75%	59±14 мкм
Подача газа 60%, Ток 180А, Амплитуда 80%	59±19 мкм

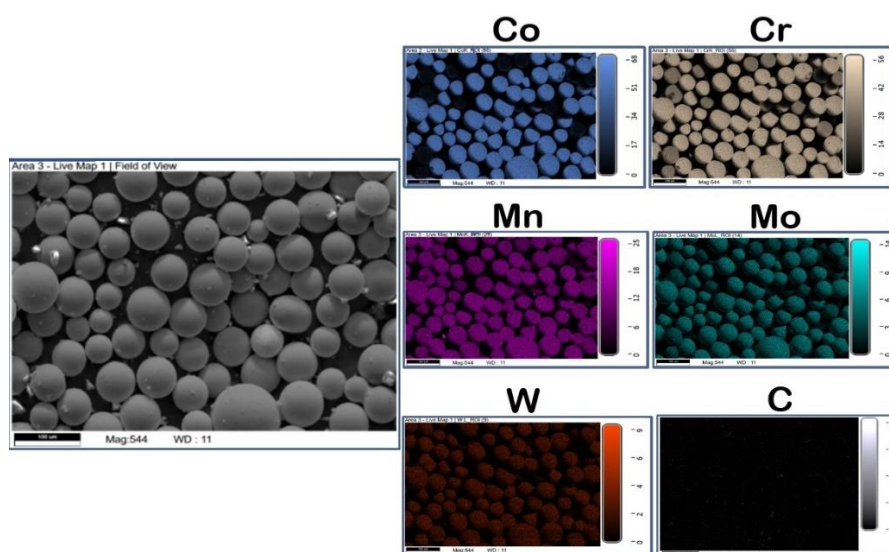


Рисунок 2. Распределение элементов в порошке из сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$:

Таблица 2. Общий элементный состав порошка из сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$

Элемент	Весовой %	Атомный %	Ошибка %
Co	62,23	59,6	2,58
Cr	31,12	33,8	2,53
Mn	4,19	4,3	2,72
Mo	1,68	1,0	7,42
W	0,55	0,2	4,30
C	0,23	1,1	10,6

Для повышения фракционной однородности был проведен процесс ситового отсева порошка, полученного по режиму ПГ-65%, Т-160А, А-75%, что позволило получить фракцию в интервале 15-55 мкм (Рисунок 3).

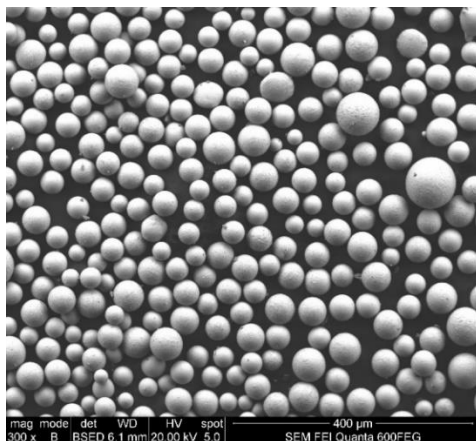


Рисунок 3. Порошок сплава $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{29}\text{Mn}_1\text{Mo}_5\text{W}_1\text{C}_{0.5}$ после отсева.

Исследования на цитотоксичность методом in vitro

Материалы, предназначенные для стоматологических применений (коронки, вкладки, протезирование и др.), находятся в постоянном контакте с тканями человека и, следовательно, должны быть нетоксичными, не раздражающими, неканцерогенными и нетератогенными для человеческого организма [15]. В ходе количественной оценки цитотоксичности порошка сплава $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{29}\text{Mn}_1\text{Mo}_5\text{W}_1\text{C}_{0.5}$ в опытах *in vitro* достоверных различий по сравнению с группой отрицательного контроля (порошок сплава титана Ti-6Al-4V) установлено не было. В таблице показаны значения оптической плотности раствора МТТ после инкубации с клетками экспериментальных групп в течение 2 часов, иллюстрирующие особенности пролиферативной активности МСК в лунках 96-луночного планшета на 3 день культивирования. Достоверные различия опытной группы были установлены с положительным контролем (в лунках обработанных ДМСО), при $p \leq 0,01$. В таблице 3 представлены средние арифметические значения показателей оптической плотности растворов реагента МТТ после инкубации в течение 2 часов с клетками исследуемых групп с указанием стандартных отклонений и стандартных ошибок среднего. Жизнеспособность МСК при культивировании с образцами порошка сплава $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{29}\text{Mn}_1\text{Mo}_5\text{W}_1\text{C}_{0.5}$ в опытах *in vitro* составила 94,42%.

Таблица 3. Оптическая плотность растворов реагента МТТ после инкубации с клетками различных групп

Группы	Н набл.	Среднее	Минимум	Максим.	Ст. откл.
Контроль (+)	18	0.001	0.001	0.003	0.0004
Контроль (-)	18	0.215	0.166	0.292	0.0306
Опытная группа	18	0.203	0.163	0.250	0.0242

Результаты качественной оценки подтвердили результаты количественной оценки цитотоксичности. В группе отрицательного контроля (клетки находятся в питательной среде с порошком сплава титана Ti-6Al-4V) МСК имеют типичную морфологию и представлены веретенновидными фибробластоподобными клетками, которые покрывают всю поверхность дна лунки культурального 96-луночного планшета и контактируют с частицами порошка.

В ходе анализа фотоматериала было установлено, что в опытных группах при культивировании МСК с порошком сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$, клетки имеют типичную морфологию и представлены веретенновидными фибробластоподобными клетками, которые покрывают всю поверхность дна лунки культурального 96-луночного планшета и контактируют с частицами порошка (Рисунок 4).

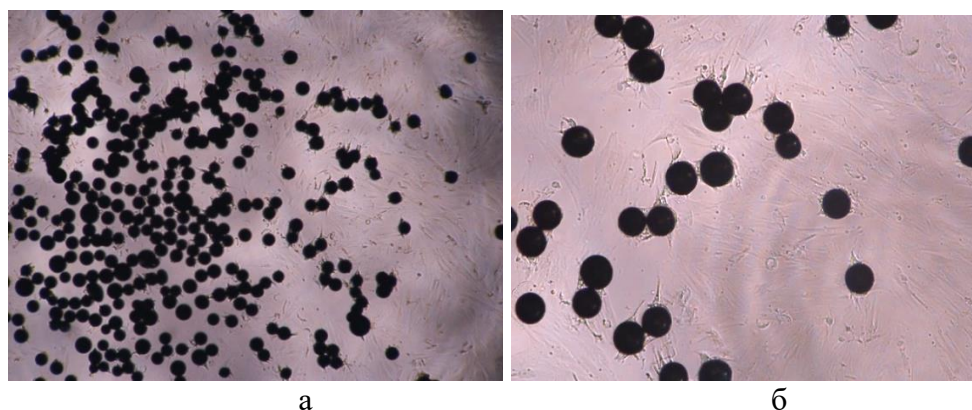


Рисунок 4. (а) - Плотный слой МСК, группа отрицательного контроля – частицы порошка сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$ не препятствуют пролиферации МСК. Ув.Х40;

(б) - МСК контактируют с частицами порошка сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$ адгезируя, обвалакивают (опытная группа). Ув.Х100.

Заключение

В ходе выполнения проекта был получен порошок из сплава $Co_{63}Cr_{29}Mn_1Mo_5W_1C_{0.5}$ методом высокочастотной ультразвуковой атомизации по режиму: подача газа 65%, ток 160А, амплитуда

колебаний ультразвуковой системы 75%. Это позволяет получить порошки сферической формы с наименьшим средним размером частиц (53 ± 11 мкм) и сравнительно небольшой долей пылевидных агломерированных частиц. Для получения необходимой фракции в интервале 15-55 мкм использовался процесс ситового отсева. Было выявлено, что порошок сплава $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{29}\text{Mn}_1\text{Mo}_5\text{W}_1\text{C}_{0.5}$ не обладает цитотоксическим эффектом, не препятствует пролиферации МСК и является адгезивным субстратом.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от "24" июня 2021г. № 075-11-2021-046 (ИГК 000000S407521QLP0002) с АО «ОЭЗ «ВладМиВа» по комплексному проекту "Организация высокотехнологичного производства экспортноориентированных медицинских изделий на основе инновационных конструкционных материалов с целью импортозамещения на базе разработанных технологий". Работы проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

Литература

1. Dumbleton JH, Manley MT. Metal-on-metal total hip replacement. J Arthroplasty 2005;20:174e88.
2. Hasirci V, Hasirci N. Fundamentals of biomaterials. New York: Springer; 2018.
3. Koizumi Y, Chen Y, Li Y, Yamanaka K, Chiba A, Tanaka S-I, et al. Uneven damage on head and liner contact surfaces of a retrieved CoCr-based metal-on-metal hip joint bearing: an important reason for the high failure rate. Mater Sci Eng C 2016;62:532e43.
4. Kurosu S, Matsumoto H, Chiba A, Landron C, Fabregue D, Maire E. The damage process in a biomedical $\text{Co}_{29}\text{Cr}_{6}\text{Mo}_{0.14}\text{N}$ alloy analyzed by X-ray tomography and electron backscattered diffraction. Scripta Mater 2011;64:367e70.
5. Kim HR, Jang SH, Kim YK, Son JS, Min BK, Kim KH, et al. Microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by three CAD/CAM-Based processing techniques. Materials 2016;9:596.
6. Koutsoukis T, Zinelis S, Eliades G, Wazzan KA, Rifaiy MA, Jabbari YSA. Selective laser melting technique of Co-Cr dental alloys: a review of structure and properties and comparative analysis with other available techniques. J Prosthodont 2015;24:303e12.
7. Bandyopadhyay A, Krishna BV, Xue W, Bose S. Application of Laser Engineered Net Shaping (LENS) to manufacture porous and functionally graded structures for load bearing implants. J Mater Sci Mater Med 2009;20:S29e34.
8. Sun SH, Koizumi Y, Kurosu S, Li YP, Chiba A. Phase and grain size inhomogeneity and their influences on creep behavior of CoCrMo alloy additive manufactured by electron beam melting. Acta Mater 2015;86:305e18.
9. Sun SH, Koizumi Y, Kurosu S, Li YP, Matsumoto H, Chiba A. Build direction dependence of microstructure and high temperature tensile property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron beam melting. Acta Mater 2014;64:154e68.
10. Kwak T.Y., Yang J.Y., Heo Y.B., Kim S.J., Kwon S.Y., Kim W.J., Lim D.H. Additive manufacturing of a porous titanium layer structure Ti on a CoCr alloy for manufacturing cementless implants. Journal of Materials Research and Technology, 10 (2021), pp. 250-267.

11. Georgilas K., R. Khan H.U., Kartal M. E. The influence of pulsed laser powder bed fusion process parameters on Inconel 718 material properties. *Materials Science and Engineering: A*, 769 (2020), 138527.
12. Rajan R., Pandit A. B. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization. *Ultrasonics* (2001);39(4):235-55.
13. Методы культивирования клеток / под ред.б Г.П. Пинаева, М.С. Богдановой. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2008. – 278 с.
14. Edmondson, J.M., Armstrong, L.S. & Martinez, A.O. A rapid and simple MTT-based spectrophotometric assay for determining drug sensitivity in monolayer cultures. *Journal of Tissue Culture Methods* 11, 15–17 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF01404408>.
15. Z.Y. Xia, J.Y. Hou, L. Ke. Composite materials and bone tissue engineering in sports injury. *Adv Mater Res*, 583 (2012), pp. 91-94.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУСПЕНЗИИ ДЛЯ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КЕРАМИКИ ВК94-1

И.Е. Голубева^{1,2}, А.И. Ситников², А.А. Атапин¹, А.Н. Гордиенко¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени
Н.Л. Духова», Россия, г. Москва

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова
Российской академии наук, Россия, г. Москва

Аннотация. В работе исследованы параметры, влияющие на устойчивость водной керамической суспензии на основе оксида алюминия для распылительной сушки. Установлены закономерности формирования высококонцентрированных низковязких агрегативно-устойчивых водных керамических суспензий на основе оксида алюминия. Подобраны оптимальные концентрации диспергатора и связующего. Представлены результаты исследования устойчивости и реологических свойств полученных керамических суспензий.

Ключевые слова: керамическая суспензия; диспергатор; распылительная сушка; дзета-потенциал; агрегативная устойчивость; вязкость; гранулят; оксид алюминия

Введение

Детали из вакуумплотной корундовой керамики марки ВК94-1 и металлокерамические узлы на их основе являются необходимой частью конструкций электровакуумных приборов, выпускаемых во ФГУП «ВНИИА» им. Н.Л. Духова. Выбор алюмооксидной керамики обусловлен ее высокими вакуумными и электроизоляционными свойствами, достаточной прочностью, стойкостью к механическому и тепловому воздействию и возможностью вакуумплотного соединения с металлами с помощью технологий сварки и пайки [1].

Во ВНИИА и на многих других предприятиях страны для производства деталей из керамики ВК94-1 до сих пор используются технологии, разработанные в начале 60-х гг. прошлого столетия [2]. Эти процессы хорошо себя зарекомендовали, поскольку являются высокопроизводительными, стабильными и гарантируют высокое качество выпускаемой продукции. Тем не менее, специфика процессов синтеза минеральной порошковой композиции ВК94-1 и горячего литья под давлением при формовании заготовок приводит к

неоднородности фазового состава и микроструктуры керамики, возникновению литейных дефектов на деталях и повышенному сколообразованию при механической обработке.

Для устранения недостатков используемой технологии производства керамики ВК 94-1 во ВНИИА совместно с ИМЕТ РАН была разработана усовершенствованная технология изготовления керамического материала на основе оксида алюминия. Материал, синтезированный по этой технологии, обладает однородным фазовым и гранулометрическим составом, равномерной микроструктурой, улучшенными электрофизическими свойствами и минимальной закрытой пористостью [3]. Для формования опытных образцов керамики использовалась технология холодного изостатического прессования в пресс-формах с эластичными оболочками. Схема технологического процесса, внешний вид пресс-форм и спеченных опытных образцов керамики приведен на рисунке 1 [4].

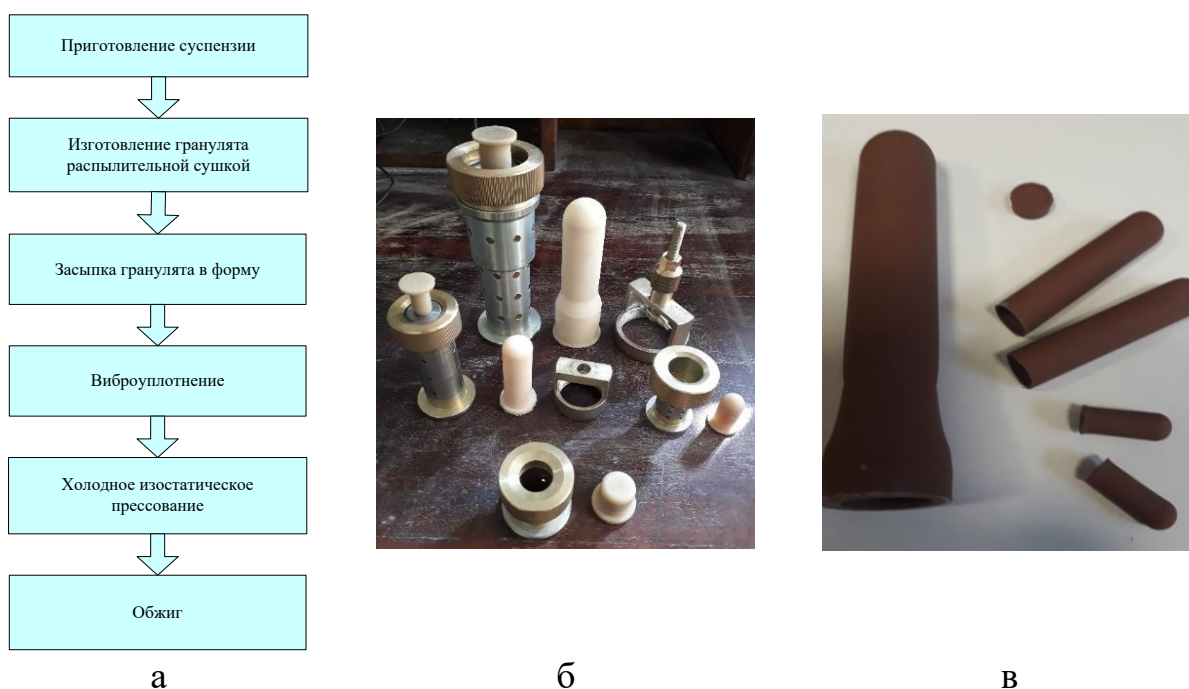
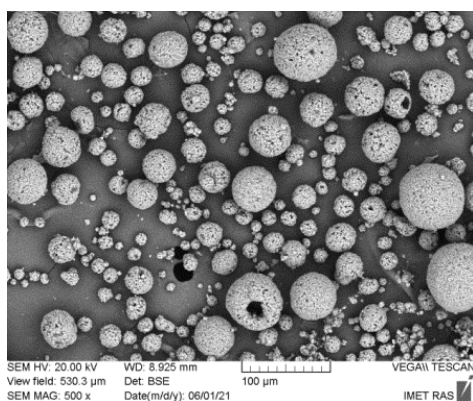


Рис. 1. Принципиальная схема технологического процесса изготовления керамических деталей холодным изостатическим прессованием (а), пресс-формы с эластичными оболочками (б) и опытные образцы керамики (в)

Высокая однородность и плотность отпрессованных заготовок при изостатическом прессовании достигалась при использовании пресс-порошка в виде сферических гранул размером от 10 до 70 мкм с высокой текучестью и насыпной плотностью (рис. 2а). Изготовление гранулированного керамического порошка

осуществлялось путем диспергирования водной керамической суспензии через форсунку в сушильную камеру с отделением гранулята в циклоне. Проведенные исследования продемонстрировали возможность использования поливинилового спирта (ПВС) в качестве временного органического связующего при грануляции. Также было установлено, что для получения сферических частиц с наилучшими технологическими характеристиками необходимо увеличивать содержание твердой фазы в суспензии. Однако, повышение содержания керамического порошка более 50 масс. % приводило к быстрому росту вязкости суспензии и невозможности реализовать процесс распыления на имеющемся оборудовании. Используемые для распылительной сушки суспензии не обладали достаточной агрегативной устойчивостью, что приводило к ускоренной седиментации (рис. 2б). В связи с этим для повышения качества и улучшения технологических характеристик гранулированного порошка актуально изготовление агрегативно-устойчивых высоконаполненных низковязких керамических суспензий.



а



б

Рис.2. Сферические гранулы с размером основной фракции 10-70 мкм (а), суспензии с различной концентрацией связующего и 40 масс. % твердой фазы в ходе наблюдений за седиментационной устойчивостью в течение 24 часов (б)

Цель исследования: установление закономерностей формирования высококонцентрированных низковязких агрегативно-устойчивых керамических суспензий на основе минеральной порошковой композиции ВК94-1 для распылительной сушки.

Методы и результаты исследований

Водная керамическая суспензия представляет собой коллоидную систему и может быть стабильной, если обладает кинетической (седиментационной) и агрегативной устойчивостью [5]. Седиментационный фактор устойчивости обеспечивается способностью частиц порошка не оседать длительное время под действием силы тяжести в дисперсионной среде. Отсутствие коагуляции, то есть объединения частиц порошка в агрегаты, способствует агрегативной устойчивости суспензии. Стабильностью суспензий можно управлять с помощью химических добавок, используя различные эффекты: электростатический, стерический или их комбинацию [6]. Обычно керамические суспензии имеют широкое распределение частиц по размеру, из-за чего не имеют седиментационной устойчивости [7]. Устойчивость суспензии можно регулировать несколькими способами: 1) измельчением частиц твердой фазы; 2) коррекцией pH; 3) применением диспергатора.

В суспензии твердые керамические частицы представляют дисперсную фазу, а вода дисперсионную среду. В дисперсных системах на поверхности частиц возникает двойной электрический слой (ДЭС) [8]. Он представляет собой тонкий поверхностный слой, состоящий из электрических зарядов противоположных знаков – потенциалоопределяющих ионов и противоионов. Этот слой вместе с твердой частицей образует электронейтральную мицеллу (рис. 3). При движении частицы ДЭС разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения, а потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом. Чем выше значение дзета-потенциала, тем шире двойной электрический слой, выше текучесть и агрегативная устойчивость суспензии.

Электростатическое управление величиной дзета-потенциала возможно с помощью введения электролита, который влияет на pH суспензии. Для стабилизации керамических суспензий на основе оксида алюминия используют водный раствор HNO_3 и различные полиэлектролиты, например, цитрат диаммония [9-11]. Для многокомпонентных и высоконаполненных керамических суспензий использование только электростатической стабилизации неэффективно.

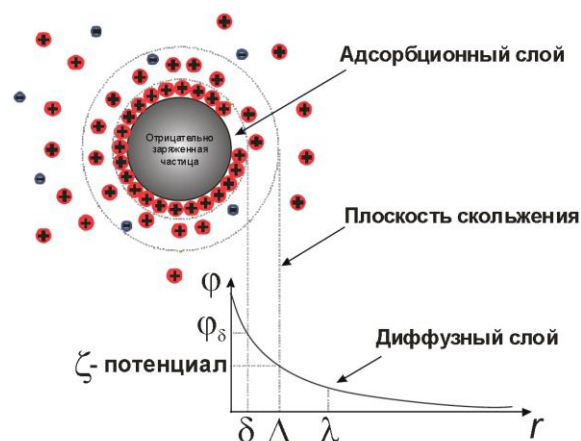


Рис. 3. Структура мицеллы и двойного электрического слоя для коллоидной частицы

Альтернативным способом стабилизации суспензий является адсорбирование органических молекул стабилизатора, способствующих появлению стерического эффекта. Это пространственное отталкивание за счет объема молекул, адсорбированных на поверхности твердых частиц, которое является эффективным как для низкоконцентрированных, так и для высоконаполненных керамических водных и неводных суспензий. Сближению частиц дисперсной фазы препятствуют полимерные цепочки стабилизатора на их поверхности.

Сочетание вышеуказанных методов называется электростерической стабилизацией, которую чаще всего реализуют с помощью полиэлектролитов. В состав молекул таких веществ входят функциональные группы, которые способны к ионизации в растворе [10, 12, 13, 14]. В качестве диспергаторов полиэлектролитного типа в основном используют полиакриловую и полиметакриловую кислоты. В работах [2, 15] для стабилизации водной керамической суспензии порошка на основе оксида алюминия, используемой для распылительной сушки, вводили диспергатор марки Dolapix CE 64 немецкой фирмы Zschimmer & Schwarz. Имеются противоречивые сведения о химическом составе Dolapix CE 64. Согласно [16-24] Dolapix CE 64 является водным раствором полиметилметакрилата аммония, а в работах [25, 26] заявлено, что он представляет собой цитрат этаноламмония. Оказывается, основным компонентом Dolapix CE 64 действительно является цитрат этаноламмония с небольшим избытком лимонной кислоты, что было подтверждено в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского с помощью метода ЯМР

[7]. Также рассматриваемый диспергатор содержит этиленгликоль и пропиленкарбонат.

В [27] для стабилизации керамических суспензий на основе оксида алюминия для сушки распылением использовались Duramax D 3005, Darvan C, Dolapix CE 64. Прочность всех полученных после спекания образцов превышала 300 МПа независимо от применяемого диспергатора. При использовании в качестве диспергатора Dolapix CE 64 были получены самые высокие значения плотности и минимальная линейная усадка образцов после обжига. В суспензию вводили от 0,14 до 0,70 масс. % (относительно керамического порошка в дисперсии) Dolapix CE 64, в результате рН водной суспензии варьировался от 8,9 до 9,5. При концентрациях диспергатора от 0,28 до 0,35 масс. % в суспензии с содержанием 80 масс. % твердой фазы были получены минимальные значения вязкости.

В настоящей работе ВНИИА совместно с ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова была получена и исследована устойчивая суспензия на основе промышленной минеральной керамической порошковой композиции состава ВК94-1 для распылительной сушки.

Измерение дзета-потенциала ζ керамической суспензии производилось с помощью прибора электроакустического спектрального анализа DT-1200, фирмы Dispersion Technology, Inc, США (рис. 4). Электроакустический метод основан на эффекте возникновения ультразвуковых волн при наложении переменного электрического поля на суспензию заряженных частиц, которые испытывают трение в процессе колебаний. При анализе спектров ультразвуковых волн производится вычисление дзета-потенциала и размера частиц в суспензии. Изучение вязкости осуществлялось посредством аналогового ротационного вискозиметра Брукфилда марки LVT.



Рис. 4. Прибор DT-1200

Для проведения исследований в рамках настоящей работы были выбраны поливиниловый спирт ПВС как временное технологическое связующее и Dolapix SE 64 в качестве диспергатора, обеспечивающего агрегативную устойчивость суспензии на основе керамического порошка ВК94-1. Смешение минеральной керамической порошковой композиции, дистиллированной воды и диспергатора проводилось путем помола в шаровой вращающейся мельнице в полиэтиленовом барабане с керамическими шарами. Средний размер частиц порошка после помола составлял менее 1,0 мкм. Был приготовлен раствор ПВС в дистиллированной воде, который вводили в суспензию с учетом требуемой концентрации. Содержание диспергатора варьировалось от 0,2 до 0,5 масс.%. Было установлено, что по мере роста содержания твердой фазы наиболее выражено модуль ζ увеличивается при введении 0,25 масс. % Dolapix SE 64 (рис. 5). Увеличение содержания диспергатора приводит к снижению модуля ζ . С ростом содержания твердой фазы в суспензии происходит нелинейное увеличение вязкости (рис. 6). Необходимо отметить, что при введении ПВС в количестве 2,0 масс. % наблюдается экспоненциальный рост вязкости по мере увеличения содержания твердой фазы.

Для определения оптимального количества диспергатора Dolapix SE 64 изготавливали керамические суспензии с содержанием твердой фазы 80 и 85 масс. % и исследовали ζ (рис. 7). Оптимальное количество диспергатора оказалось равным 0,25 масс. %.

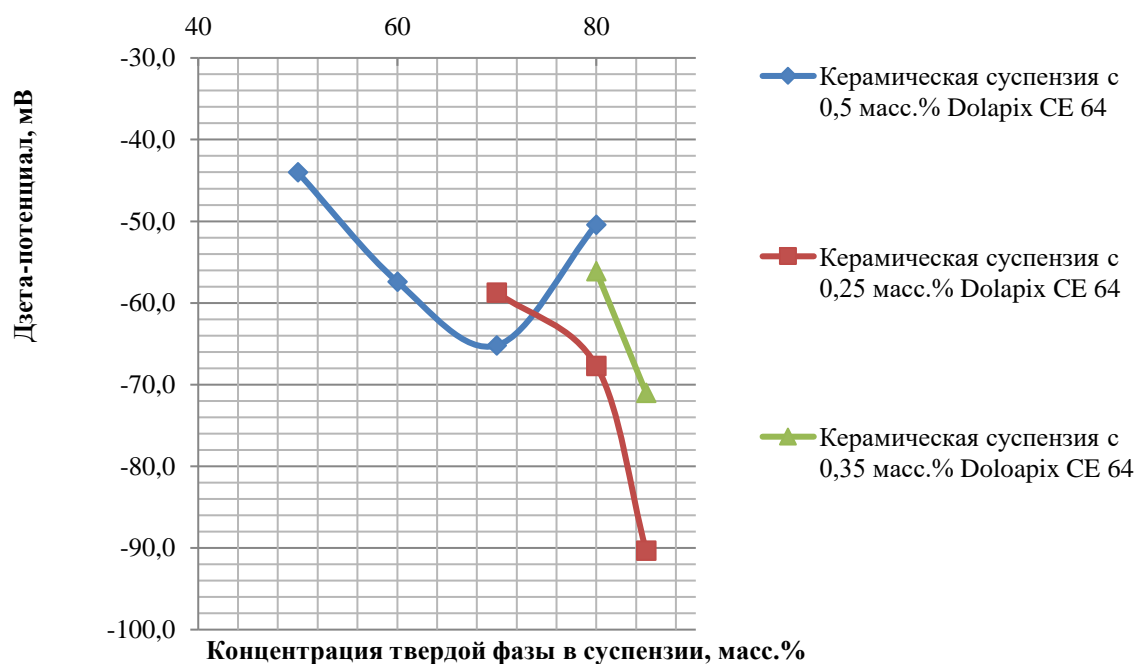


Рис. 5. Влияние содержания твердой фазы в суспензии на дзета-потенциал

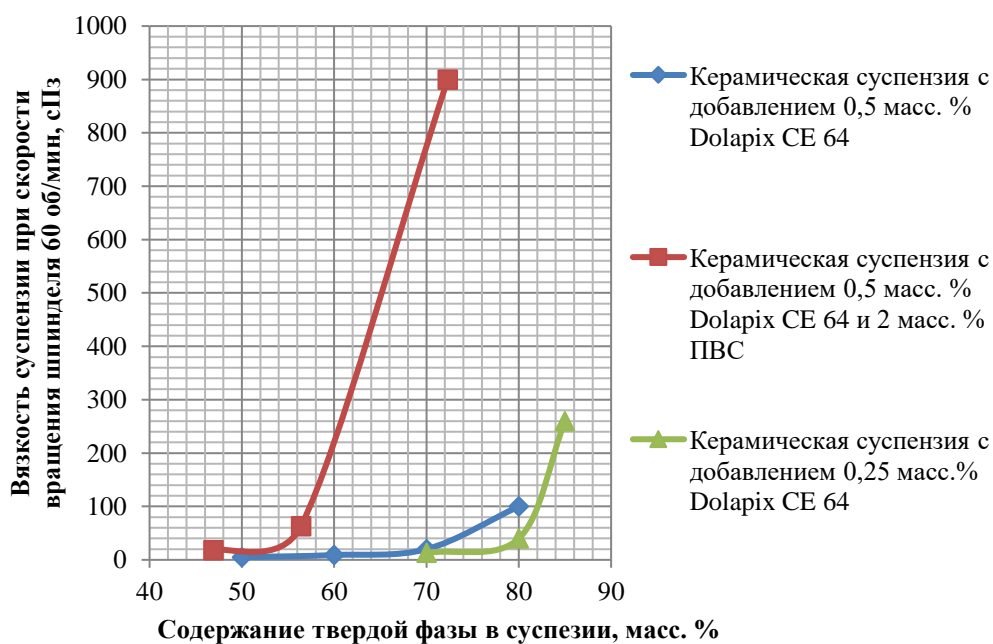


Рис. 6. Влияние содержания твердой фазы в суспензии на вязкость

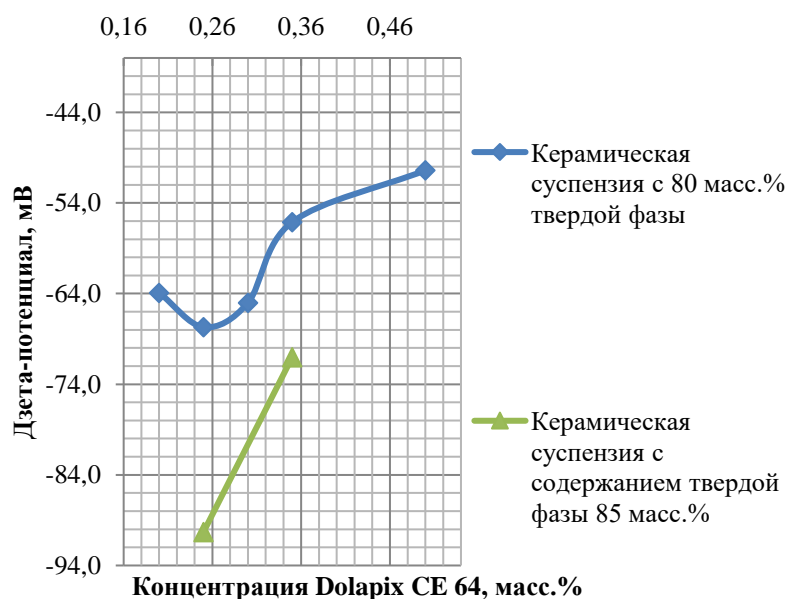


Рис. 7. Влияние содержания диспергатора Dolarix CE64 в керамической суспензии на ее дзета-потенциал

Также исследовалось влияние количества диспергатора в системе на ее вязкость (рис. 8). Для суспензии с 80 масс. % твердой фазы минимальная вязкость получена при 0,25 масс. % Dolarix CE 64, для 85 масс. % керамического порошка – при 0,35 масс. %. После добавления 2 масс. % ПВС в суспензии с 0,25 масс. % диспергатора и 80 масс. % твердой фазы были получены самые низкие значения вязкости.

Значительное влияние на вязкость керамических суспензий для сушки распылением оказало содержание технологической связки: чем выше содержание ПВС, тем хуже текучесть суспензии (рис. 9). Количество связки варьировали от 0 до 2 масс. %.

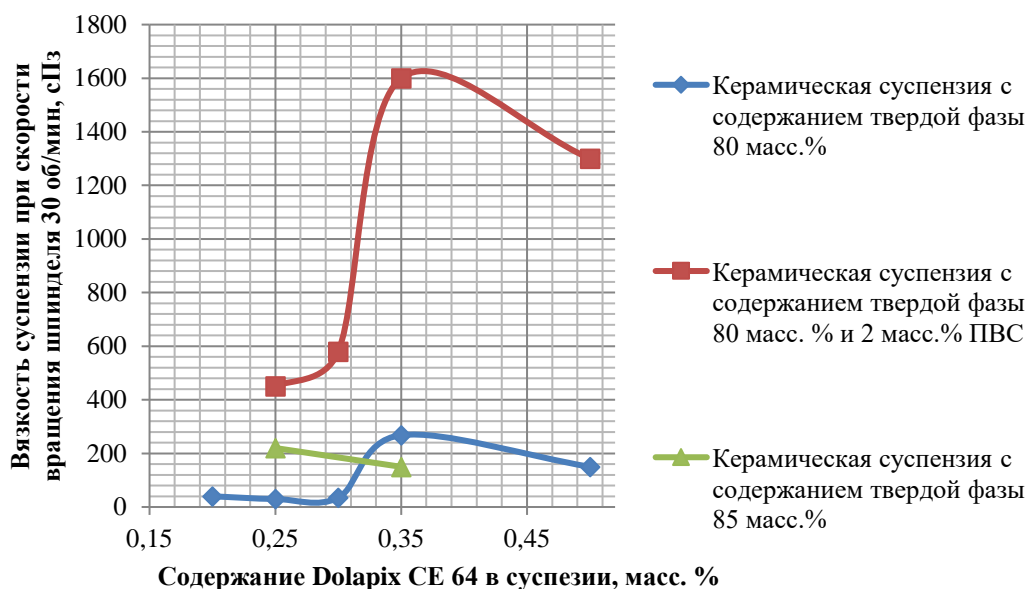


Рис. 8. Влияние содержания Dolapix CE 64 в суспензии на ее вязкость

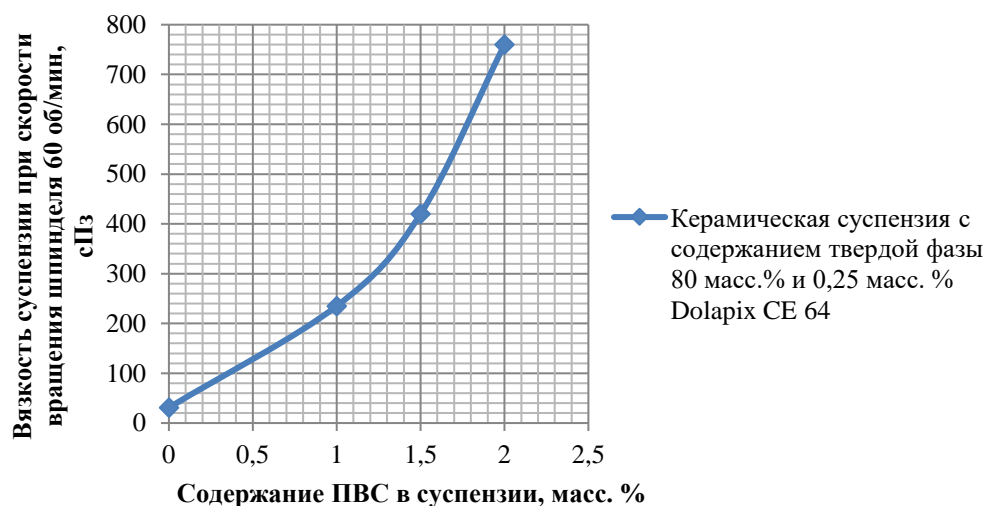


Рис. 9. Зависимость вязкости суспензии от количества ПВС

На рисунке 10 представлены кривые вязкости исследуемых керамических суспензий. Все представленные на графике системы, являются тиксотропными – способными уменьшать вязкость при механическом воздействии. Наименьшими значениями вязкости при любых механических воздействиях обладала дисперсия с содержанием 80 масс. % твердого вещества, 0,25 масс. % Dolapix CE 64 и 1 масс. % ПВС.

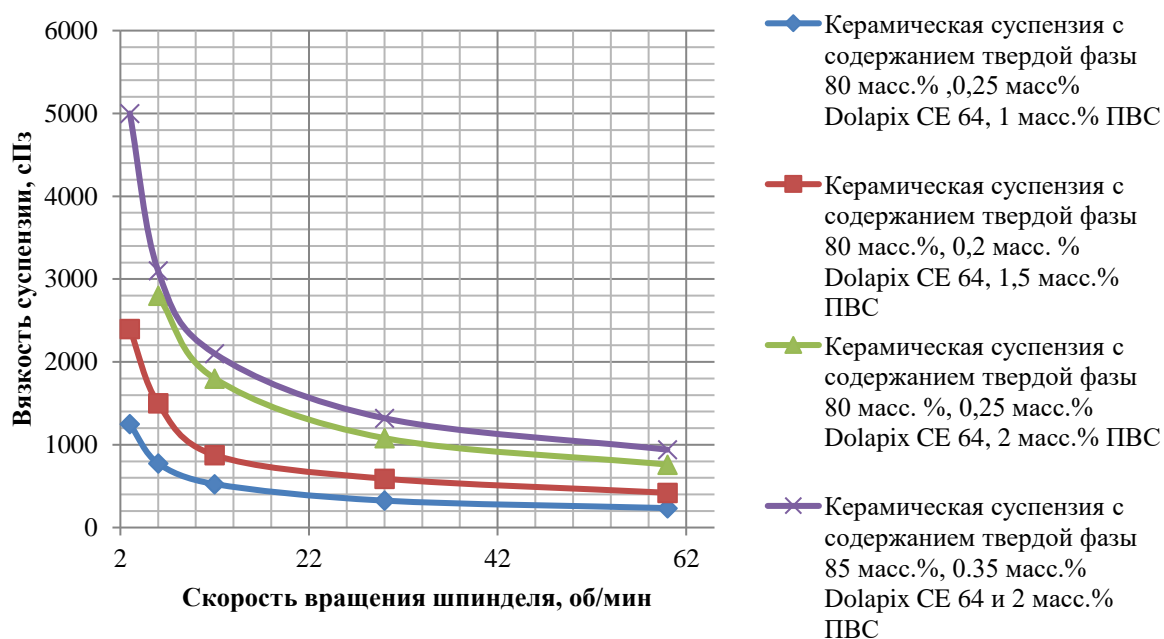


Рис. 10. Кривые вязкости для керамических суспензий с различным содержанием ПВС

Выводы

В результате проведенных исследований получены высококонцентрированные низковязкие агрегативно-устойчивые керамические суспензии для следующего этапа технологического процесса – распылительной сушки. В ходе работы установлены следующие закономерности:

1) для стабилизации керамической суспензии ВК94-1 эффективен диспергатор Dolarix CE 64 компании «Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG CHEMISCHE FABRIKEN»;

2) для обеспечения высокой стабильности суспензии концентрация твердой керамической фазы должна быть не менее 80 масс. % и не более 85 масс. %;

3) минимальные вязкости для высококонцентрированных керамических суспензий ВК94-1 наблюдаются при содержании 80 масс. % твердой фазы и 0,25 масс. % диспергатора;

4) для снижения вязкости суспензии необходимо минимально возможное содержание ПВС, обеспечивающее изготовление качественного гранулята;

5) все изготовленные суспензии являются тиксотропными, что имеет важное практическое значение при разработке технологических режимов распылительной сушки.

Благодарность

Авторы работы выражают искреннюю благодарность за руководство работой сотрудникам ФГУП «ВНИИА» к.т.н. Хапову А.С. и Любимовой О.С.; за научные консультации – научному руководителю ИМЕТ РАН, академику д.х.н. Солнцеву К.А., за участие и помощь в работе к.т.н. Гольдберг М.А. и другим сотрудниками лабораторий № 4 и № 20 ИМЕТ РАН.

Литература

1. Батыгин В.Н. и др. Вакуумплотная керамика и ее спай с металлами. Под ред. Н.Д. Девяткова. М., «Энергия», 1973 г. 408 с.
2. А. с. 346282 СССР МПК С04В 35/105, С04В 35/111. Керамическая масса / В. Н. Батыгин, Х. У. Ченцова (СССР). – № 709632/29-33; заявл. 27.01.1961; опубл. 28.07.1972, Бюл. № 23. – 1 с.
3. Голубева И. Е. Разработка керамического материала на основе Al_2O_3 с улучшенными характеристиками и технологии его изготовления/ И.Е. Голубева, А.А. Атапин // Наука и технологии. Том 1: Материалы XLII Всероссийской конференции, посвященной 75-летию Государственного ракетного центра им. Академика В.П. Макеева. – М.: РАН, 2022. – С.113 – 120.
4. Голубева И. Е. Разработка технологии холодного изостатического прессования керамического материала на основе Al_2O_3 / И.Е. Голубева, А.А. Атапин// Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): Материалы международной научно-практической конференции, Ялта, 19-19 мая 2022 года/ Отв. Редактор В.В. Дядичев. – Симферополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», 2022. – С.210 – 216.
5. Иванов Д.А. Композиционные материалы: учебное пособие для вузов/ Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин; под редакцией А.А. Ильина. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 253с.
6. K. Shqau. Electrosteric dispersant used in colloidal processing of ceramics// Ohio State University, CISM, literature review. – 2005. – P. 1 – 17.
7. Крутикова И.В. Получение и исследование свойств агрегативно устойчивых концентрированных водных дисперсий нанопорошков $(Eu^{3+}, Nd^{3+}):Y_2O_3$ и Al_2O_3 , изготовленных методом лазерного испарения материала. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 2016. – 131 с.
8. Зимон А.Д. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – 3-е изд., доп. и исправл. – М.: Агар, 2003 – 320 с.
9. Huisman W. Alumina of high reliability by centrifugal casting/ W. Huisman, T. Chartier, L.J. Gauckler //J. Eur. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 15, N 9. – P. 811 - 821.
10. Briscoe B. J. Optimizing the dispersion on an alumina suspensions using commercial polyvalent electrolyte solution/ B. J. Briscoe, A. U. Khan, P.F. Luckham // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 18, N 14. – P. 2141-2147
11. Tari G. Influence of the stabilizing mechanism and solid loading on slip casting of alumina / G. Tar, J. M. F. Ferreira, O. Lyckfeldt // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 18, N 5. – P. 479 – 486.
12. Mei S. Comparison of dispersants performance in slip casting of cordierite-based glass-ceramics / S. Mei, J. Yang, J.M.F. Ferreira // Ceramic Int. – 2003. – Vol. 29, N 7. – P. 785 - 791.

13. Cesarano III J. Stability of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with Poly(methacrylic acid) polyelectrolyte / III J. Cesarano, I. A. Aksay, A. Bleier // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. - Vol. 71, N 4. – P. 250 - 255.
14. Method for preparing beta-Al₂O₃ precursor powder by spray drying taking water as medium: пат. 101898894 Китайская Народная Республика: МПК С 04 В 35/10, С 04 В 35/626 / Zhonghua Gu; заявитель и патентообладатель Shanghai Inst Ceramics, Shanghai Municipal Elec Power. № 20101010166419; заявл. 29.04.2010; опубл. 01.12.2010, 10 с.
15. Способ получения керамики: патент 2571876 Рос. Федерация: МПК С 04 В 35/111, С 04 В 35/626 / Батаев В. А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО НГТУ. № 2014151238/03; заявл. 18.12.2014; опубл. 27.12.2015, Бюл. № 36 6 с.
16. Jin L. Optimization of the rheological properties of yttria suspensions/ L. Jin, X. Mao, S. Wang, M. Dong // Ceram. Int. - 2009. – Vol. 35, N 2. – P. 925-927.
17. Effect of dispersant on chain formation capability of TiO₂ nanoparticles under low frequency electric fields for NO₂ gas sensing applications / J. Esmaeilzadeh [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc., - 2014. – Vol. 34. -P. 1201-1208.
18. Vertical convective co assembly of refractory YSZ inverse opals from crystalline nanoparticles / R. Kubrin [et al.] // ACS Appl. Mater. Interf. -2013. – Vol.5, N 24. – P. 13146-13152.
19. Effect of polyvinyl pyrrolidone additions on the rheology of aqueous, highly loaded alumina suspensions / M. Acosta [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 96, N 5. – P. 1372-1382.
20. Processing and spark plasma sintering of zirconia/titanium cermets / E. Fernandez-Garcia [et al.] // Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39, N 6. – P.6931-6936.
21. Optimisation of performance of dispersants in aqueous Ti slips / Q. Xu [et al.] // Key Engineering Materials. – 2012. –Vol.520. – P.330-334.
22. A novel colloidal processing route to alumina ceramics /I. Ganesh [et al.]// Ceram. Int. – 2010. – Vol. 36, N 4. – P.1357-1364.
23. Sarraf H. Fine-crained Al₂O₃-ZrO₂ composites by optimization of the processing parameters/ H. Sarraf, R. Herbig, M. Maryška // Scripta Materialia. -2008. – Vol. 59, N 2. – P. 155-158.
24. Garrido L.B. Effect of an excess of polyelectrolyte on viscoelastic properties of suspensions of alumina and zircon mixtures / L.B. Garrido, A.N. Califano /Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Vol. 302, N 1-3. – P. 24-30.
25. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64 / S. P. Rao, S. S. Tripathy, A. M. Raichur // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Vol. 302, N 1-3. – P.553-558.
26. Dakskobler A. Short-range repulsive potential developed by the addition of Mg (II) ions to aqueous alumina slurries /A. Dakskobler, K. Kočevar, T. Kosmač //J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21, N 13. – P. 2361-2368.
27. Tsetsekou A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting / Athena Tsetsekou, Christos Agrafiotis, Aggelos Miliadis // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21, N 3. – P. 363-373.

A NEW METHOD FOR PRODUCING COMPLEX-ALLOYED POWDERS WITH A HIGH DEGREE OF SPHERICITY.

E. A. Bazdnikina^{a,*}, A. N. Suchkov^a, O. N. Sevryukov^a, D. S. Gorbunov^a,
A. V. Samokhin^b, A. Fadeev^b.

^a National Research Nuclear University MPhI

^b A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,
Russian Academy of Sciences

*Corresponding author. *E-mail address: eabazdnikina@mail.ru* (E. Bazdnikina)

Abstract. The article presents a new technology for producing metal powders of complex-alloyed alloys of near-eutectic compositions with a high degree of sphericity of powder particles with a size of 40–100 μm . The technology has been tested on nickel filler metals VRr27, VPr50, STEMET 1301 (BNi-2) and Zr-based alloy $\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{130}\text{Be}_{27,5}\text{Cu}_{7,5}$ (at.%). The process is implemented through the stages of ingot manufacturing, obtaining a rapidly quenched amorphous tape with its subsequent thermal processing, manufacturing fragmented powders, separating fractions of particles with a size of 40–100 μm , spheroidization of the isolated fraction in streams of argon-hydrogen thermal plasma. The sphericity of the obtained powders reached 99%. The technological characteristics of such a powder-fluidity and bulk density were improved by 25% and 10%, respectively. This makes it possible to suppose that the properties of products obtained from powders produced using this technology will be better than those of products obtained from atomized powders.

Key words: metal powders, additive technologies, plasma spheroidization, gas atomization, rapidly quenching, heat treatment, high-alloy alloys, sphericity

Introduction

The technology of additive manufacturing (AM) of materials has been developing rapidly in recent years, as compared to traditional processes. In the field of AM, the material utilization rate increases, productivity increases, the time for manufacturing products with complex geometric shapes is reduced, the weight of structures is reduced due to the optimization of geometric dimensions, and it is possible to obtain and repair products with a given structure [1]. When building a product in additive manufacturing, powder materials are usually used.

The most important requirements for the initial powder materials for AP are the granulometric composition, sphericity, bulk density, fluidity, and stability of the chemical and phase composition [2].

The size of the powder particles in the AM determines the minimum height of the product layer. To determine the particle size, the sieve method and the laser diffraction method are used in this article, which sums up the pattern of scattered light produced by each particle [3-4].

To obtain a minimum layer thickness and a good product density during AM, the powder particles must pack well together, which is determined by the sphericity of the particles. The method of scanning electron microscopy is used to assess the sphericity. In addition, sphericity directly affects the bulk density of metal powders, determined in accordance with ASTM B212-09 [5].

Fluidity is determined using a Hall funnel in accordance with ASTM B213-11 [6].

The chemical and phase composition of the powder material affects the properties of the final product. During the production of metal powder, its properties and composition may change due to possible contamination of the chamber or violations of production modes. To study the stability of the chemical and phase compositions of powders, the methods of micro-X-ray spectral and X-ray phase analysis, respectively, are used in this work.

The production of Ni-based and Zr-based alloy powders, including those close to the eutectic composition, used for additive repair in aviation and rocket production, with high sphericity and chemical uniformity is still a problem. The main industrial methods for producing spherical powder materials, such as gas sputtering of the melt, do not always meet these requirements [7-9].

To transform powders with irregular particle shapes into powders with spherical particle shapes, the method of spheroidization of particles by reflow in a high-temperature gas stream generated in electric-discharge thermal plasma generators can be used [10]. The particles of the material melted in the thermal plasma flow acquire a spherical shape under the action of surface tension forces and retain it during subsequent crystallization during cooling of the gas-dispersed flow. Powder materials treated in thermal plasma consist of spherical particles, have a high degree of spheroidization and good fluidity, the internal structure of the powder particles is characterized by the absence of inclusions and porosity [11].

Examples of spheroidization of fragmentation powders obtained by grinding and mechanical alloying are known in the literature [12]. The powders obtained by mechanical alloying are agglomerates of particles with a relatively homogeneous distribution of the initial components by volume. Such particles have a wide size distribution and low mechanical strength, which leads to the destruction of the agglomerate during plasma spheroidization into small fragments. The smallest particles are subject to evaporation with subsequent condensation in the form of fine and submicron particles, which leads to the formation of satellites on the

surface of micrometer-sized particles. At the same time, in the process of spheroidization, particle sizes decrease due to the compaction of agglomerates.

In addition, internal porosity is observed in the powder particles, which may be due to incomplete compaction of agglomerates, or to the formation of water vapor as a result of hydrogen reduction of metal oxides.

This article presents the results of a study of spherical particles of complex-alloyed alloys of near-eutectic compositions based on nickel and zirconium, obtained from a fragmentation powder, the production of which includes the stage of grinding of a heat-treated rapidly quenched amorphous tape. The use of amorphous tape reduces the production time of the final powder material, since the grinding of the ingot (usually multiphase alloys with a grain size of $\sim 10\text{-}100\ \mu\text{m}$) is a more labor-intensive process, and also contributes to the formation of particles of identical chemical composition. A comparison of the properties that determine the use for AP of powders obtained by the method of gas atomization of the melt and plasma spheroidization of fragments of irregular shape is carried out.

Materials and methods

Powders of the VPr27 and VPr50 grades with a fractional composition of 40-100 μm produced by FSUE "VIAM" (Russia) and BNi-2, produced by MetGlass (USA) with a fractional composition of 40-100 μm , obtained by gas atomization of the melt (the compositions are shown in the table 1), were selected.

For comparative analysis, powders of identical chemical composition were produced by the method consisting of the following stages: melting of crystal ingots, obtaining rapidly quenched tapes with an amorphous or amorphous-crystalline structure, heat treatment of the obtained tapes, grinding of heat-treated tapes with the release of powder of the fragment form of the required fraction, electric arc plasma spheroidization of the powder [13].

Table 1. Chemical composition of alloys

	Element	Ni	Co	Cr	W	Mo	Al	B	Si	Fe	Nb
VPr27 [16]	Wt. %	base	9.4	9.0	9.9	1.7	1.9	2.7			1.0
VPr50 [17]	Wt. %	base	9.5	19.0		5.1		1.2	6.5		1.2
BNi-2 [18]	Wt. %	base		7.6				2.5	5.0	3.5	

For the manufacture of the alloy composition $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$ (at.%) pure metals were used: Zr iodide in the form of rods (TU 95-46-76), titanium metal, iodide in the form of rods (TU 48-4-282-86), Cu grade M1 and pre-melted ligature Zr–10 % Be (wt.%).

The alloys were obtained in the form of rapidly quenching homogeneous amorphous tapes with a thickness of 40-60 μm and 20 mm wide at the installation «Crystal – 702», that allows using the method of rapidly quenching from the melt. The installation allows you produce 1 ct of tape for 1 working cycle. To transfer the tapes to a crystalline state, they were subjected to heat treatment at a temperature of 500-550 oC for 1 hour in a high-vacuum furnace «XERION» with a rarefaction not worse than 10-5 mm Hg. Because of this operation, the materials became brittle.

At the next stage, the crystallized belts were ground in a high-speed planetary mill MTI SFM-1.

The next step was the processing of the powders comminuted form into the thermal plasma of electric arc discharge on the plasma spheroidizing powder materials IMET RAS, installation is presented in figure 1. The main components of the installation are: electric arc from a DC plasma torch with inter-electrode inserts (MeV), combined with the mixing of the feedstock with the plasma jet; plasma reactor; a filter device; the dispenser of disperse raw materials; power source plasma system; instrumentation gas supply systems, water supply systems, recirculation of process gases; collections of the product.

The process of spheroidization of powder materials in a plasma installation is carried out by heating and melting the initial particles introduced into the plasma stream by the transporting gas. When a high-temperature gas-dispersed flow is cooled in the volume of a plasma reactor with water-cooled walls, particles crystallize in the form of spheres. The resulting powder with a spherical particle shape is deposited in the conical bottom of the plasma reactor, partially transferred to the filtration apparatus and collected in the receiving bins of the target product.

Experiments on spheroidization of powders in the flow of thermal plasma generated in an electric arc plasma torch with MEV were carried out at the following process parameters:

The useful power of the plasma torch – 12 kW;

Consumption of plasma-forming gas (argon-hydrogen mixture) – 2,2 nm^3/hr ;

Plasma jet enthalpy – 5,4 $\text{kW}\cdot\text{hr}/\text{nm}^3$;

Powder consumption – 300 g/hr.

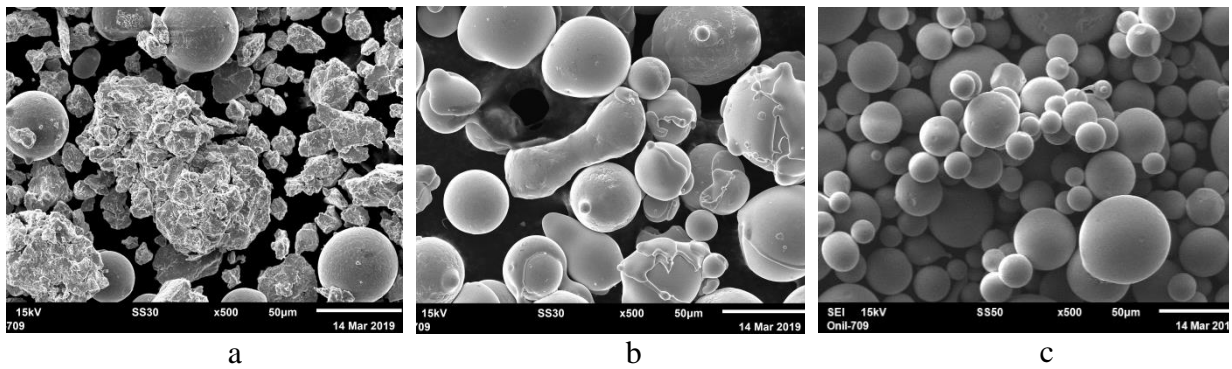
The microstructure, morphology and size of the particles were studied using the scanning electron microscope «Carl Zeiss EVO 50 XVP». Size distribution of the particles was studied by laser diffraction on particle size analyzer «Fritsch Analysette 22» for fragment powders and powders obtained by gas atomization of the melt, and for the spheroidized powders – by «Malvern Mastersizer 2000» analyzer in accordance with ASTM, B822-10 [4]. The structural-phase analysis of the powders was carried out using a synchrotron X-ray source with a wavelength of 0.7930 Å. Determination of the elemental composition and distribution profiles of elements in the cross section of individual particles of the powders under consideration was performed using X-ray spectral microanalysis in an electron microscope Carl Zeiss EVO 50 XVP at various accelerating voltages and currents of the electron probe.

The sphericity of the powder after processing in the plasma stream was determined as the ratio of the number of particles with a spherical shape to the total number of particles in the micrograph using the image-processing program «ImageScope M».

Results and Discussion

Measurement of the distribution of spherical particles by size showed that the average particle size of atomized powders VPr27 and VPr50 is 56 µm, which is included in the previously specified range of 40-100 µm. The average particle size of BNi-2 is 1005 µm, which differs from the declared particle size by more than an order of magnitude. In this regard, it was suggested that this powder is prone to agglomeration.

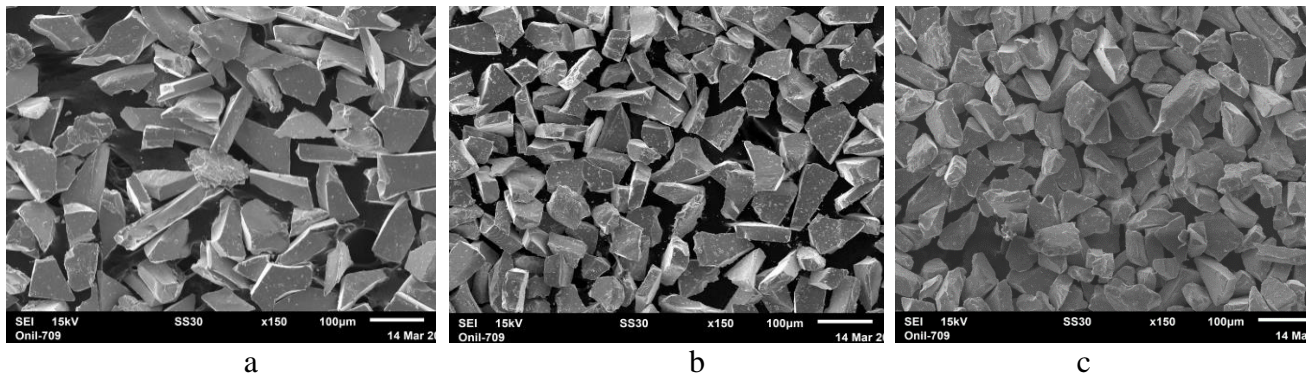
SEM images of particles are shown in figure 1. The analysis of particle morphology shows that the VPr27 powder (figure 1a) has a low sphericity, most of the particles have an irregular shape, and the sphericity of the powder is less than 50%, the data was obtained using the ImageScope image processing program. The particles of VPr50 powder (figure 1b) have an ellipsoid shape, there are many protrusions and irregularities on the surface of the granules due to the sticking of small fractions of particles, sphericity is low. When studying the morphology of BNi-2 powder (figure 1c), it was found that the particles are prone to agglomeration, which is also confirmed by the presence of contrast in the photo taken by scanning electron microscopy, resulting in about 35% of the particles having a size of more than 100 µm.



a – VPr27, b – VPr50, c – BNi-2

Figure 1. Electronic image of powder particles obtained by gas atomization

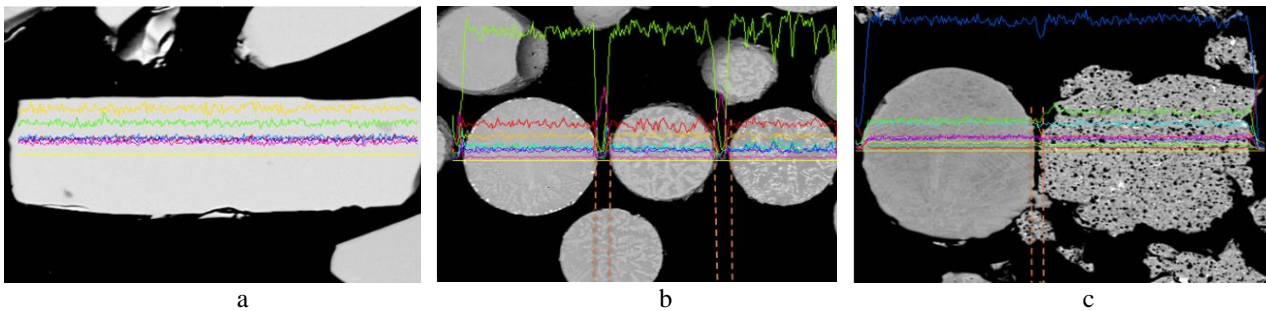
After grinding and sieving of heat-treated amorphous tapes, a fraction of 40-63 μm was separated for further research. Microphotographs of powders obtained in the process of grinding heat-treated tapes are shown in figure 2.



a – VPr27, b – VPr50, c – BNi-2

Figure 2. Electronic image of fragment-shaped powder particles

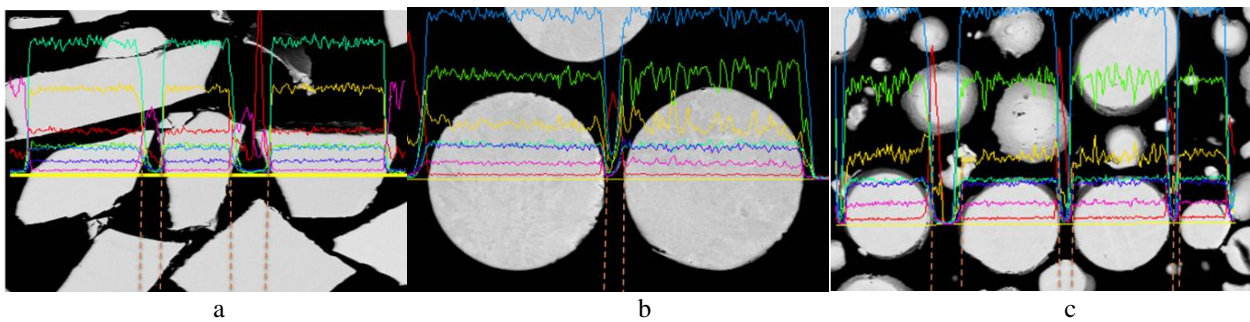
The study of the fractional composition of the initial fragment powders by laser diffraction on the analyzer showed that, despite sifting through a sieve of 40-63 μm , the average particle size exceeds 70 μm for all three compositions. The discrepancy between the granulometric composition determined by sieving through a sieve and that obtained during the measurement of powder particle sizes by laser diffraction is due to the difference in the size of the fragment-type powder in three dimensions. In particular, the size of one of the directions may exceed the size of the other two, so when separating large fractions during sifting after crushing, the particles of such a powder could pass through the sieve with a smaller side, which leads to an increase in the average particle size. Figure 2 clearly shows that some particles are elongated in one direction and have smaller dimensions in the other two.



a – fragmented, b – spheroidized, c – atomized

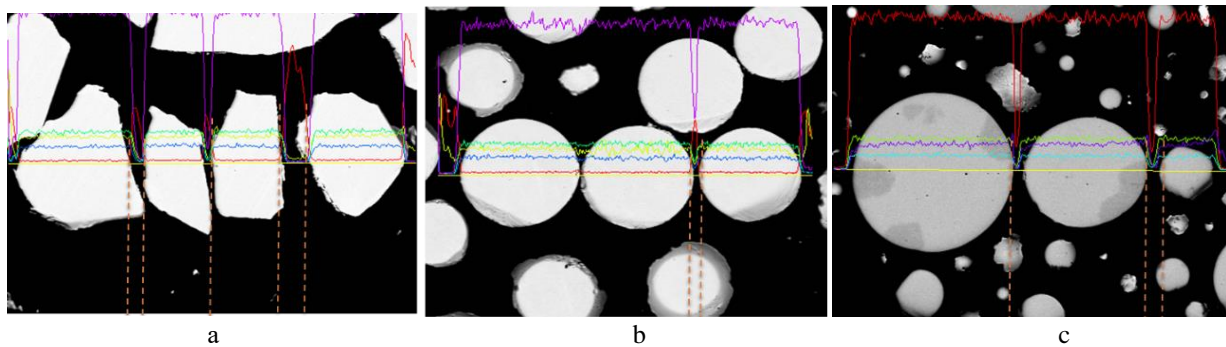
Figure 4. Distribution profiles of elements in powders VPr27

For the powders VPr50 and BNi–2 the relative distribution of elements of powders shown at figures 5 and 6 respectively, the stability of chemical composition is preserved for each of the three types (fragmented, spheroidized, and atomized).



a – fragmented, b – spheroidized, c – atomized

Figure 5. Distribution profiles of elements in powders VPr50



a – fragmented, b – spheroidized, c – atomized

Figure 6. Distribution profiles of elements in powders BNi–2

The fluidity of the powder, the rate of expiration of the powder suspension in 50 g, was determined in accordance with ASTM B213-11 using a calibrated funnel (Hall device) [6]. Fluidity depends on the shape and state of the powder particles.

The bulk density was determined in accordance with ASTM B212-09 [5]. It depends on the degree of sphericity of the powder: the greater the

sphericity, the greater the bulk density, so of the three types of powders – fragment powders have the smallest value.

The results are presented in table 2.

Table 2. Comparison of bulk density and yield results

Powder	VPr27	VPr50	BNi–2
Fragmented	$\rho_{\text{H.П.}} = 3,75 \text{ g/cm}^3$ Fluidity 24 sec./50 g	$\rho_{\text{H.П.}} = 3,45 \text{ g/cm}^3$ Lack of fluidity	$\rho_{\text{H.П.}} = 3,7 \text{ g/cm}^3$ Fluidity 24 sec/50 g
Spheroidized	$\rho_{\text{b.d.}} = 5 \text{ г/cm}^3$ Fluidity 15 sec./50 g	$\rho_{\text{b.d.}} = 4,6 \text{ g/cm}^3$ Fluidity 16 sec./50 g	$\rho_{\text{b.d.}} = 4,8 \text{ g/cm}^3$ Fluidity 15 sec./50r
Atomized	$\rho_{\text{b.d.}} = 4,3 \text{ g/cm}^3$ Lack of fluidity	$\rho_{\text{b.d.}} = 4,6 \text{ g/cm}^3$ Lack of fluidity	$\rho_{\text{b.d.}} = 4,4 \text{ g/cm}^3$ Lack of fluidity

With an increase in bulk density, the forming of blanks is simplified and the shrinkage of particles during sintering is reduced. After spheroidization of fragment powders, the bulk density increases by an average of 25%. Spheroidized powder has a bulk density on average 10% more than the atomized one.

Fluidity after spheroidization of fragment powders Vpr27 and BNi–2 improves by 38%, and fluidity also appears in the powder Vpr50, as the shape of the powder particles is simplified and the roughness of the particles is reduced.

This technology has also been tested on an Zr-based alloy of near-eutectic composition. This alloy has a high glass-forming ability and good thermal stability. The alloy is promising for the production of bulk metal glasses, including additive manufacturing methods.

Fragmented powder particles after plasma treatment acquire a spherical shape, as shown in Figure 7, with a particle size distribution of 40–100 μm . Using synchrotron analysis, it was found out that the particles after spheroidization are amorphous. The resulting powder demonstrates a wide halo with scattered intensity characteristic of amorphous materials, indicating an amorphous structure, except for a thin oxide present on the surface BeO, marked by crystalline peaks.

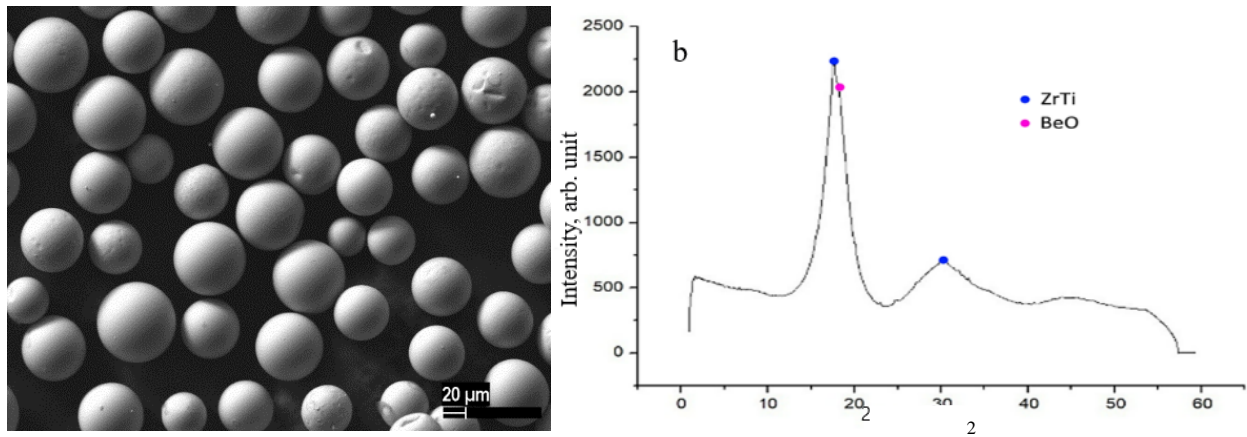


Figure 7. The results of the study of Zr-based alloy powder

In accordance with ASTM B213-11 and ASTM B212-09, fluidity – 25 s / 50 g and bulk density – 3.35 g / cm³ of powder were determined.

Thus, the cooling conditions during plasma spheroidization are sufficient to obtain an amorphous state of powder particles.

Conclusions

It is shown that it is possible to obtain micrometer-sized powders with spherical particle shapes from fragment-type powders produced by grinding heat-treated amorphous ribbon alloys, using the example of nickel alloys VPr27, VPr50 and BNi–2.

In the process of spheroidizing in thermal plasma of electric arc discharge is achieved a high degree of particle sphericity – more than 99%, provides the best fluidity – 15 sec. /50 g and stability of granulometric composition – 53-57 μm, and a large bulk density: VPr27 – 5 g/cm³, VPr50 – 4.6 g/cm³, BNi–2 – 4.8 g/cm³. Such powders are not prone to agglomeration. The yield of the product fraction of 40-63 μm is more than 90%.

It was found that there is no fluidity in powders obtained by atomization. The sphericity of VPr27 powder is less than 50%. The particles of the VPr50 alloy powder are mostly elliptical in shape, and there are protrusions and irregularities on the surface of the particles, which impairs sphericity, leads to a decrease in bulk density, and leads to a lack of fluidity. BNi–2 alloy powder has a high sphericity, but is prone to agglomeration in connection with which the granulometric composition of such a powder is extremely unstable; there is a large number of particles larger than 100 μm.

It was found that during spheroidization of fragment-type powders in thermal plasma of electric arc, the fluidity improves by 37%, and the bulk

density increases by 15%. At the same time, powders obtained by atomization have no fluidity at all, and the bulk density is on average 10% less than that of spheroidized powders.

The advantage of the proposed technology using plasma spheroidization for obtaining high-quality powder of complex-alloy alloys with a high degree of sphericity, bulk density, homogeneity and fluidity, which can be useful for the production of powders for additive technologies, is clearly demonstrated by the example of the VPr27 alloy.

The proposed technology is also suitable for the production of powders with an amorphous or amorphous-crystalline structure. As shown in the example of a Zr-based alloy $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$. Such powders can be used to create bulk metallic glasses.

References

1. M. Vaezi, P. Drescher, H. Seitz, Beamless Metal Additive Manufacturing, *Materials*, 2020, 13, p 64–102.
2. ASTM F3049 – 14: Standard Guide for Characterizing Properties of Metal Powders Used for Additive Manufacturing Processes, 2014.
3. ASTM, B214-07 (Reapproved 2011): Standard Test Method for Sieve Analysis of Metal Powders, 2011.
4. ASTM, B822-10: Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering, 2010.
5. ASTM, B212-09: Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, 2010.
6. ASTM, B213-11: Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, 2011.
7. M. A. Zlenko, M. V. Nagaytsev, V. M. Dovbysh, Additive technologies in mechanical engineering, Handbook for engineers, SSC RF FSUE "NAMI", 2015, p 220.
8. M. Vaezi, P. Drescher, H. Seitz, Beamless Metal Additive Manufacturing, *Materials*, 2020, 13, p 64–102.
9. J.A. Slotwinski, E.J. Garboczi, P. Stuszman, C. F. Ferraris, Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2014, 119, p 460–493.
10. A.V. Samokhin, A. A. Fadeev, N. V. Alekseev, Spheroidization of Iron-Based Powders in the Plasma Flow of an Electric Arc Plasma Torch and Their Application in Selective Laser Melting, *Physics and Chemistry of Material Processing*, 2019, 4, p 12–20.
11. V.I. Kotlyarov, V.T. Beshkarev, V E. Kartsev, Production of Spherical Powders on the Basis of Group IV Metals for Additive Manufacturing, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, 8(3), p 452–458.
12. S. Yang, J.-N. Gwak, T.-S. Lim, Preparation of Spherical Titanium Powders from Polygonal Titanium Hydride Powders by Radio Frequency Plasma Treatment, *Mater. Trans.*, 2013, 54(12), p 2313-2316.
13. Bazdnikina E.A., Suchkov A.N., Sevryukov O.N., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Fadeev A.A., Sinaisky M.A. Comparative study of spherical filler metals powders VPr27 and VPr50 obtained by methods of gas atomization and plasma spheroidization of rapid quenched particles of fragmentation type // *Technology of Mechanical engineering*. – 2022. – Issue 4(238). – P. 12-20.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТВЕРДОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, УПРОЧНЕННОГО ПЕНТАБОРИДОМ ДИМОЛИБДЕНА

Корнев А.Р., Кривина Л.А., Царева И.Н.

Институт проблем машиностроения РАН (ИПМ РАН) – филиал Федерального
исследовательского центра «Институт прикладной физики
им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук» (ФИЦ ИПФ РАН),
Нижний Новгород, Россия

Введение

В современном машиностроении требования, предъявляемые к отдельно взятым элементам и деталям, уникальны и варьируются в зависимости от конкретного проекта. Надежный, стабильный и длительный срок эксплуатации деталей при их функционировании в среде различной степени агрессивности, в условиях механических нагрузок может обеспечить композит на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК). Данный материал обладает уникальными свойствами (низкий коэффициент трения; повышенная твердость; высокая износостойкость; высокая теплопроводность; сохранение свойств при воздействии высоких температур и др.), благодаря которым его применяют в различных изделиях и механизмах, к которым предъявляются повышенные технические и эксплуатационные требования.

В настоящее время характеристики чистого полиэфирэфиркетона улучшают путем добавления к нему графита, углеродного волокна, стекловолокна или политетраэфиркетона, что способствует повышению механической прочности, твердости, антифрикционных свойств, износостойкости и некоторых других параметров изначального полимера [1-3].

В данной работе приведены результаты исследований структуры и твердости композитного материала – полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), армированного мелкодисперсным порошковым наполнителем пентаборидом димоллибдена (Mo_2B_5).

Объекты и методика исследований

Объектами исследования являлись опытные образцы из порошкового материала РЭЭК с добавлением различного

процентного содержания (от 10 масс. % до 40 масс. %) порошкового наполнителя Mo_2B_5 дисперсностью 1/3 мкм (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид опытных образцов: слева направо – из порошкового материала ПЭЭК; ПЭЭК + 10 масс. % Mo_2B_5 ; ПЭЭК + 20 масс. % Mo_2B_5 ; ПЭЭК + 30 масс. % Mo_2B_5 ; ПЭЭК + 40 масс. % Mo_2B_5

Образцы диаметром 10 мм и толщиной 4 мм были получены методом холодного прессования на ручном гидравлическом прессе ПГР-400. Прессование осуществляли с нагрузкой 200 МПа в течение пяти минут.

Металлографические исследования микроструктуры материала выполнены на инвертированном микроскопе «Axio Observer».

Измерения микротвердости проводили с поверхности на твердомере KB30 S по ГОСТ 9450-76 при различных нагрузках на индентор (0,01 Н – 0,3 Н). Количество отпечатков при каждой нагрузке составляло не менее 20. Проводилась статистическая обработка результатов измерений с использованием распределения Стьюдента.

Глубину индентирования рассчитывали из длины диагонали отпечатка по формуле:

$$h = \frac{d}{7} \text{ (мкм)}.$$

По результатам измерений были построены зависимости микротвердости от глубины индентирования.

Результаты исследований

Фотографии микроструктуры поверхности опытных образцов с различным содержанием по масс. доле порошкового наполнителя Mo_2B_5 , представлены на рисунке 2.

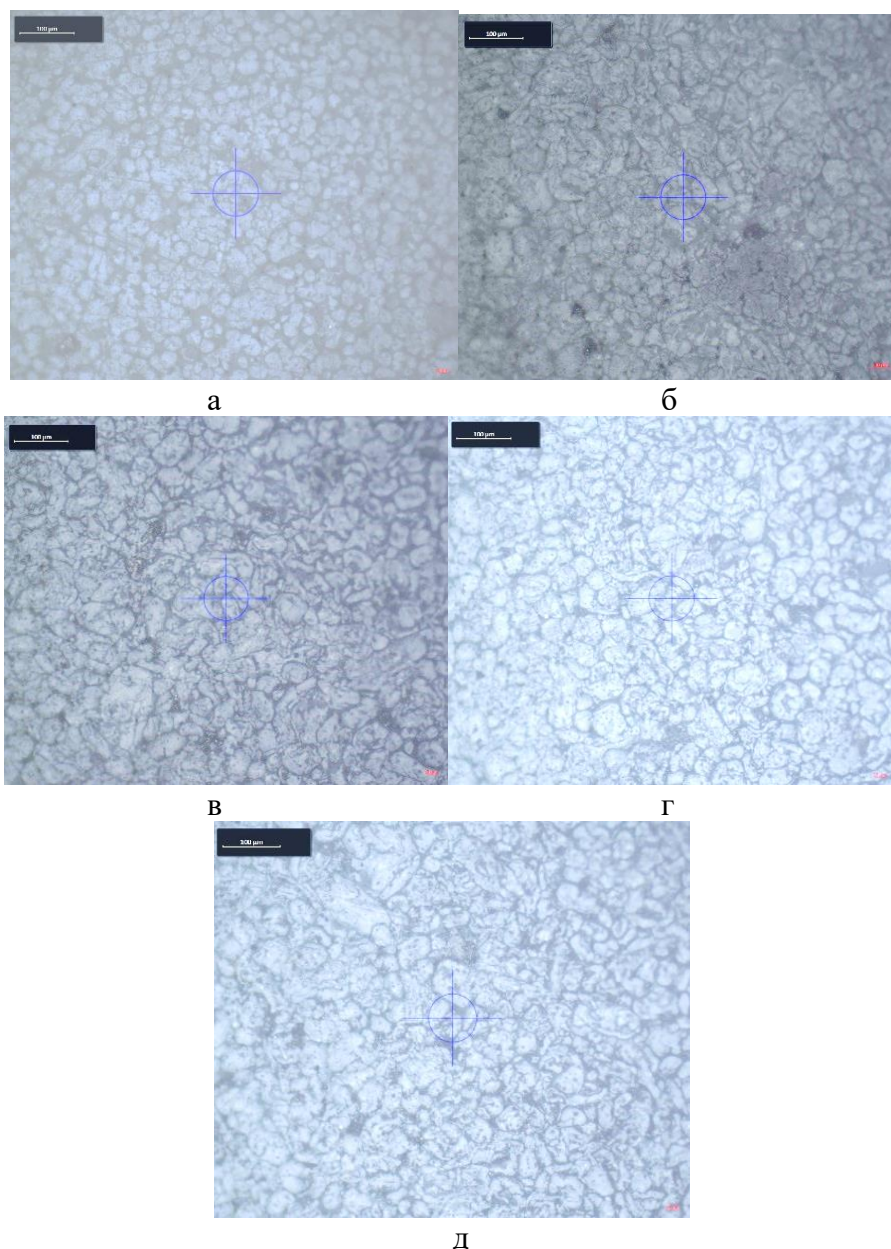


Рис. 2. Микроструктура опытных образцов, $\times 200$: а – из порошкового материала ПЭЭК; б - из порошкового материала ПЭЭК + 10 масс. % Mo_2V_5 ; в – из порошкового материала ПЭЭК + 20 масс. % Mo_2V_5 ; г – из порошкового материала ПЭЭК + 30 масс. % Mo_2V_5 ; д – из порошкового материала ПЭЭК + 40 масс. % Mo_2V_5

Исходный матричный материал имеет однородную микроструктуру (рис.2а). Введение в него добавки 10 масс. % Mo_2V_5 (рис.2б) приводит к формированию структуры композиционного материала с равномерным распределением мелкодисперсных включений в матрице ПЭЭК. Дальнейшее увеличение процентного содержания порошкового наполнителя пентаборида димолибдена приводит к еще большему насыщению матрицы частицами.

Измерения микротвердости на опытных образцах с различным содержанием по масс. доле порошкового наполнителя Mo_2V_5 от глубины индентирования приведены на рисунке 3.

Установлено, что с увеличением процентного содержания порошкового наполнителя Mo_2V_5 формируется материал с большей микротвердостью, что обусловлено механизмом дисперсного упрочнения. Наибольший эффект упрочнения соответствует глубине индентирования ~ 5 мкм и сохраняется до ~ 35 мкм. Введение в матричный материал 40 масс. % наполнителя приводит к 2-кратному повышению микротвердости.

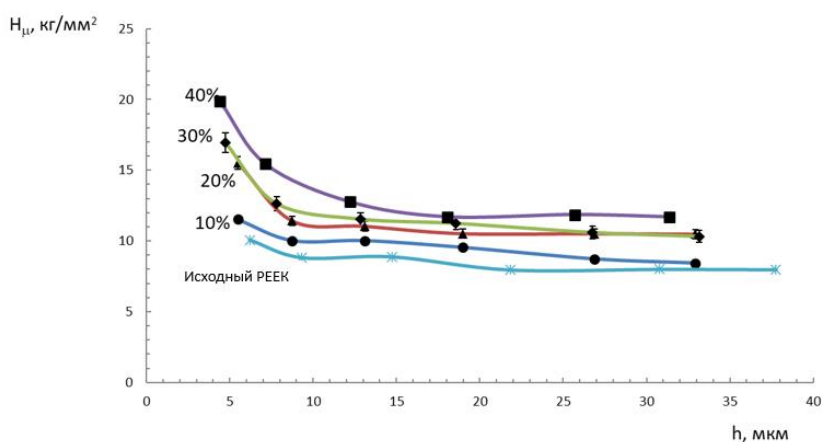


Рис. 3. Зависимости микротвердости материала опытных образцов с различным содержанием пентаборида димолибдена.

Заключение

Методом холодного прессования порошка полиэфирэфиркетона с добавками 40 масс. % пентаборида молибдена получен композиционный материал с однородным распределением мелкодисперсных частиц в матрице и повышенной (в 2 раза) микротвердостью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН на выполнение фундаментальных научных исследований по теме № 0030-2021-0025 (FFUF-2021-0025).

Литература

1. Механические и триботехнические свойства нанокompозитов на основе термопластичной матрицы полиэфирэфиркетона / С. В. Панин, Д. А. Нгуен, Л. А. Корниенко [и др.] // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: Материалы 10-й Международной научно-технической конференции, Омск, 26–29 февраля 2020 года / Редколлегия: В.А. Лихолобов [и др.]. – Омск: Омский государственный технический университет, 2020. – С. 207-208. – EDN UDSDSA.

2. Ли, С. Моделирование влияния наноразмерных наполнителей на механические свойства и износостойкость композита на основе полиэфирэфиркетона / С. Ли, Е. Б. Седакова // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2023. – № 3. – С. 64-69. – DOI 10.31857/S0235711923030100. – EDN PQKLXD.
3. Оптимизация состава композиций на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с заданными трибомеханическими свойствами / С. В. Панин, Д. А. Нгуен, С. А. Бочкарева [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 16, № 3. – С. 331-338. – DOI 10.25712/ASTU.1811-1416.2019.03.007. – EDN JEYIT.

СЕКЦИЯ 5

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ БУРОВОГО ШЛАМА

*В.С. Романюк, Л.В. Климова, Т.А. Бондарева, А.И. Старовойтов,
Д.Н. Изварина, А.А. Доля*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Ключевые слова: керамический кирпич, буровой шлам, глинистые материалы, глина, технологические свойства, ресурсосберегающая технология.

Введение

В настоящее время строительная промышленность является одной из основных ведущих отраслей экономики в стране. Среди них широкое применение получили материалы из глинистого сырья. Одним из таких материалов является керамический кирпич. Данный материал считается самым распространенным и широко используемым в строительстве внешних стен и несущих перегородок.

В связи с истощающими запасами месторождений глины, являющейся основным материалом в сырьевой смеси для производства керамических стройматериалов, актуален дальнейший поиск решений необходимых для разработки ресурсосберегающих технологий. С 2016 года в Российской Федерации действует Стратегия развития промышленности строительных материалов, в которой на государственном уровне закреплена поддержка производителей строительных материалов, участвующих в утилизации промышленных отходов [1-2].

Также на сегодняшний день другой актуальной проблемой является утилизация бурового шлама. Внедрение такого вида техногенных отходов в технологию производства керамического кирпича позволит снизить негативное влияние на экологию, улучшить рециркуляцию окружающей среды, а также расширить ассортимент сырьевых компонентов. С применением бурового шлама в качестве компонента основного в производстве керамического

кирпича, количество используемой глины уменьшится, следовательно, снизятся затраты на само производство.

При использовании бурового шлама в качестве замены определенного процента глины в составе шихты, керамический кирпич не потеряет своих основных физико-химических и технологических свойств и может быть использован в строительстве зданий и сооружений [3-4].

Целью данного исследования является определение технологических свойств исходного глинистого сырья при производстве керамического кирпича на основе бурового шлама.

Материалы и методы исследования

Под технологическими свойствами глинистых материалов понимают свойства, с помощью которых определяется их пригодность для технологии производства керамического кирпича, а именно:

- устойчивость к воздействиям окружающей среды;
- высокие прочностные показатели;
- способность к долговечности.

Это связано с тем, что каждый материал обладает своими специфическими свойствами, которые определяют область их применения.

Для исследования возможности частичной замены буровым шламом основного сырьевого компонента в производстве керамического кирпича – глины, был проведен ряд технологических испытаний исходного сырьевого глинистого материала в соответствии с ГОСТ 21216-2014 [5].

Опытные образцы были отформованы из глины Владимировского месторождения Ростовской области (ВКС-1 и ВКВ-2) и бурового шлама Славянского месторождения (Краснодарский край) с различным процентным содержанием в сырьевой смеси глины и бурового шлама (таблица 1).

Таблица 1. Состав сырьевой смеси опытных образцов

Материал	Содержание, %			Материал	Содержание, %		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3		Состав 1	Состав 2	Состав 3
Глина ВКС-1	40	50	60	Глина ВКВ-2	40	50	60
Буровой шлам	60	50	40	Буровой шлам	60	50	40

Для определения формовочной влажности вручную подготавливают глинистое тесто нормальной густоты с последующим его формованием. После этого полученные образцы взвешивают и отправляют в сушильный шкаф до полного высыхания. Затем охлаждают и снова взвешивают. По результатам эксперимента выполняют расчеты абсолютной и относительной влажности.

Определение пластичности проводится двумя методами: на приборе Васильева и в соответствии с ГОСТ 5180-2015 [6]. Замешанное однородное тесто помещают в чашу прибора Васильева. Чаше, закрепленной стержнем, дают свободно падать и ударяться об опорную плиту. Это делается до тех пор, пока не получится нужная консистенция рабочей массы. Как только достигается необходимая консистенция, берется проба для определения влажности материала в состоянии верхнего предела пластичности. Оставшаяся масса используется для определения нижнего предела пластичности. По полученным данным проводят расчет числа пластичности.

Для определения воздушной и огневой усадки формируют образцы с заданным сырьевым составом и размером 60x30x14 мм, на которых потом ставят метки по диагонали длиной 50 мм. После их высушивают в течение 24 часов и отправляют в сушильный шкаф до полного завершения процесса сушки при 105-110°C. Затем с помощью штангенциркуля измеряют длину каждой метки.

Огневую усадку определяют на этих же плитках, но после процесса обжига аналогично. Процесс обжига производился при разных температурах: 950°C, 1000°C, 1050°C. Затем был осуществлен расчет линейной воздушной и огневой усадки.

С помощью графического метода А.Ф. Чижского определяется коэффициент чувствительности глин к сушке. Выполняется расчет абсолютной влажности и определяется усадка образцов. На основе полученных данных высчитывается коэффициент чувствительности материала к сушке по формуле:

$$k_{\text{ч}} = \frac{W_{\text{н}} - W_{\text{к}}}{W_{\text{к}}} \cdot 100 \%,$$

где $W_{\text{н}}$ – начальная влажность в абсолютном значении, %;

$W_{\text{к}}$ – критическая влажность в абсолютном значении %.

Результаты и обсуждение

Определение формовочной влажности необходимо для получения нормальной густоты испытуемого сырья для дальнейших исследований (таблица 2). Точное значение формовочной влажности не регламентируется, но является одним из важных показателей при выборе способа производства керамического кирпича

Таблица 2. Определение формовочной влажности глины Владимирского месторождения (ВКС-1 и ВКВ-2) и бурового шлама Славянского месторождения

Материал	№ бюкса	Вес, г					Влажность, %	
		Сухой бюкс	Влажная навеска с бюксом	Сухая навеска с бюксом	Влажная навеска	Сухая навеска	Абсолютная влажность	Относительная влажность
Глина ВКС-1	1	18,84	33,20	28,71	14,36	9,87	31,27	45,49
Глина ВКВ-2	2	21,35	36,98	32,90	15,63	11,55	26,10	35,32
Буровой шлам	3	18,84	34,48	31,58	15,64	12,74	18,54	22,76

Из полученных результатов видно, что количество необходимой влаги для каждого сырьевого компонента: глины ВКС-1, глины ВКВ-2 и бурового шлама соответственно равны 31,27 %, 26,10 % и 18,54 %. Из этого следует, что данное сырье может использоваться при производстве керамического кирпича пластическим способом формования, так как формовочная влажность при таком способе составляет не менее 18 %.

Число пластичности определяет, при каких значениях материал способен образовывать пластичную массу, склонную к деформации без проявления разрыва в сплошности. Результаты определения числа пластичности представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения числа пластичности

Материал	W_T , %	W_p , %	P , %
ВКС-1	75,13	39,63	35,50
ВКВ-2	49,42	25,00	24,42
Буровой шлам	28,32	19,29	9,03

Из таблицы 3 можно заметить, что число пластичности глины ВКС-1 и ВКВ-2, а также бурового шлама составляет соответственно 35,50 %, 24,42 % и 9,03 %. Согласно классификации по ГОСТ 9169–2021 [7], было выявлено, что глина ВКС-1 относится к высокопластичным материалам, ВКВ-2 к среднепластичным, а буровой шлам к умереннопластичным. Таким образом, можно сделать вывод, что чем пластичнее материал, тем шире его интервал влажности, при котором проявляется пластичность. Если материалы обладают формовочной способностью, то их сочетание допустимо.

Все керамические изделия в процессе сушки и обжига уменьшаются в объеме, этот процесс сопровождается такими свойствами как воздушная и огневая усадка. Определение этих свойств проводилось на образцах, полученных из глины ВКС-1 и ВКВ-2 в сочетании с буровым шламом в заданном процентном соотношении (таблица 4).

Таблица 4. Определение воздушной и огневой усадки образцов

№ образца	Расстояние между метками, мм			Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %
	Отформованного образца	Высушенного образца	Обожженного образца			
ВКС-1/шлам = 40/60 %						
1	50,80	47,00	47,00	7,48	0,00	7,48
2	50,80	46,80	46,80	7,87	0,00	7,87
3	50,80	47,10	47,00	7,28	0,21	7,48
Среднее				7,54	0,07	7,61
ВКС-1/шлам = 50/50 %						
1	50,80	45,80	45,80	9,84	0,00	9,84
2	50,80	46,20	46,00	9,06	0,43	9,45
3	50,80	45,80	45,80	9,84	0,00	9,84
Среднее				9,58	0,14	9,72
ВКС-1/шлам = 60/40 %						
1	50,80	46,70	46,00	8,07	1,50	9,45
2	50,80	46,60	46,00	8,27	1,29	9,45
3	50,80	47,00	46,40	7,48	1,28	8,66
Среднее				7,94	1,36	9,30
ВКВ-2/шлам = 40/60 %						
1	50,80	47,60	47,60	6,30	0,00	6,30
2	50,80	47,90	47,50	5,71	0,84	6,50
3	50,80	47,90	47,20	5,71	1,46	7,09
Среднее				5,90	0,77	6,67

Продолжение Таблицы 4. Определение воздушной и огневой усадки образцов

№ образца	Расстояние между метками, мм			Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %
	Отформованного образца	Высушенного образца	Обожженого образца			
ВКВ-2/шлам = 50/50 %						
1	50,80	48,00	47,80	5,51	0,42	5,91
2	50,80	47,80	47,50	5,91	0,63	6,50
3	50,80	47,70	47,40	6,10	0,63	6,69
Среднее				5,84	0,56	6,40
ВКВ-2/шлам = 60/40 %						
1	50,80	47,60	47,00	6,30	1,26	7,48
2	50,80	47,00	46,80	7,48	0,43	7,87
3	50,80	47,40	47,00	6,69	0,84	7,48
Среднее				6,82	0,84	7,66

Как показано в таблице 4 меньшая общая усадка принадлежит составу глина ВКС-1/буровой шлам с процентным соотношением 40/60 (общая усадка – 7,61 %) и составу глина ВКВ-2/буровой шлам с процентным соотношением 50/50 (общая усадка – 6,40 %). Наибольшая общая усадка принадлежит составу глина ВКС-1/буровой шлам с процентным соотношением 50/50 (общая усадка – 9,72 %) и составу глина ВКВ-2/буровой шлам с процентным соотношением 60/40 (общая усадка – 7,66 %). По результатам исследования можно сделать вывод, что чем больше содержание бурового шлама в сырьевой смеси, тем меньше показатель общей усадки образцов. В связи с этим вероятность получения кирпича высокой марки М150 увеличивается, а возможность образования трещин и сколов уменьшается.

Все, что ведет к уменьшению пластичности и усадки, уменьшает чувствительность глинистого материала к сушке. Добавка отощающих, относительно крупнозернистых веществ, изменяя зерновой состав и физические свойства материалов, улучшает их сушильные свойства. Чувствительность глинистых материалов к сушке характеризуется коэффициентом чувствительности K , представляющим собой отношение объема усадки к объему пор. Определение коэффициента чувствительности к сушке исследуемых образцов представлено в таблице 5.

Таблица 5. Определение коэффициента чувствительности к сушке исследуемых образцов

Материал	№ состава	Процентное соотношение компонентов, %	Коэффициент чувствительности к сушки, k	Класс сырья
Глина ВКС-1/буровой шлам	1	40/60	1,7	среднечувствительное
	2	50/50	1,7	среднечувствительное
	3	60/40	2,1	высокочувствительное
Глина ВКВ-2/буровой шлам	1	40/60	1,2	среднечувствительное
	2	50/50	1,4	среднечувствительное
	3	60/40	1,9	высокочувствительное

По результатам определения коэффициента чувствительности образцов к сушке в соответствии с ГОСТ 9169–2021 [7] было выявлено к какому классу чувствительности относятся испытуемые образцы. Составы сырьевой смеси под номерами 1–2 относятся к классу среднечувствительных материалов, а состав под номером 3 к классу высокочувствительных материалов. Стоит отметить, что для среднечувствительного сырья необходим стандартный режим сушки, а для высокочувствительного – бережный и длительный, для хороших сушильных свойств получаемых материалов.

Выводы

По итогам проведенных исследований, нацеленных на изучение технологических свойств глинистого сырья, а также возможности использования бурового шлама как основного компонента в технологии производства керамического кирпича было выявлено, что буровой шлам Славянского месторождения (Краснодарский край) по своим технологическим свойствам схож с глиной Владимирского месторождения Ростовской области (ВКС-1 и ВКВ-2). В связи с этим, данный вид техногенных отходов может быть использован в качестве сырьевого компонента в производстве керамического кирпича, при этом производимый материал не будет терять своих эксплуатационных свойств, согласно ГОСТ 530-2018 [8].

Литература

1. E.A. Yatsenko, A.A. Tretyak, A.A. Chumakov, V.A. Smoliy. Research of the Possibility of Using Glass and Sodium Hydroxide for Synthesis of Aluminum Silicate Propants Based on Drill Sludges. // Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910. – pp 678-683.
2. E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, A.A. Chumakov, N.A. Vilbitskaya, Li Wensheng. Research on the synthesis of propants applied for oil production by the method of hydraulic facing // Materials Science Forum. 2021. Vol. 1037. – pp. 181-188.
3. L.V. Klimova, V.A. Smoliy, V.S. Romanyuk. The use of drilling waste in the production of ceramic building materials // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. Vol. 1061.
4. V.S. Romanyuk, L.V. Klimova, V.M. Kurdashov, A.I. Izvarin, V.S. Yatsenko. Prospects for the Use of Painted Ceramic Facing Materials Using Man-Made Waste // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2022.
5. Межгосударственный стандарт ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС). – М.: Стандартиформ, 2014.
6. Межгосударственный стандарт ГОСТ 5180-2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС). – М.: Стандартиформ, 2015.
7. Межгосударственный стандарт ГОСТ 9169-2021. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС). – М.: Стандартиформ, 2021.
8. Межгосударственный стандарт ГОСТ 530-2018. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС). – М.: Стандартиформ, 2018.

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ НИТРИТА НАТРИЯ И СИЛИКАТА НАТРИЯ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КАРБОНИЗАЦИИ БЕТОНА

В.С. Коновалова, И.Н. Гоглев, Е.С. Промзелева

Ивановский государственный политехнический университет

В работе рассматривается эффективность ингибирования карбонизации бетона совместным добавлением нитрита натрия и силиката натрия в цементную смесь на стадии замешивания цементного теста. Проведено изучение влияния нескольких сочетаний добавок нитрита и силиката натрия на изменение прочностных характеристик цементного камня бетона при твердении. Высокое содержание силиката натрия в добавке приводит к снижению прочности цементного камня. В целом, введение указанных добавок в цементное тесто замедляет набор прочности бетона при твердении. Исследовано влияние комбинированной добавки нитрита и силиката натрия на изменение рН цементного камня. В сохранении щелочности бетона превалирующую роль играет добавка силиката натрия. Установлено влияние содержания нитрита и силиката натрия в добавке к бетонной смеси на снижение трещинообразования цементного бетона в результате кислотной коррозии. Повышенное содержание нитрита натрия по сравнению с силикатом натрия в добавке приводит к повышению коррозионной стойкости цементного камня и сохранению прочности при кислотной коррозии. Вводимые добавки положительно влияют на прочностные характеристики бетона при явно выраженном защитном эффекте от процесса карбонизации в условиях атмосферной эксплуатации.

Ключевые слова: карбонизация бетона, коррозия бетона, ингибиторы коррозии, ингибирующая добавка, прочность бетона, кислотная коррозия, коррозионная стойкость.

DEVELOPMENT OF A COMBINED ADDITIVE BASED ON SODIUM NITRITE AND SODIUM SILICATE TO INHIBIT CONCRETE CARBONATION

V.S. Konovalova, I.N. Goglev, E.S. Promzeleva

Ivanovo State Polytechnic University

The paper considers the effectiveness of inhibiting concrete carbonation by the joint addition of sodium nitrite and sodium silicate to the cement mixture at the stage of mixing cement dough. The influence of several combinations of nitrite and sodium silicate additives on the change in the strength characteristics of concrete cement stone during hardening has been studied. The high content of sodium silicate in the additive leads to a decrease in the strength of the cement stone. In general, the introduction of these additives into the cement dough slows down the strength gain of concrete during hardening. The effect of the combined addition of nitrite and sodium silicate on the pH change of cement stone is investigated. The addition of sodium silicate plays a major role in maintaining the alkalinity of concrete. The influence of the content of nitrite and sodium silicate in the additive to the concrete mixture on the reduction of cracking of cement concrete as a result of acid corrosion has been established. The increased content of sodium nitrite in comparison with sodium silicate in the additive leads to an increase in the corrosion resistance of cement stone and preservation of strength during acid corrosion. The additives introduced have a positive effect on the strength characteristics of concrete with a pronounced protective effect from the carbonization process in atmospheric operation.

Keywords: concrete carbonation, concrete corrosion, corrosion inhibitors, inhibitory additive, concrete strength, acid corrosion, corrosion resistance.

Введение

Одним из основных компонентов твердеющего бетона является «свободный гидроксид кальция» $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который во многом определяет показатель pH бетона [1-3]. Характер протекания реакций гидратации компонентов цементной смеси будет определять скорость и степень набора прочности бетоном, поскольку подчиняется законам массопереноса [2-4].

Карбонизация бетона будет постепенно снижать щелочность бетона и приводить к ухудшению состояния бетона и коррозии стальной арматуры, что является одним из основных показателей для оценки долговечности железобетонных конструкций [5-8].

Для повышения стойкости бетона к карбонизации прибегают к различным мерам. Так, при снижении водоцементного соотношения уменьшается пористость бетона, а, следовательно, и диффузия диоксида углерода внутри бетона и его растворение в поровой воде [9-12]. Использование в качестве заполнителей бетона щебня и

компонентов с малым размером частиц уменьшает дефектную границу раздела между цементными гидратами и заполнителем, что снижает глубину карбонизации [13-15]. Пористость бетона может быть снижена с помощью специальных добавок, которые также оказывают влияние на прочностные характеристики цементного камня [16-20]. Обычно бетон с более высокой прочностью обеспечивает более высокую устойчивость к карбонизации [21-24]. Нанесение на поверхность бетона защитных покрытий уменьшает карбонизацию бетона, поскольку они препятствуют проникновению углекислого газа внутрь бетона [25, 26].

В ходе исследования устанавливались закономерности влияния сочетаний нитрита натрия и силиката в повышенных содержаниях друг относительно друга на изменение прочностных характеристик цементного бетона и его антикоррозионные свойства (защита от процесса карбонизации). Вещества, входящие в состав исследуемых добавок, частично вступают в химическую реакцию с компонентами цементного камня [27-30] и способствуют сохранению повышенной щелочной среды бетона, так как растворы этих соединений имеют щелочную среду.

Материалы и методы

Для неразрушающего контроля изготавливались образцы размером 3×3×3см из цементного теста нормальной плотности (В/Ц = 0,3), приготовленных смешиванием портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н с растворами рецептур, указанными в таблице 1. В процессе твердения образцов цементного камня определяли предел прочности при сжатии методом ударного импульса. Количество ударов по каждой грани образца составляло не более 1, после чего определялось среднее значение прочности на сжатие. Испытания начинали в период с 3-х суток, чтобы избежать преждевременного раскалывания образцов.

Таблица 1. Варианты сочетаний реагентов в смесевых рецептурах

№ рецепта	Состав добавки, грамм на 1 л воды затворения	
	NaNO ₂	Na ₂ SiO ₃
P-1	8	32
P-2	16	24
P-3	32	8

Определение прочности контрольных образцов производилось методом ударно-импульсного неразрушающего контроля с помощью прибора ОНИКС-2,5 (рис. 1). Испытания образцов проведены в соответствии с ГОСТ 22690-2015 «Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля». Сущность метода заключается в зависимости между изменением энергии удара в момент соударения бойка (содержащего встроенный датчик) с поверхностью бетона и его прочностью [31-33].



Рис. 1. Прибор неразрушающего контроля ударно-импульсный ОНИКС-2,5

Для испытания стойкости цементного камня к карбонизации образцы с разным содержанием добавок помещались в закрытые емкости с дистиллированной водой и с кислотной средой (рис. 2). Выбор сред обусловлен тем, что карбонизация, в первую очередь, влияет на pH бетона. В качестве кислотной среды использовалась смесь 1 %-го раствора плавиковой кислоты (HF) и уголекислоты (H₂CO₃) в виде газированной дистиллированной воды. Верхняя часть образцов была открыта для обеспечения одновременного увлажнения и действия углекислого газа.

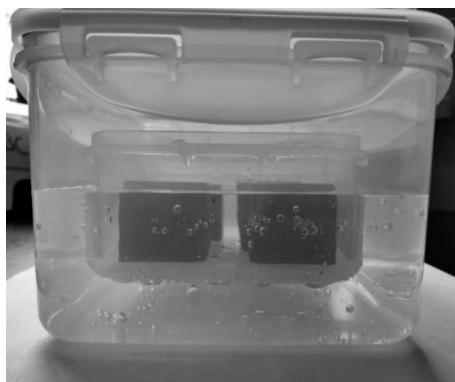


Рис. 2. Установка для нахождения образцов в кислой среде

После нахождения в кислой среде в течение 30 суток испытуемые образцы перемещались в емкости с дистиллированной водой на 75 суток. Во время нахождения образцов цементного камня в дистиллированной воде изучался внешний вид образцов и измерялись показатели рН проб дистиллированной воды.

Результаты исследования

Данные измерений прочности бетонных образцов неразрушающим контролем в процессе твердения представлены на рис. 3, при нахождении в жидких средах – на рис. 4.

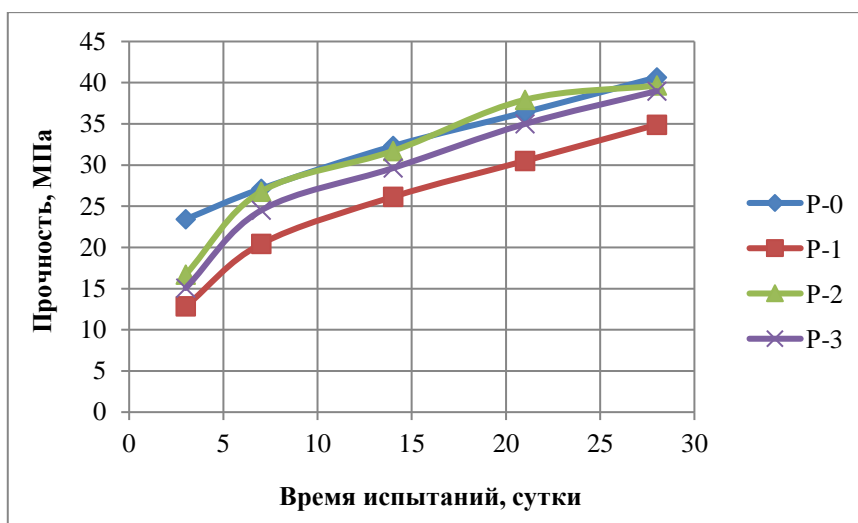


Рис. 3. График сравнительной кинетики твердения цементного камня контрольного образца (P-0) и образцов с добавками (P-1, P-2, P-3) по данным неразрушающего ударно-импульсного контроля

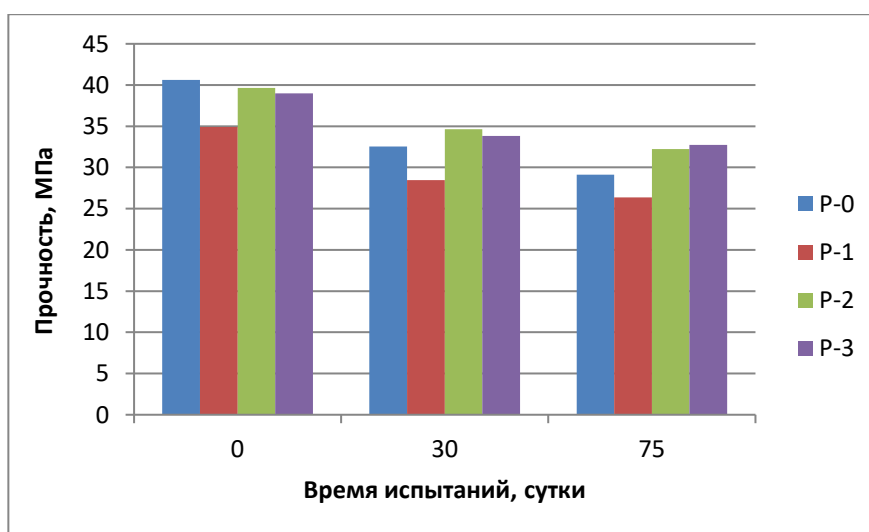


Рис. 4. Изменение прочности образцов цементного камня в результате воздействия кислотной среды в течение 30 дней и дистиллированной воды в течение 75 дней

После пребывания в кислотной среде в течение 30 суток большие потери прочности цементного камня были зафиксированы у образцов без добавок – 19,9 %. Меньшие потери прочности составили 12,7 % у образцов Р-2. При дальнейшем нахождении образцов в дистиллированной воде деструктивные процессы в цементном камне, приводящие к снижению прочности, продолжились вследствие проникновения агрессивных частиц в поровую структуру при кислотной коррозии. Однако тенденция к уменьшению прочности несколько изменилась: большее снижение прочности также показали образцы без добавки (28,3 %), а меньшее – образцы с добавками Р-3 (16,1 %).

По результатам прочностных испытаний и графикам кинетики твердения цементного камня можно отметить, что введение одновременно 2-х указанных добавок не способствует ускоренному набору прочности. Меньшее значение прочности образцов Р-1 обусловлено высоким содержанием в добавке силиката натрия, являющегося гигроскопичным соединением, способствующим трещинообразованию. Это подтверждается случаями частых расколов образцов при испытаниях ударно-импульсным методом (рис. 4). Наименьшее количество раскалываний наблюдалось в образцах, изготовленных по рецептуре Р-3, а наибольшее – в образцах Р-1, что, таким образом, подтверждает вышесказанное утверждение.



Рис. 4. Растрескивание и раскалывание образца цементного камня Р-1 во время испытаний ударно-импульсным методом

Данные измерений значений водородного показателя рН дистиллированной воды, в которой происходило вымачивание образцов цементного камня, представлены на рис. 5.

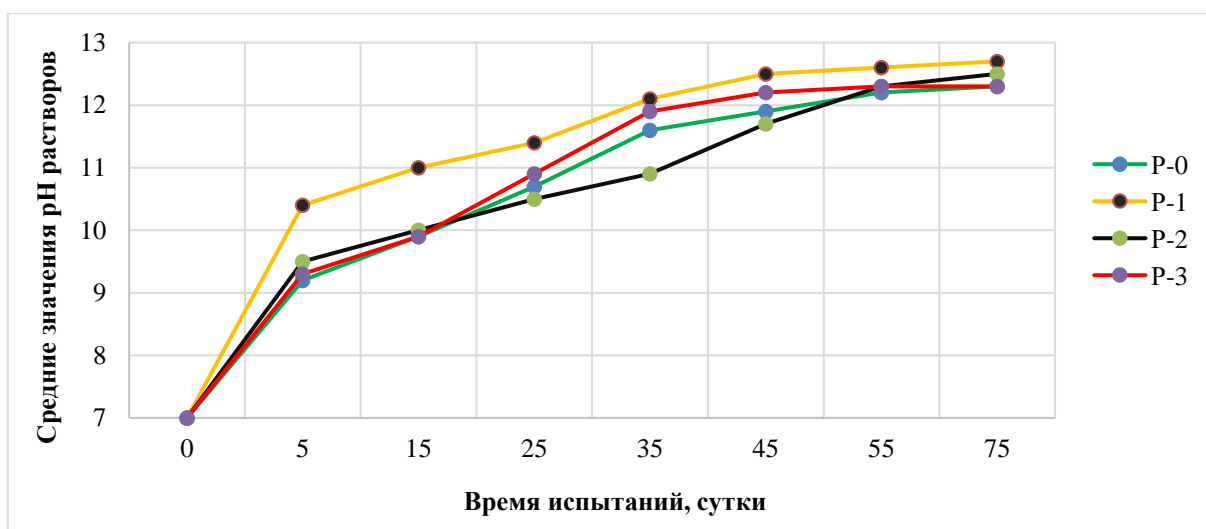


Рис. 5. Сравнительный график средних значений водородных показателей pH дистиллированной воды, в которой вымачивались образцы цементного камня после кислотной коррозии

На рис. 5 отсчет значений pH ведется с 7, что соответствует показателю нейтральной среды. Очевидно, что при переходе жидкости из поровой структуры цементного камня в воду pH увеличивается, поскольку бетон имеет щелочную реакцию. В воде с образцами P-2, в которых близкое содержание нитрита натрия и силиката натрия, изменение величины pH происходило менее интенсивно, однако не замедлялось и не выходило на постоянные значения. Вероятно, это связано с тем, что часть силиката натрия находится в структуре цементного камня в связанном состоянии, и ему требуется время на вывод в поровую жидкость, а нитрит-ионы расходуются на взаимодействие с агрессивными веществами. К концу испытаний для растворов со всеми образцами установились значения pH в интервале 12,3÷12,7.

Заключение

По результатам коррозионных испытаний на предмет устойчивости образцов с добавками к процессу карбонизации и построенному сравнительному графику средних значений pH можно сделать вывод, что именно добавка силиката натрия способствует сохранению высокой щелочности бетона, поскольку раствор этой соли является сильнощелочной средой. Однако и повышенное содержание нитрита натрия в добавке (рецептура P-3) способствует сохранению высоких значений pH бетона при кислотной коррозии. Увеличение концентрации нитрита натрия в добавке также привело к сохранению прочности цементного камня после кислотной коррозии,

что позволяет судить о хороших ингибирующих свойствах этого химического соединения.

В целом, совместное добавление нитрита натрия и силиката натрия в цементное тесто на стадии изготовления бетона обеспечит поддержание высоких значений рН бетона и защитит бетонное изделие от карбонизации.

Литература

1. Управление процессами коррозионной деструкции строительных материалов на основе законов массопереноса / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.Н. Гоглев, Б.Е. Нармания // Вестник гражданских инженеров. – 2019. – № 3 (74). – С. 106-111.
2. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев; Под общ. ред. В.М. Москвина. – М.: Мир, 1983. – 399 с.
3. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: Изд-во АСВ, 2011. – 524 с.
4. Румянцева В.Е., Гоглев И.Н., Логинова С.А. Применение полевых и лабораторных методов определения карбонизации, хлоридной и сульфатной коррозии при обследовании строительных конструкций зданий и сооружений // Строительство и техногенная безопасность. – 2019. – № 15 (67). – С. 51-58.
5. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. – М.: Стройиздат, 1968. – 231 с.
6. Коррозия арматуры в железобетонных изделиях / В.В. Иванников, А.Г. Николаев, В.М. Шварц, О.Б. Рябов, В.Н. Степанов // Химическая техника. – 2015. – № 1. – С. 10.
7. Cao J., Liu L., Zhao S. Relationship between Corrosion of Reinforcement and Surface Cracking Width in Concrete // Advances in Civil Engineering. – 2020. – Vol. 2020. – Article ID 7936861.
8. Yartsev V.P., Nikolyyukin A.N., Pluzhnikova T.M. Assessment and Modeling of Bond Strength of Corroded Reinforcement in Concrete Structures // Advanced Materials & Technologies. – 2018. – No. 3. – Pp. 70-82.
9. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента / И.М. Иванов, Д.В. Матвеев, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 42-49.
10. Батяновский Э.И., Бондарович А.И., Рябчиков П.В. Влияние технологических факторов на проницаемость вибропрессованного бетона // Строительная наука и техника. – 2006. – № 3 (6). – С. 18-25.
11. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount / Y.-Y. Kim, K.-M. Lee, J.-W. Bang, S.-J. Kwon // Advances in Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 273460.
12. The Influence of the Water/Cement Ratio in the Open Porosity and in the Carbonation Front Advancing in Cementitious Matrix Composites / A.G. Magalhães, F.J. Silva, M.A.P. Rezende, W.J. Santos, E.V.M. Carrasco, J.N.R. Mantilla, E.M. Piancastelli // Applied Mechanics and Materials. – 2017. – Vol. 864. – Pp. 313-317.
13. Florea M.V.A., Brouwers H.J.H. Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use // Cement and Concrete Research. – 2013. – Vol. 52. – Pp. 11-21.
14. Crushed bricks as aggregate in cement based binder / J. Palovcik, T. Opravil, F. Soukal, J. Masilko // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1039. – Issue 1. – P. 012005.

15. Effect of Equal Volume Replacement of Fine Aggregate with Fly Ash on Carbonation Resistance of Concrete / D. Zhang, Y. Wang, M. Ma, X. Guo, S. Zhao, S. Zhang, Q. Yang // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – Issue 4. – P. 1550.
16. Kumar V., Singh R., Quraishi M.A. A Study on Corrosion of Reinforcement in Concrete and Effect of Inhibitor on Service Life of RCC // *Journal of Materials and Environmental Science*. – 2013. – Vol. 4. – Issue 5. – Pp. 726-731.
17. Румянцева В.Е., Коновалова В.С., Нармания Б.Е. Влияние ингибирующих добавок нитратов на степень повреждения цементного камня бетона при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах // *Эксперт: теория и практика*. – 2022. – № 4(19). – С. 60-66.
18. Влияние модификаторов на пористость цементного камня / М.А. Рахимов, М.О. Иманов, Г.М. Рахимова, Е.А. Стасилович // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 9-3. – С. 678-680.
19. The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone / V. Sopov, L. Pershina, L. Butskaya, E. Latorets, O. Makarenko // *MATEC Web of Conferences*. – 2017. – Vol. 116. – P. 01018.
20. Agzamov F.A., Tokunova E.F., Sabirzianov R.R. The application of calcium polysulfide to increase corrosion resistance of the timbering of wells // *Nanotechnologies in Construction*. – 2019. – Vol. 11. – No. 3. – Pp. 308-324.
21. Performance Based Evaluation of Carbonation Resistance of Concrete According to Various Curing Conditions from Climate Change Effect / T.K. Kim, S.J. Choi, J.H.J. Kim, Y.S. Chu, E. Yu // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2017. – Vol. 11. – Pp. 687-700.
22. Голшани М., Бабицкий В.В., Вайтович О.М. Прогнозирование глубины карбонизации бетона железобетонных мостовых конструкций // *Строительная наука и техника*. – 2011. – № 3. – С. 13-16.
23. Васильев А.А. Оценка карбонизации и развития ее параметров во времени по сечению бетонов для различных эксплуатационных условий // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки*. – 2021. – № 8. – С. 43-52.
24. Singh N., Singh S.P. Reviewing the Carbonation Resistance of Concrete // *Journal of materials and engineering structures*. – 2016. – Vol. 3. Pp. 35-57.
25. Protection of Concrete Structures: Performance Analysis of Different Commercial Products and Systems / D. Coffetti, E. Crotti, G. Gazzaniga, R. Gottardo, T. Pastore, L. Coppola // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 3719.
26. Reis R.C., Camões A., Ribeiro M.J.P. Traditional coatings as protection of portland cement concrete against carbonation // *International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures (SMSS 2019). Durability, monitoring and repair of structures*. – Rovinj, Croatia, 2019. – Pp. 333-340.
27. Добавки в бетон. Справочное пособие / [В.С. Рамачандран и др.]; Под ред. В.С. Рамачандрана; Перевод с англ. Т.И. Розенберг, С.А. Болдырева; Под ред. А.С. Болдырева, В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 571 с.
28. Mineralization Reaction of Calcium Nitrate and Sodium Silicate in Cement-Based Materials / I.M. Belmonte, M.C. Soler, F.J.B. Saorin, C.J.P. Costa, C.L.R. López, J. del Pozo Martin, V.M. Pacheco, P.H. Torrano // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – Issue 4. – P. 445.
29. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 186 с.
30. Крылова А.В., Перцев В.Т., Ткаченко Т.Ф. Исследование влияния химических добавок на процесс твердения поризованного бетона // *Межвуз. сб. науч. тр. МГТУ: Строительные материалы и изделия. Научные и практические результаты совершенствования составов, свойств и технологий строительных материалов и изделий*. – Магнитогорск: МГТУ, 2006. – С. 181-185.

31. Comparison between destructive and nondestructive tests in the evaluation of abrasion resistance of concrete / A. Meza, C. Sánchez, J. Ortiz, L. Peralta // Journal of Testing and Evaluation. – 2017. – Vol. 46. – Issue 3. – Pp. 906-912.
32. Quality control of concrete at the stage of designing its composition and technology / A. Kudyakov, I. Prischepa, D. Kiselev, B. Prischepa // AIP Conference proceedings. – 2016. – Vol. 1698. – Issue 1. – P. 070016.
33. Electronic system of non-destructive buildings and structures condition control / A. Serebryakov, M. Chirkin, V. Mishin, V. Klimakov, G. Davydov, O. Gorlin, A. Ulitenko // Proceedings of 8th Mediterranean Conference on Embedded Computing (MECO 2019), 2019. – Pp. 1-4.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВТОРИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ТВЕРДЕЮЩИХ В СРЕДЕ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Биленко Г.Р.

Аспирант ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им В. И. Вернадского», Институт «Академия строительства и архитектуры», 295493, Республика Крым, г. Симферополь, улица Киевская, 181.

E-mail: ger_bilenko@cfuv.ru

Аннотация: Данная статья описывает выбор исходных данных для теоретического обоснования разработки вяжущих веществ из вторичного минерального сырья твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа и методы расчета термодинамических свойств материалов и процессов с использованием базы данных FactSage 8. Для моделирования термодинамики реакций карбонизации были выбраны минералы, составляющие основу наиболее многотонажных шлаков черной и цветной металлургии. Для этих минералов были произведены расчеты энергии Гиббса при температурах 298 и 400 К и атмосферном давлении.

Выводы: Все рассмотренные минералы способны вступать в реакцию карбонизации в условиях повышенных концентраций углекислого газа при нормальных температуре и давлении CO_2 . Наибольшую реакционную способность показали мервенит, окерманит, полиморфы белита (ларнит, шеннонит) и геленит. Первые четыре являются основными фазообразующими минералами наиболее многотонажных доменных и различных сталеплавильных шлаков.

Ключевые слова: вторичное минеральное сырье; металлургия, принудительная карбонизация, энергия Гиббса.

Введение

Глобальной мировой проблемой современности являются климатические изменения, связанные с повышением критической концентрации парниковых газов в атмосфере Земли, главным образом, диоксида углерода. Решение данной проблемы требует принятия неотложных мер по снижению выбросов CO_2 . Одним из способов снизить углеродную нагрузку на атмосферу является перевод ряда промышленных предприятий на углерод-негативные «зелёные» технологии. Это заставляет многие научные коллективы работать над поиском способов уменьшения углеродного следа экономики. Одним из таких способов является разработки вяжущих веществ из вторичного минерального сырья твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа. В частности, к подобной концепции относятся ряд предприятий черной и цветной

металлургии, цементные заводы, а также нефтеперерабатывающие заводы. Некоторые из указанных предприятий одновременно являются источником образования как твердого вторичного сырья (доменные, сталеплавильные, ферросплавные шлаки, шламы глиноземного производства) так и газообразного техногенного CO_2 . В свою очередь цементные заводы и НПЗ являются источниками выбросов в атмосферу значительного количества техногенного CO_2 . Например, только на долю производства цемента приходится 8 % мировых выбросов углекислого газа, что в количественном выражении составляет 2,9 Гт/год.

Организация твердения различных металлургических шлаков в среде повышенной концентрации техногенного углекислого газа в комплексе, позволит превратить данный класс вторичного сырья в полезные материалы и изделия, которые могут быть использованы в строительстве. Внедрение данной концепции в промышленность будет способствовать снижению углеродного следа основной продукции (передельный чугун, сталь, ферросплавы, глинозем, портландцемент, продукты переработки нефти), а также получению дополнительных качественных продуктов (строительные материалы и изделия).

Коэффициент повторного использования или переработки шлаков варьируется в широких пределах в зависимости от вида шлака и региона. Так, например, доля переработки сталеплавильных шлаков в США, Германии и Японии составляет 50%, 30% и 25% соответственно. Большая часть металлургических шлаков накапливается в отвалах предприятий, занимая ценные земельные ресурсы и загрязняя их тяжелыми металлами, особенно свинца (Pb), кадмия (Cd), ртути (Hg), хрома (Cr) и мышьяка (As). Ужесточение законодательства и все более строгие экологические требования создают стимулы для разработки альтернативных жизнеспособных способов повторного их использования и переработки.

Цель работы: теоретически обосновать разработку вяжущих веществ из различных металлургических шлаков и шламов, твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа.

Анализ публикаций

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост количества исследований, связанных с формированием безопасной и комфортной среды жизнедеятельности, особенно в связи с

изменением климата и проблемами окружающей среды [1]. Большая часть строительных материалов изготавливается на основе портландцемента, и значительная часть работ связана с изучением возможности сокращения выбросов CO_2 при его производстве, организации его твердения под действием CO_2 и определения технологических факторов, влияющих на этот процесс. Однако исследования показали, что на одну тонну получаемого портландцемента приходится в среднем 0,9-1,1 тонны выбрасываемого в атмосферу CO_2 , а потенциал связывания CO_2 самим цементом не превышает 5 % от массы цемента и этот показатель существенно варьируется в зависимости от минералогического состава портландцементного клинкера [2,3]. Соответственно, строительные материалы на основе цемента не могут внести существенный вклад в снижение мировых выбросов CO_2 . При этом исследования показали, что цементы с повышенным содержанием белита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или сокращенно C_2S) связывают больше углекислого газа и приобретают в результате этого процесса более высокие физико-механические характеристики, в сравнении с алитовыми цементами ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Данное наблюдение привело ученых к поиску альтернативных решений для частичной или полной замены использования портландцемента в производстве строительных материалов [4]. Результатом этого поиска стали исследования возможности карбонатного твердения металлургических шлаков, содержащих в своем составе в различных количествах минерал белит (C_2S). Известно, что даже тонко молотые, эти шлаки не обладают гидравлической активностью, а для их активации и последующего твердения необходимы щелочные компоненты. Исследования показали, что данные шлаки обладают высокой реакционной способностью к принудительной карбонизации (карбонатное твердение), а продукты карбонизации (карбонаты кальция/магния, гидраты силиката кальция) являются основными фазами, обладающими вяжущими свойствами и отвечающими за формирование эксплуатационных характеристик получаемого материала [5,6]. Установлено, что после процесса искусственной карбонизации систем, содержащих C_2S существенно уменьшается общая пористость, а также появляется значительное количество замкнутых пор. Также выявлено что искусственная карбонизация шлаков способствует образованию как связанной пористости в опытных образцах, так и замкнутой в результате чего существенно изменяются

свойства карбонизированного камня. Формирование различной пористости зависит главным образом от соотношения в шлаке полиморфных модификаций C_2S и условий протекания процесса принудительной карбонизации. Количественно общая пористость уменьшается на 34-76 % в зависимости от времени карбонизации. При этом в основном уменьшается количество макропор, тогда как количество микро и мезопор увеличивается за счет образования кристаллов карбоната кальция и магния наноразмерного уровня [7-15].

Необходимо также обратить внимание на компанию Carbon8 Systems [16] основанную в Великобритании в 2006 году на базе Гринвичского университета (Лондон). Данная компания является результатом коммерциализации научных идей в области принудительной карбонизации техногенных отходов. Идеологом данного научного направления являлся профессор Colin Hills являющийся на данный момент соучредителем Carbon8 Systems. Так, уже в 2012 году вводится в эксплуатацию первый опытный завод по производству искусственных карбонизированных заполнителей для бетонов на основе золы ТЭС и цементной пыли, оседающей в рукавных фильтрах цементного завода в г. Брэндоне (Великобритания). В 2016 году вводятся в строй еще два подобных завода в Канаде и США. Производительность данных заводов составляет до 120 тыс. т. твердых техногенных отходов способных связать до 30 тыс. т. газообразного CO_2 . Продуктом данных заводов является искусственный пористый заполнитель (насыпная плотность до 1200 кг/м^3) по своим характеристикам не уступающий традиционному керамзитовому гравия. В 2017 году компания получает премию «Queens Award for Enterprise» в области «Инновации». В 2019 году вводится в эксплуатацию технологическое решение, позволяющее улавливать CO_2 непосредственно из дымовых газов печи цементного завода Hanson в Великобритании (входит в Heidelberg Cement Group).

Таким образом, на данный момент Carbon8 Systems является единственной компанией предлагающей собственные разработанные технологические решения и соответствующее оборудование в области принудительной карбонизации для производства строительных материалов (искусственный заполнитель) на коммерческих условиях. На данный момент научно-исследовательский отдел данной компании занимается активным

изучением принудительной карбонизации доменных шлаков европейских предприятий черной металлургии. Это заключение подтверждается тем, что в конце 2019 года прозвучали заявления руководства компании «РТ-Инвест» созданной при участии Госкорпорации Ростех о том, что в Московской области планируется строительство двух заводов по переработке золы образующейся на мусоросжигательных заводах в строительный материал (карбонизированный заполнитель) по технологии Carbon8 Systems [17] с привлечением компании к выполнению всей стадии проектных и технологических работ, т.е. до запуска заводов «под ключ».

Материалы и методы исследований

В данной работе основным критерием теоретического обоснования разработки вяжущих веществ из вторичного минерального сырья твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа являлось термодинамическое обоснование возможных реакций принудительной карбонизации минералов, составляющих основу большинства шлаков и шламов черной и цветной металлургии. Химическая термодинамика использует законы таких превращений, чтобы выявить направленность и уровень протекания исследуемых химических реакций. В термодинамических исследованиях объектом выступает «термодинамическая система». Для ее характеристики используют набор определенных свойств, таких, как параметры состояния. К ним относят химический состав, избыточное давление, температуру и прочее. Детальный анализ работ авторов [18-20] позволил установить перечень основных минералов, характеризующих фазовый состав наиболее многотонажных шлаков и шламов металлургии (доменные, сталеплавильные, шлаки ферросплавного производства, шламы производства глинозема).

Для изучения термодинамики процессов принудительной карбонизации исследуемых систем применён программный комплекс FactSage, составленный на основе слияния термохимических пакетов FACT-Win/F*A*C*T и ChemSage/SOLGASMIX. FactSage является крупнейшей в мире полностью интегрированной вычислительной системой баз данных в области химической термодинамики. База содержит термодинамические данные для тысяч различных соединений, а также проверенные и оптимизированные базы данных для сотен растворов металлов, жидких и твердых растворов оксидов, штейнов, расплавленных и твердых растворов солей, водных

растворов и т.д. Данный программный комплекс активно используется для моделирования и расчета термодинамических свойств материалов и процессов в различных промышленных приложениях, включая металлургию, химическую промышленность, энергетику, стекольную промышленность и др.

Результаты и их анализ

Перечень минералов согласно анализу работ авторов [18-20] представлен в таблице 1. Для проведения термодинамических расчётов принудительной карбонизации выбранных минералов, исследуемых металлургических шлаков и шламов, были составлены возможные общие уравнения химических реакций их карбонизации (табл.1). Был произведен расчет энергии Гиббса при температурах 298 и 400 К и атмосферном давлении. Результаты расчета в программном комплексе FactSage представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химические уравнения реакции карбонизации минералов техногенных отходов металлургии

№ п/п	Название минерала	Уравнение химической реакции карбонизации	Delta G (кДж)	
			298	400
1	Мервинит	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	-220,38	-138,26
2	Окерманит	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	-146,10	-80,70
3	Белит (ларнит)	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-158,77	-130,5
4	Белит (шеннонит)	$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-133,27	-100,8
5	Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7] + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-122,18	-80,10
6	Портландит	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-71,39	-60,65
7	Форстерит	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-69,27	-24,68
8	Периклаз	$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$	-64,54	-47,10
9	Фаялит	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{FeCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-62,97	-21,86
10	Псевдоволластонит	$\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-43,09	-18,79
11	Шпинель	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-40,32	-20,41
12	Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-37,24	-26,30
13	Геденбергит	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{FeO} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	-15,26	11,85

Анализ табл. 1 показывает, что все исследуемые минералы, потенциально способны к реакции карбонизации при нормальных условиях. Для удобства анализа минералы расположены в порядке убывания эффективности протекания химической реакции карбонизации. Необходимо отметить, что первые четыре минерала

являются основными в составах доменных и различных сталеплавильных (конвертерные, мартеновские, электросталеплавильные, шлаки внепечной обработки стали) шлаках. Например, количество окерманита может достигать 60-65 % в доменных шлаках, а количество β -белита 80-85 в нефелиновом шламе. Следует отметить, что с повышением температуры изобарно-изотермический потенциал растёт, т.е. с увеличением температуры вероятность протекания и скорость реакции карбонизации снижается, что, вероятно, связано с уменьшением растворимости углекислого газа в воде с повышением температура среды. Также из полученных данных следует, что создание избыточного давления CO_2 для протекания реакции карбонизации не требуется, что существенно повышает экономическую привлекательность вероятного технологического процесса производства различных строительных материалов и изделий методом принудительной карбонизации систем из вторичного минерального сырья.

Таким образом, можно констатировать, что системы на основе техногенных отходов металлургических предприятий способны вступать в реакцию карбонизации в условиях повышенных концентраций углекислого газа при нормальных температуре и давлении CO_2 . Основываясь на результатах термодинамических исследований можно предположить, что анализируемые шлаки и шламы обладают существенным потенциалом в части разработки на их основе вяжущих веществ, твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа.

Выводы

В работе на основе имеющихся научных данных определён перечень минералов, составляющих основу наиболее многотонажных шлаков и шламов металлургии (доменные, сталеплавильные, шлаки ферросплавного производства, шламы производства глинозема). Произведен расчет свободной энергии Гиббса при температурах 298 и 400 К и атмосферном давлении для реакций карбонизации принятых в исследовании минералов, составляющих основу различных шлаков и шламов.

Все рассмотренные минералы способны вступать в реакцию карбонизации в условиях повышенных концентраций углекислого газа при нормальных температуре и давлении CO_2 . Наибольшую реакционную способность показали мервенит, окерманит,

полиморфы белита (ларнит, шеннонит) и геленит. Первые четыре являются основными фазообразующими минералами наиболее многотонажных доменных и различных сталеплавильных шлаков.

Полученные результаты могут быть использованы для планирования и лабораторных исследований в части разработки вяжущих веществ из вторичного минерального сырья твердеющих в среде повышенной концентрации углекислого газа.

Литература

1. D. Kannan, Role of multiple stakeholders and the critical success factor theory for the sustainable supplier selection process, *Int. J. Prod. Econ.* 195 (2018), 391–418.
2. R. Maddalena, J.J. Roberts, A. Hamilton, Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on thermal properties and carbon emissions of innovative cements Available from, *J. Clean. Prod.* (2018).
3. L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 125–130.
4. R. Kajaste, M. Hurme, Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 4041– 4052.
5. Marijn Antoine Boone, Peter Nielsen, Tim De Kock, Veerle Cnudde Monitoring of stainless-steel slag carbonation using X-ray computed microtomography. *Environmental Science & Technology* 48(1):674-80, January 2014.
6. Zaid Ghoulah, Rodrick I. L. Guthrie, Yixin Shao High-strength KOBM steel slag binder activated by carbonation. *Construction and Building Materials Volume 99*, 30 November 2015, Pages 175-183.
7. P. S. Humbert, J. P. Castro-Gomes, H. Savastano, Clinker-free CO₂ cured steel slag based binder: Optimal conditions and potential applications. *Construction and Building Materials*, Volume 210, 20 June 2019, Pages 413-421.
8. Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, Volume 114, December 2018, Pages 2-26.
9. Pedro S. Humbert, João Castro-Gomes, CO₂ activated steel slag-based materials: A review. *Journal of Cleaner Production*, Volume 208, 20 January 2019, Pages 448-457.
10. Zaid Ghoulah, Roderick I. L. Guthrie, Yixin Shao, Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete. *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 18, March 2017, Pages 125-138.
11. Seonhye Lee, Ji-Whan Kim, Soochun Chae, Jun-Hwan Bang, Seung-Woo Lee, CO₂ sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag. *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 16, December 2016, Pages 336-345.
12. Paola Librandi, Giulia Costa, Ana Carolina Bello de Souza, Stefano Stendardo, Aderval SeverinoLuna, Renato Baciocchia, Carbonation of Steel Slag: Testing of the Wet Route in a Pilot-scale Reactor. *Energy Procedia*, Volume 114, July 2017, Pages 5381-5392.
13. H. Sun, C. Wu, B. Shen, X. Zhang and ot. Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO₂ capture-a review. *Materials Today Sustainability*, Volumes 1–2, December 2018, Pages 1-27.
14. Xiao Huang and etc. Properties of alkali-activated slag with addition of cation exchange material. *Construction and Building Materials*, Volume 146, (2017), Pages 321-328.
15. Liwu Mo, Feng Zhang, Min Deng. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing. *Cement and Concrete Research*, Volume 88, (2016), Pages 217-226.

16. <https://c8s.co.uk/>
17. <https://rostec.ru/news/otkhodnoy-put-kuda-otpravlyat-bytovye-otkhody/>
18. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И., Горшкова И.В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве -М.: Стройиздат, 1985 г. 272с.
19. Хоботова Э.Б., Игнатенко М.И., Сторчак О.Г., Калужная Ю.С., Грайворонская И.В. Минеральный состав отвальных доменных шлаков. Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2019;62(10):774-781.
20. Bakhtin, A.; Lyubomirskiy, N.; Fic, S.; Bakhtina, T. Influence of Forced Carbonisation on the Binding Properties of Sludge with a High β -Belite Content. Materials 2021, 14, 7899. <https://doi.org/10.3390/ma14247899>.

СЕКЦИЯ 6 НАНОМАТЕРИАЛЫ

ЭЛАСТОПРОВОДИМОСТЬ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ В УСЛОВИЯХ МАЛЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

А.В. Аланкина, О.С. Лебедева, Н.Г. Лебедев

ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,
400062, проспект Университетский 100, Волгоград, Россия,
E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

ELASTIC CONDUCTIVITY OF GRAPHENE NANORIBBONS UNDER CONDITIONS OF SMALL PLASTIC DEFORMATIONS

A.V. Alankina, O.S. Lebedeva, N.G. Lebedev

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Volgograd State University», 400062, University Avenue 100, Volgograd, Russia,
E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

Аннотация. В ходе работы изучены деформационные свойства инновационного наноматериала графена на примере фрагмента графеновых нанолент типа «arm-chair» и «zig-zag» с акцепторным и донорным дефектами. Проанализирована зависимость продольной компоненты тензора эластопроводимости нанолент от величины относительной деформации в приближении режима упругой и слабой пластической деформаций. Показано, что наличие пластических деформаций приводит к качественному различию эластопроводимости графеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями.

Введение

Сформировавшееся в начале XXI в. новое самостоятельное научное направление физики конденсированного состояния стрейнтроники как платформа для разработки элементов гибкой электроники с использованием 2D материалов является одним из интенсивно развивающихся направлений наноэлектроники [1]. Одним из привлекательных свойств таких материалов является способность к деформации и растяжению. Одна из ветвей стрейнтроники направлена на изучение деформационных эффектов в низкоразмерных структурах, например, семейства графена, что создаёт необходимые условия для развития гибкой электроники [1].

Графен – это один слой графита толщиной в один атом [2]. Он имеет плоскую гексагональную кристаллическую решетку, состоящую из взаимосвязанных шестиугольников из атомов углерода, сильно связанных между собой. В графене собрано

уникальное сочетание свойств, которое нигде больше не встречается: проводимость и прозрачность, механическая прочность и эластичность. Он может успешно заменить множество материалов в огромном числе устройств электроники, спинтроники и сенсорики.

Графен относят к изотропным линейным упругим материалам при малых деформациях, подчиняющимся закону Гука. При больших деформациях наблюдаются отклонения от линейности, начинает проявляться свойство текучести, которое моделируется добавкой квадратичного по деформации слагаемого к линейному закону Гука [1]. Зависимость напряжения σ от деформации δ описывается двумя параметрами – линейным модулем упругости второго порядка E и нелинейным модулем упругости третьего порядка D (<0):

$$\sigma = E\delta + D\delta^2 \quad (1)$$

Рассчитанная прочность σ_{\max} и соответствующая деформация δ_{\max} выражается через параметры модели:

$$\sigma_{\max} = -\frac{E^2}{4D}, \quad \delta_{\max} = -\frac{E}{2D}. \quad (2)$$

Малые пластические деформации в графене, описываемые формулой (1), могут быть вызваны дефектами типа «Стоун-Вальса» и дислокациями.

В работе представлены результаты исследования эластопроводящих свойств двумерных структур семейства графена – графеновых нанолент (GNRs) – с учётом малых пластических деформаций.

Описание модели

Моделирование электронного строения графеновых нанолент с пластическими деформациями основано на геометрическом преобразовании элементарной ячейки GNR. Геометрическая модель графеновых нанолент выбирается на основе двумерного гексагонального слоя с 4 атомами углерода в элементарной ячейке (UC). (Рис. 1).

На рис. 1 показана элементарная ячейка кристаллической решетки графена, где через Δ_i обозначены векторы межатомных расстояний ($|\Delta_i| = R_0$), через α – угол между векторами основных

трансляций \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 ($a_1 = a_2 = a$), $a = \sqrt{3}R_0$ – постоянная решетки GNR, $R_0 = 1.42 \text{ \AA}$ – межатомное расстояние в графене. Зонная структура графеновых нанолент, подверженных упругой деформации растяжения (сжатия), получена в работе [3].

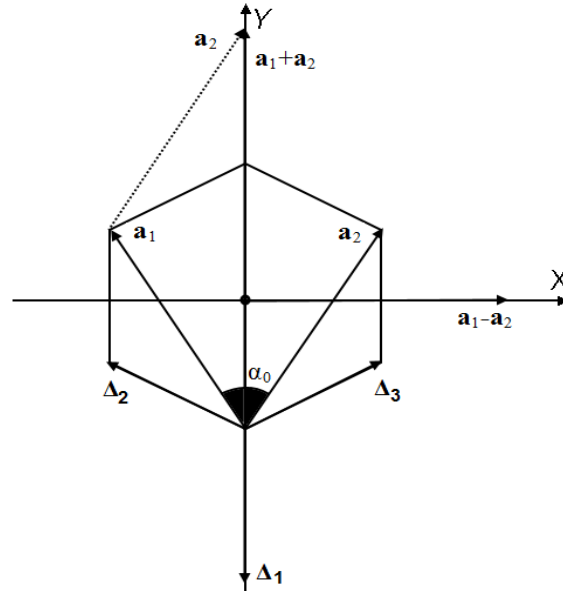


Рисунок 1. Фрагмент структуры кресельной наноленты, деформированной продольным растяжением: Δ_i ($i = 1, 2, 3$) – векторы межатомных расстояний; \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 – векторы основных трансляций; α – угол между векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2

Деформация в элементах тела, находящегося в напряженном состоянии под действием системы сил, в общем случае состоит из обратимой, или упругой, и остаточной, или пластической частей [4]. С учетом пластических деформаций можно предложить феноменологический электронный спектр деформированных графеновых NRs кресельного и зигзагообразного типов в следующем виде:

$$\varepsilon_a(\mathbf{k}) = \pm \gamma(\delta + \delta_{pl}) \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{\pi q}{n}\right) \cos\left[\frac{3}{2} k R_0 (1 + \delta + \delta_{pl})\right] + 4 \cos^2\left(\frac{\pi q}{n}\right)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_z(\mathbf{k}) = \pm \gamma(\delta + \delta_{pl}) \sqrt{1 \pm 4 \cos\left[\frac{\sqrt{3}}{2} k R_0 (1 + \delta + \delta_{pl})\right] \cos\left(\frac{\pi q}{n}\right) + 4 \cos^2\left[\frac{\sqrt{3}}{2} k R_0 (1 + \delta + \delta_{pl})\right]}, \quad (4)$$

где $\gamma(\delta)$ – резонансный интеграл деформированных GNRs как функция относительной деформации $\delta = \Delta a / a_0$, где $\Delta a = a - a_0$ – изменение равновесной постоянной решетки $a_0 = \sqrt{3}R_0$; n – целое число, нумерующее спектральные моды, δ_{pl} – величина малой пластической деформации; k – продольная компонента волнового

вектора в зоне Бриллюэна GNR; нижние индексы “a” и “z” обозначают спектры кресельных и зигзагообразных нанолент соответственно; знаки «±» следуют из того, что в элементарной ячейке наноленты содержится четыре атома углерода.

В рамках рассмотренной модели электронного строения проводниками являются все зигзагообразные наноленты, а также кресельные наноленты шириной, кратной 3 элементарным ячейкам. Соответственно кресельные наноленты шириной, не кратной 3 UC, проявляют полупроводниковые свойства, т.е. имеют малую щель в спектре на уровне Ферми, которая убывает с ростом ширины ленты.

Расчет электронного спектра допированных GNRs проводился в рамках периодической модели Андерсона [5]. Модель успешно адаптирована к изучению влияния точечных дефектов (донорных и акцепторных) на зонную структуру графеновых нанолент [3]. Электронный спектр GNR в рамках модели имеет следующий вид:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_l + \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \sqrt{(\varepsilon_l - \varepsilon(\mathbf{k}))^2 + 36|V_D(\delta)|^2 \cdot x} \right], \quad (5)$$

где $\varepsilon(\mathbf{k})$, эВ, – зонная структура идеальной (беспримесной) наноленты, выражаемая формулами (1) и (2); ε_l , эВ, – энергия электронов на дефекте; $x = N_d/N$ – концентрация примесей (N – число элементарных ячеек в кристалле, N_d – количество дефектов); $V_D(\delta)$, эВ, – потенциал гибридизации, который представляет собой матричный элемент энергии взаимодействия между электронами кристалла и точечного дефекта и является функцией относительной деформации δ .

В качестве точечных дефектов в данной работе рассмотрены акцепторные и донорные примеси в виде атомов бора и азота. Энергию электрона на дефекте можно оценить как разность потенциалов ионизации атомов примеси и кристаллита:

$$\varepsilon_l = I_C - I_N = (11.22 - 14.48) \text{ эВ} = -3,26 \text{ эВ} \text{ – для атома азота,} \quad (6)$$

$$\varepsilon_l = I_C - I_B = (11.22 - 8.33) \text{ эВ} = 2,89 \text{ эВ} \text{ – для атома бора.} \quad (7)$$

Зависимости прыжкового интеграла $\gamma(\delta)$ и потенциала гибридизации $V_{GeD}(\delta)$ от относительной деформации вычислялись методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP в базисе атомных орбиталей

STO-3G. Полученные численные значения зависимостей $\gamma(\delta)$ и $V_{GrD}(\delta)$ интерполировались следующими аналитическими выражениями:

$$\begin{aligned} \gamma(\delta) &= \gamma_0 \exp(-2.0162R), \quad V_{GrD}(\delta) = V_0 \exp(-2.0150R), \\ R &= R_0(1+\delta), \quad \gamma_0 = 47.42 \text{ эВ}, \quad V_0(B) = 53.37 \text{ эВ}, \quad V_0(N) = 41.27 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (8)$$

Величина относительной деформации растяжения (сжатия), использованная в расчётах, выбиралась равной $\delta = \pm 0.1, \pm 0.06, \pm 0.04, \pm 0.02, \pm 0.01$ при фиксированном значении $\delta_{pl} = 0.01$.

Для случая GNR продольная компонента M тензора эластопроводимости 4-го ранга может быть найдена с помощью следующего выражения [6]:

$$M = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \frac{1}{\delta}, \quad (9)$$

где $\Delta\sigma$, См/м, – изменение продольной компоненты тензора удельной проводимости, обусловленное деформацией; σ_0 , См/м, – продольная компонента тензора 2-го ранга удельной проводимости недеформированных нанолент, $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$, σ , См/м, – та же компонента деформированных нанолент.

Выражение для расчета продольной компоненты σ тензора удельной проводимости GNRs, полученное в рамках теории Кубо – Гринвуда с использованием метода функций Грина и модельного гамильтониана Хаббарда, представлено в работах [3]:

$$\sigma = 2 \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{\mathbf{k}, \beta} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} v(\mathbf{k}) v(\mathbf{q}) \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle \left[\langle n_{\mathbf{q}\lambda} \rangle + \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\beta\lambda} (1 - \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle) \right], \quad (10)$$

где V , м³, – объем наноленты; T , К, – абсолютная температура; e , Кл, – элементарный заряд; \mathbf{k} , \mathbf{q} – двухкомпонентные волновые векторы в пределах зоны Бриллюэна (ЗБ); β , λ – спиновые индексы; $v(\mathbf{k})$, м/с, – продольная компонента вектора скорости электрона в зоне Бриллюэна; $\langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle$ – среднее число частиц в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} и спином β .

Обсуждение результатов

На рисунках 2–4 приведены рассчитанные функциональные зависимости компоненты тензора эластопроводимости M от деформаций растяжения и сжатия δ для проводящих и полупроводниковых нанолент различной ширины и геометрической конфигурации. На каждом рисунке изображены графики $M(\delta)$ для различных концентраций дефектов обоих видов $N_d = 1, 10, 100, 1000, 10000$. Линии на графиках соединяют расчётные точки для выявления характера изменения эластопроводимости. Расчёты проведены при температуре $T = 300$ К. В тексте и на рисунках использованы следующие обозначения кресельных и зигзагообразных нанолент разной ширины: $m\text{Arm}$, где $m = 9, 10$ ЭЯ и $n\text{Zg}$, где $n = 9$ ЭЯ соответственно. Расчётная минимальная длина нанолент выбиралась размером $L = 100000$ ЭЯ. При дальнейшем увеличении длины GNRs результаты расчётов не изменялись.

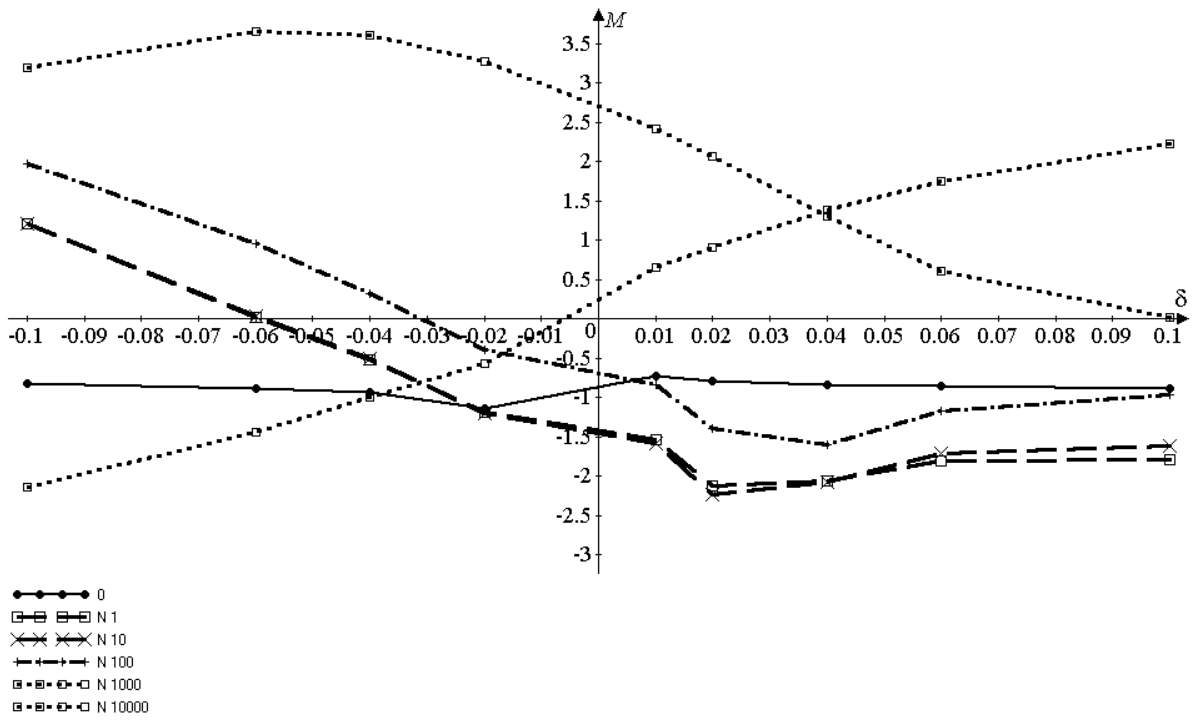
На рисунках 2 и 4 наглядно продемонстрировано, что в случае n -проводящих нанолент типа 9Arm , 9Zg и 10Zg (с донорными дефектами) компонента M принимает отрицательные значения во всём диапазоне δ . Для деформаций сжатия ($\delta < 0$) и растяжения ($\delta > 0$) наблюдается монотонный рост функции $M(\delta)$. Её поведение полностью объясняют изменения в зонной структуре рассматриваемой деформированной наноленты. В области сжатия отрицательное значение M означает, что удельная проводимость увеличивается при деформации. Это следствие увеличения плотности состояний вблизи уровня Ферми, обусловленное уменьшением угла наклона дисперсионных кривых при сжатии ленты. Увеличение δ , в том числе и в диапазоне растяжения, соответственно увеличивает наклон кривых $E(\mathbf{k})$ и уменьшает плотность состояний в прифермиевской области. И как следствие, уменьшается удельная проводимость. Этот эффект связан с тем, что всё большее число носителей заряда с всё большими энергиями дает вклад в удельную проводимость кристаллита. Тепловые флуктуации приводят к заполнению электронами зоны проводимости NR согласно функции распределения Ферми-Дирака. Модификация электронного спектра ведет к изменению удельной проводимости, учитывающей все возможные заполненные электронные состояния, а, следовательно, к росту компоненты M с ростом величины δ .

Рост концентрации дефектов увеличивает численное значение величины M во всём диапазоне δ , не изменяя качественное поведение

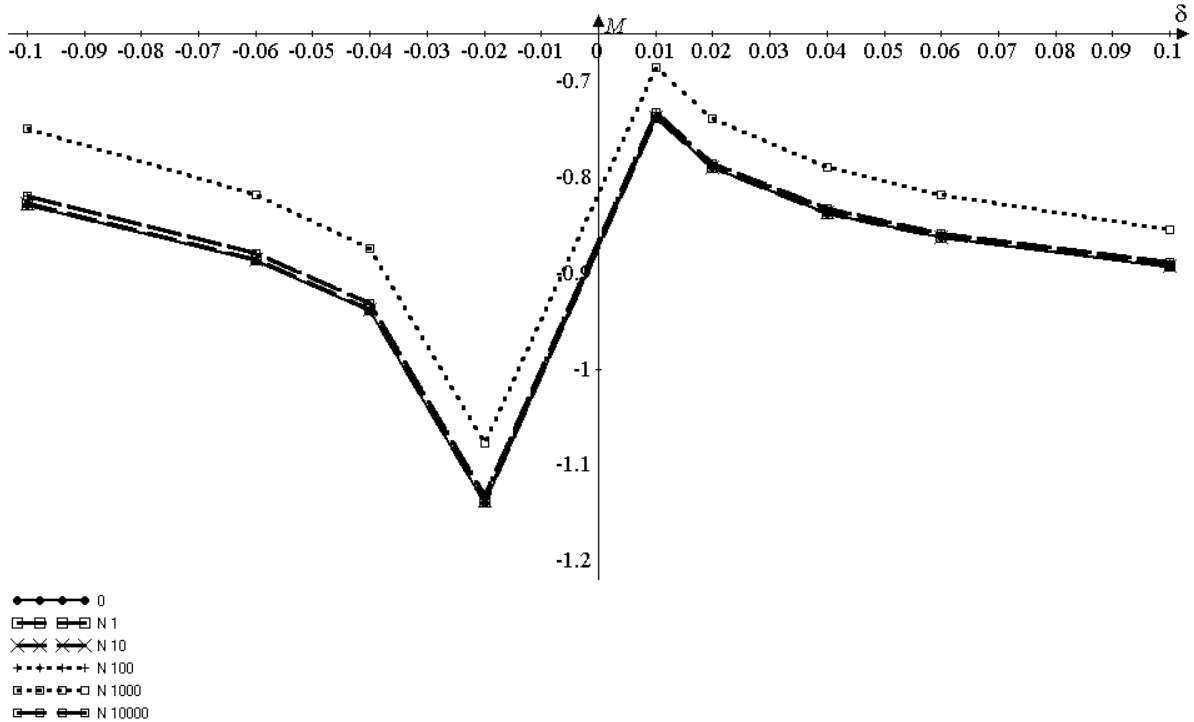
функций $M(\delta)$. Таким образом, донорные дефекты, изменяющие концентрацию и тип носителей заряда, увеличивают эластопроводимость и удельную проводимость нанолент. В этом эффекте проявляются два конкурирующих процесса – изменение плотности состояний вследствие деформации и изменение плотности состояний вследствие наличия примесей.

В случае p -проводящих нанолент типа 9Arm, 9Zg и 10Zg (с акцепторными примесями) компонента M меняет знак во всём диапазоне δ . Для деформаций сжатия ($\delta < 0$) и растяжения ($\delta > 0$) наблюдается монотонное уменьшение функции $M(\delta)$. Единственное различие проявляется при больших концентрациях дефектов азота $N_d = 10000$. Здесь график монотонно возрастает. Рост концентрации атомов N формирует примесную зону вблизи уровня дефекта ε_l , в которой присутствует энергетическая щель, также увеличивающаяся с ростом концентрации дефектов. Кроме того, примесная зона увеличивает плотность состояний вблизи уровня Ферми. Если уровень химического потенциала оказывается близким к энергетической щели примесной зоны, то плотность состояний увеличивается, что приводит к росту проводимости кристаллита.

Пьезорезистивность полупроводниковой наноленты структурной модификации типа «arm-chair» 10Arm зависит от концентрации дефектов (рис. 4). Значения продольной компоненты тензора эластопроводимости M положительны практически во всём диапазоне δ (рис. 3), а тенденция её изменения коррелирует с примесной концентрацией. Положительная величина M в области деформаций сжатия ($\delta < 0$) означает, что проводимость наноленты уменьшается при деформации. Поскольку в полупроводниках проводимость обусловлена наличием запрещённой зоны шириной E_g , которая уменьшается при сжатии, то этот эффект связан с уменьшением плотности состояний. Тепловые флуктуации заполняют электронами зону проводимости NR согласно функции распределения Ферми-Дирака. Поэтому всё меньшее число носителей заряда дает вклад в удельную проводимость кристаллита.

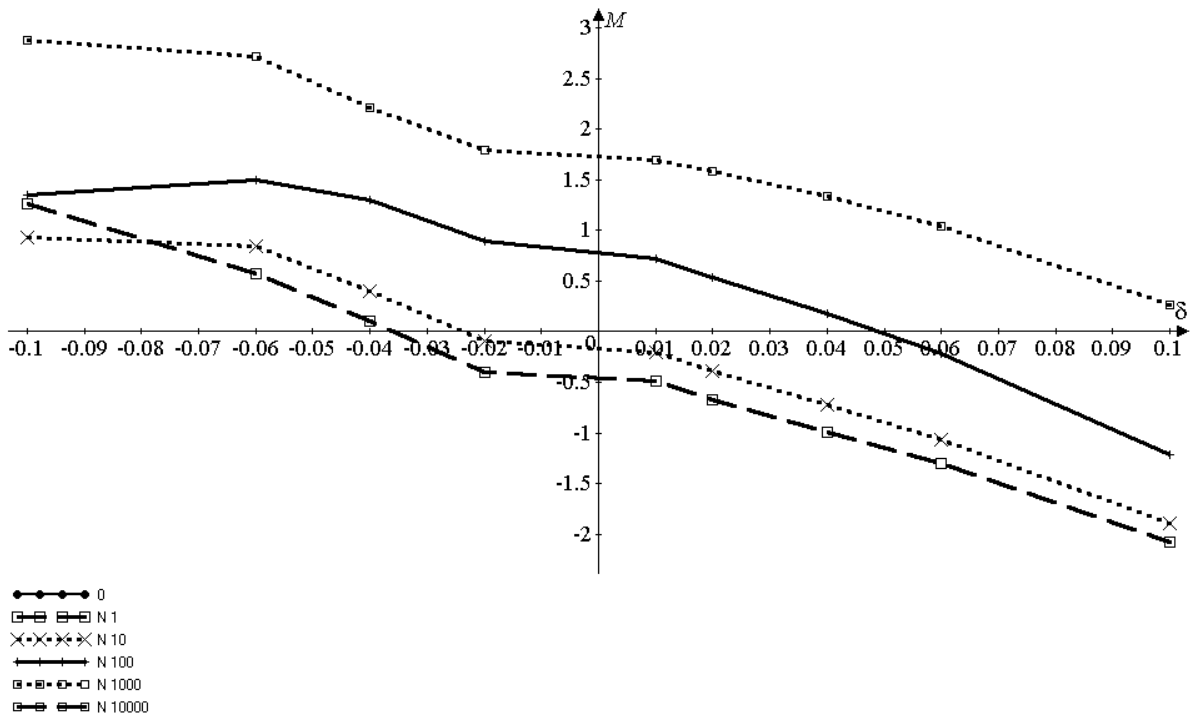


а)

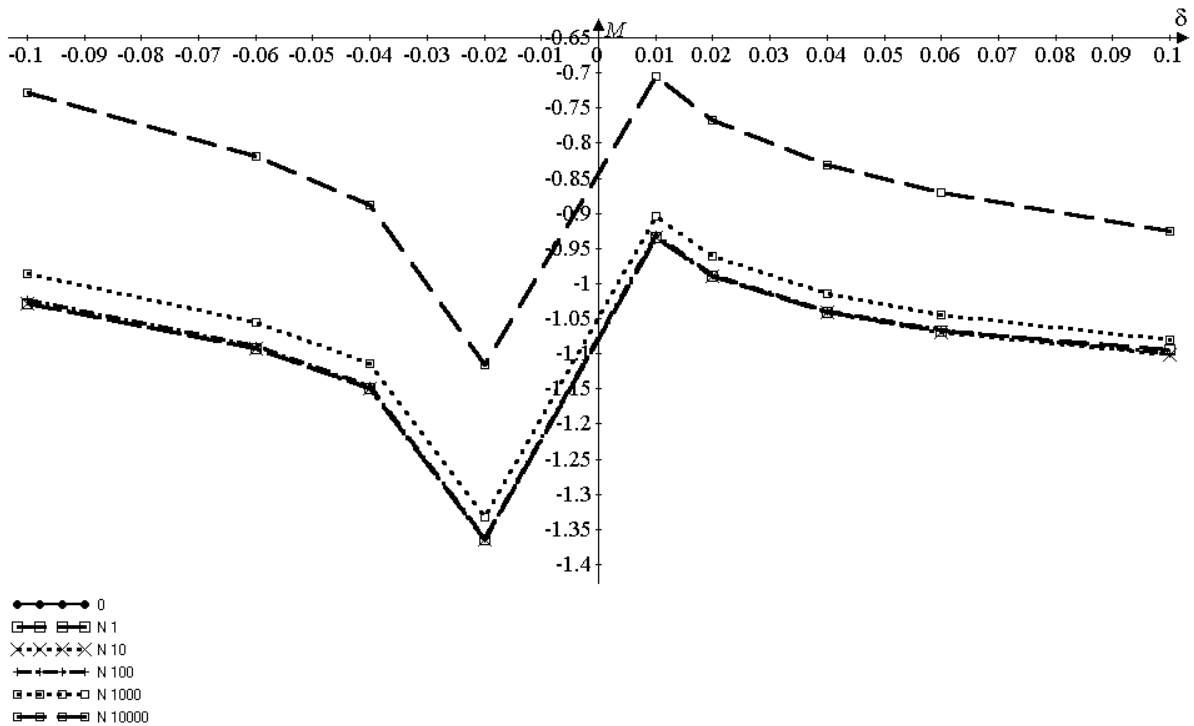


б)

Рисунок 2. Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа 9Arm от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных V дефектов

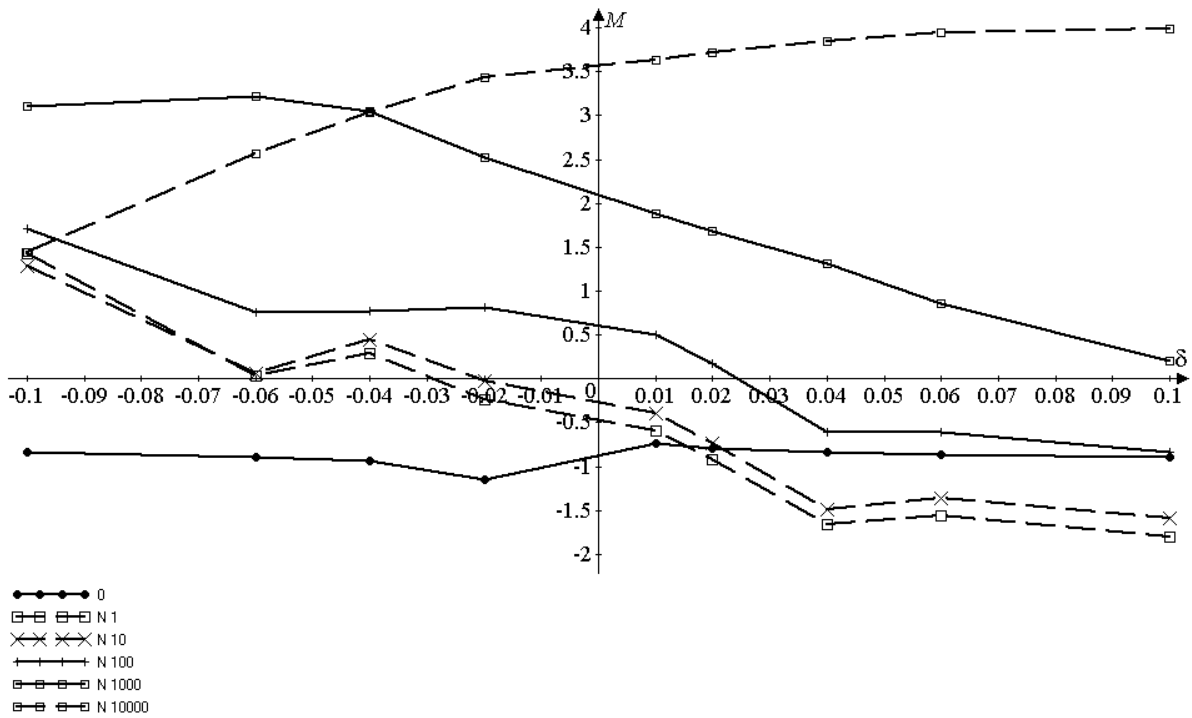


a)

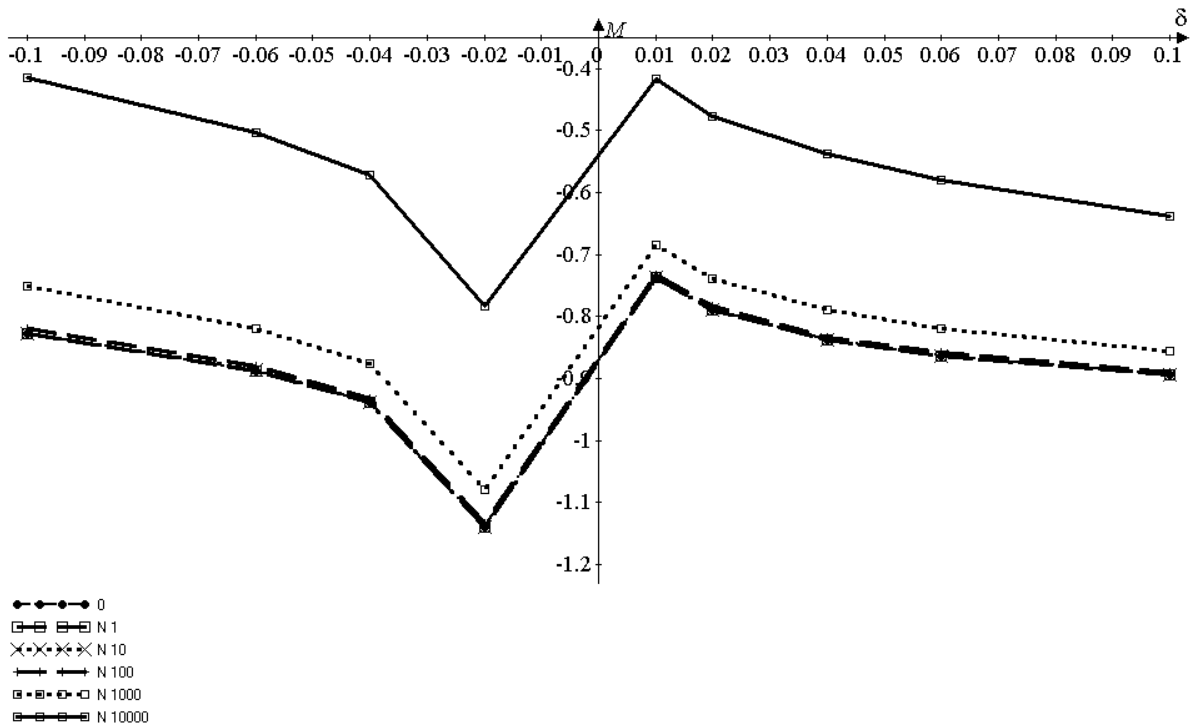


б)

Рисунок 3. Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ полупроводниковых графеновых нанолент типа 10Arm от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных В дефектов



а)



б)

Рисунок 4. Зависимость продольной компоненты $M(\delta)$ проводящих графеновых нанолент типа $9Zg$ от величины относительной деформации δ и концентрации а) донорных N и б) акцепторных V дефектов

Заключение

Сравнение результатов расчёта продольной компоненты тензора эластопроводимости M в режиме малых пластических деформаций

показало появление различий по сравнению со случаем только упругих деформаций [3]. Наличие пластических деформаций приводит к качественному различию эластопроводимости графеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями.

В недавней работе [7] показано, что петлевые дислокации в графене меняют его электронный спектр. Вблизи уровня Ферми появляется энергетическая щель. Таким образом, с помощью пластических деформаций возможно решить проблему создания щелевого графена и использованию его в микроэлектронике.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Финансирование

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-22-20048 (<https://rscf.ru/project/22-22-20048/>) и за счет средств бюджета Волгоградской области.

Литература

1. Антонова, И.В. Стрейнтроника двумерных неорганических материалов для электронных и оптических приложений / И.В. Антонова // УФН. 2022. Том 192, выпуск №6.- С. 609-641.
2. Physics of graphene. Edited by Aoki H., Dresselhaus M.S. (Nanoscience and Technology). Switzerland: Springer International Publishing, 2014. 345 p.
3. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A. The effect of isomorphic impurities on the elastic conductivity of Dirac structures // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.
4. Надаи, А. Пластичность и разрушение твердых тел / А. Надаи. Издательство иностранной литературы, Москва 1954.
5. Изюмов Ю.А., Чашин Н.И., Алексеев Д.С. Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. М.: Регулярная и хаотическая динамика, 2006. 384 с.
6. Бир, Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г.Л. Пикус, Г.Е. Пикус. Монография. Издательство «Наука», Москва 1972. – 163 с.
7. Рыбкин А.Г., Тарасов А.В., Гогина А.А., Ерыженков А.В., Рыбкина А.А. Устойчивый ферромагнетизм в квазисвободном графене // Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 8, с. 626–631.

ЭЛАСТОПРОВОДИМОСТЬ ГЕРМАНЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ С ДОНОРНЫМИ И АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

А.С. Чибриков, О.С. Лебедева, Н.Г. Лебедев

ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,
400062, проспект Университетский 100, Волгоград, Россия,

E-mail: lebedeva_os@volsu.ru

ELASTIC CONDUCTIVITY OF GERMANENE NANORIBBONS WITH DONOR AND ACCEPTOR IMPURITIES

A.S. Chibrikov, O.S. Lebedeva, N.G. Lebedev

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«Volgograd State University», 400062, University Avenue 100, Volgograd, Russia,

E-mail: lebedeva_os@volsu.ru

Аннотация. В данной работе представлены результаты теоретического исследования пьезорезистивных свойств германеновых нанолент (GeNR), содержащих донорные и акцепторные дефекты замещения на примере атомов мышьяка (As) и галлия (Ga). Изучено поведение зависимости продольной компоненты тензора эластопроводимости от относительной деформации растяжения (сжатия), типов и концентрации дефектов. Показывают качественно различное поведение при наличии *n*- и *p*-типов примесей. Количественно величина *M* выше по модулю у проводящих нанолент *n*-типа с примесями мышьяка. У полупроводниковых нанолент *p*-типа продольная компонента оказывается выше, чем у *n*-типа, при малых концентрациях галлия.

Введение

Одной из приоритетных проблем физики конденсированного состояния является получение материалов с заданными свойствами и возможностью управлять ими. Одним из приоритетных решений этой проблемы является поиск новых неуглеродных перспективных 2D-материалов, имеющих структуру, аналогичную графену [1], но при этом обладающих запрещенной зоной. Предсказанный в 2009 г. и успешно синтезированный в 2014 г., германен является одним из самых перспективных наноматериалов «постграфеновой эры» [2].

Исследования показывают, что запрещенная щель германена и его электронные свойства чувствительны к внешним полям, механическим деформациям и химической адсорбции. [3]. Ширина запрещенной зоны германена составляет в соответствии с теоретическими исследованиями величину $E_g \sim 24$ мэВ.

Вариация энергетической щели открывает возможности использования германена в устройствах, работа которых основана на полевых эффектах, таких как транзисторы. Этого можно добиться как

приложением внешних воздействий [3], так и целенаправленным допированием наноматериала акцепторными и донорными примесями различных концентраций. Объединяя деформационное механическое воздействие и варьируя количество дефектов можно создать эффективный механизм управления запрещенной зоной германена.

Целью данной работы является изучение пьезорезистивных свойств германеновых нанолент с донорными и акцепторными дефектами замещения, в качестве которых выбраны атомы мышьяка и галлия. Подобным исследованиям в периодической не уделяется должного внимания.

Описание модели

Выражение для зонной структуры деформированных германеновых нанолент (GeNRs) получено в работах [4, 5], исходя из представления о деформации зоны Бриллюэна, и подробно описана в [6, 7]. Для кресельного и зигзагообразного типов феноменологический электронный спектр соответственно можно представить в виде:

$$\varepsilon_a(\mathbf{k}) = \pm\gamma(\delta)\sqrt{1 \pm 4\cos\left(\frac{\pi q}{n}\right)\cos[kR_0(1+\delta)] + 4\cos^2\left(\frac{\pi q}{n}\right)}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_z(\mathbf{k}) = \pm\gamma(\delta)\sqrt{1 \pm 4\cos[kR_0(1+\delta)]\cos\left(\frac{\pi q}{n}\right) + 4\cos^2[kR_0(1+\delta)]}, \quad (2)$$

где $\gamma(\delta)$ – резонансный интеграл деформированных GeNRs, как функция относительной деформации $\delta = \Delta R/R_0$, где $\Delta R = R - R_0$ – изменение длины межатомной связи, R_0 – равновесное межатомное расстояние в недеформированной NR; нижние индексы «a» и «z» обозначают спектр кресельных и зигзагообразных нанолент, k – продольная компонента волнового вектора в зоне Бриллюэна, $q = 1, \dots, n$ – поперечная компонента волнового вектора, n – число элементарных ячеек по ширине ленты, знаки \pm являются следствием того, что в элементарной ячейке наноленты содержится 4 атома.

Расчет электронного спектра допированных GeNR проводился с помощью периодической модели Андерсона [8]. Электронный спектр GeNR в рамках модели Андерсона имеет следующий вид:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_l + \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \sqrt{(\varepsilon_l - \varepsilon(\mathbf{k}))^2 + 36|V_{GeD}(\delta)|^2 \cdot x} \right], \quad (3)$$

где $\varepsilon(\mathbf{k})$ – зонная структура идеальной (беспримесной) наноленты, выражаемая формулами (1) и (2), ε_l – энергия электронов на дефекте, $x = N_d/N$ – концентрация примесей, N – число элементарных ячеек в кристалле, N_d – количество дефектов, $V_{GeD}(\delta)$ – потенциал гибридизации, представляющий собой матричный элемент энергии взаимодействия между электронами кристалла и точечного дефекта, как функция относительной деформации δ .

В данной работе в качестве точечных дефектов рассмотрены донорные и акцепторные дефекты замещения на примере атомов мышьяка (As) и галлия (Ga). Энергию электрона на дефекте можно оценить как разность потенциалов ионизации атомов примеси и кристаллита:

$$\begin{aligned} \varepsilon_l &= I_{Ge} - I_{As} = 7.88 \text{ эВ} - 9.81 \text{ эВ} = -1.93 \text{ эВ} - \text{для атома мышьяка,} \\ \varepsilon_l &= I_{Ge} - I_{Ga} = 7.88 \text{ эВ} - 6.00 \text{ эВ} = 1.88 \text{ эВ} - \text{для атома галлия.} \end{aligned}$$

Зависимости прыжкового интеграла $\gamma(\delta)$ и потенциала гибридизации $V_{GeD}(\delta)$ от вычислялись методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала ВЗLYP в базисе атомных орбиталей STO-3G [9]. Моделирование деформации структуры вдоль длины NR проводилось путем пошагового замораживания атомов германия на противоположных границах фрагмента. Полученные численные значения зависимостей $\gamma(\delta)$ и $V_{GeD}(\delta)$ интерполировались аналитическими выражениями:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 \exp(-1.9523R), \quad V_{GeAs} = V_0 \exp(-1.9523R), \quad V_{GeGa} = V_0 \exp(-1.8498R), \\ \gamma_0 &= 171.11 \text{ эВ}, \quad R = R_0(1 + \delta), \quad V_0(D = As) = 152.37 \text{ эВ}, \quad V_0(D = Ga) = 162.06 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Равновесные длины межатомных связей в дальнейших расчётах полагались равными $R_0 = 2.44 \text{ \AA}$, полученные в результате предварительной оптимизации геометрической структуры построенного фрагмента германена вышеописанным методом теории функционала плотности. Диапазон относительной деформации растяжения (сжатия), использованной в расчётах, выбирался равной $\delta = -0.1, \dots, 0.1$.

Расчёт продольной компоненты M тензора эластопроводимости нанолент осуществляется по методике, описанной в [5, 6], по формуле [10]:

$$M = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \frac{1}{\delta}, \quad (5)$$

где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ – изменение продольной компоненты тензора удельной проводимости вследствие деформации кристаллита, σ и σ_0 – продольные компоненты тензора удельной проводимости деформированного и недеформированного кристалла соответственно.

Продольная компонента тензора удельной бесфононной проводимости NRs вычислялась формуле [4, 5]:

$$\sigma = 2 \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sum_{\mathbf{q}, \beta} v(\mathbf{k})v(\mathbf{q}) \langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle \left[\langle n_{\mathbf{q}\beta} \rangle + \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\beta\alpha} (1 - \langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle) \right], \quad (6)$$

где V – объем кристаллита, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, e – элементарный заряд, \mathbf{k} , \mathbf{q} – двухкомпонентные волновые вектора в пределах зоны Бриллюэна (ЗБ), α , β – спиновые индексы, v – продольная компонента вектора скорости электрона в ЗБ, $\langle n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle$ – среднее число частиц в квантовом состоянии с волновым вектором \mathbf{k} и спином α , выражаемое функцией распределения Ферми-Дирака:

$$\langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где μ – химический потенциал, который находится из условия нормировки функции распределения на полное число электронов в системе:

$$N_e = \sum_{\mathbf{k}, \beta} \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle. \quad (8)$$

Поскольку примеси являются донорными и акцепторными, то число π -электронов в NR увеличивается и уменьшается на число примесей соответственно.

Обсуждение результатов

Зависимости компоненты $M(\delta)$ тензора эластопроводимости от относительной деформации δ для проводящих и полупроводниковых кресельных GeNR разной ширины $m\text{Arm}$, где $m = 9, 10$ ЭЯ представлены на рисунках 1 и 2. Численные результаты получены при температуре $T = 300 \text{ K}$. Расчетные точки величины M соединены сплошными линиями для наглядного изображения тенденции её изменения.

Как следует из рисунка 1, продольная компонента M проводящей кресельной 9Arm GeNR является в большинстве случаев отрицательной и поведение полностью коррелирует с изменениями их зонной структуры. Общей закономерностью для проводящих нанолент является в целом немонотонное увеличение (уменьшение) величины M с ростом относительной деформации растяжения (сжатия) δ . Поведение функции $M(\delta)$ обусловлено конкуренцией двух эффектов – это увеличение ширины зоны проводимости и уменьшения плотности состояний на уровне Ферми с увеличением δ . При этом удельная проводимость уменьшается, что ведет к немонотонному росту компоненты M .

Изменение типа проводимости с помощью увеличения концентрации донорных и акцепторных точечных дефектов замещения ведёт к качественному изменению поведения графиков $M(\delta)$. Для германеновых NRs с проводимостью n -типа (с донорными примесями As) продольная компонента M в целом убывает с ростом δ в отличие от GeNRs p -типа (с акцепторными примесями Ga).

Рост концентрации дефектов обоих типов уменьшает величину M при фиксированном δ . Это связано с тем, что на уровне дефекта увеличивается примесная энергетическая щель, которая уменьшает плотность состояний вблизи уровня Ферми. Исключение составляет случай с $N_d = 10000$. В этом случае график $M(\delta)$ оказывается выше остальных графиков, а для GeNR n -типа выходит в положительную область. Такой эффект связан с тем, что примесная зона и щель увеличиваются, что приводит к росту плотности состояний в прифермиевской области, и, как следствие, росту удельной проводимости.

В случае полупроводниковой кресельной 10Arm GeNR продольная компонента M в большинстве своем положительна (рис. 2) у нанолент p -типа. Характер её монотонного роста с увеличением величины δ зависит от концентрации акцепторных дефектов.

Наличие собственной запрещённой зоны обуславливает уменьшение плотности состояний вблизи уровня химического потенциала, а наличие примесной зоны увеличивает плотность энергетических уровней.

Функция $M(\delta)$ полупроводниковой GeNR n -типа показывает в целом уменьшение во всём диапазоне величины δ . Увеличение концентрации носителей заряда в свою очередь ведёт к росту величины M , поскольку возрастает удельная проводимость кристаллита.

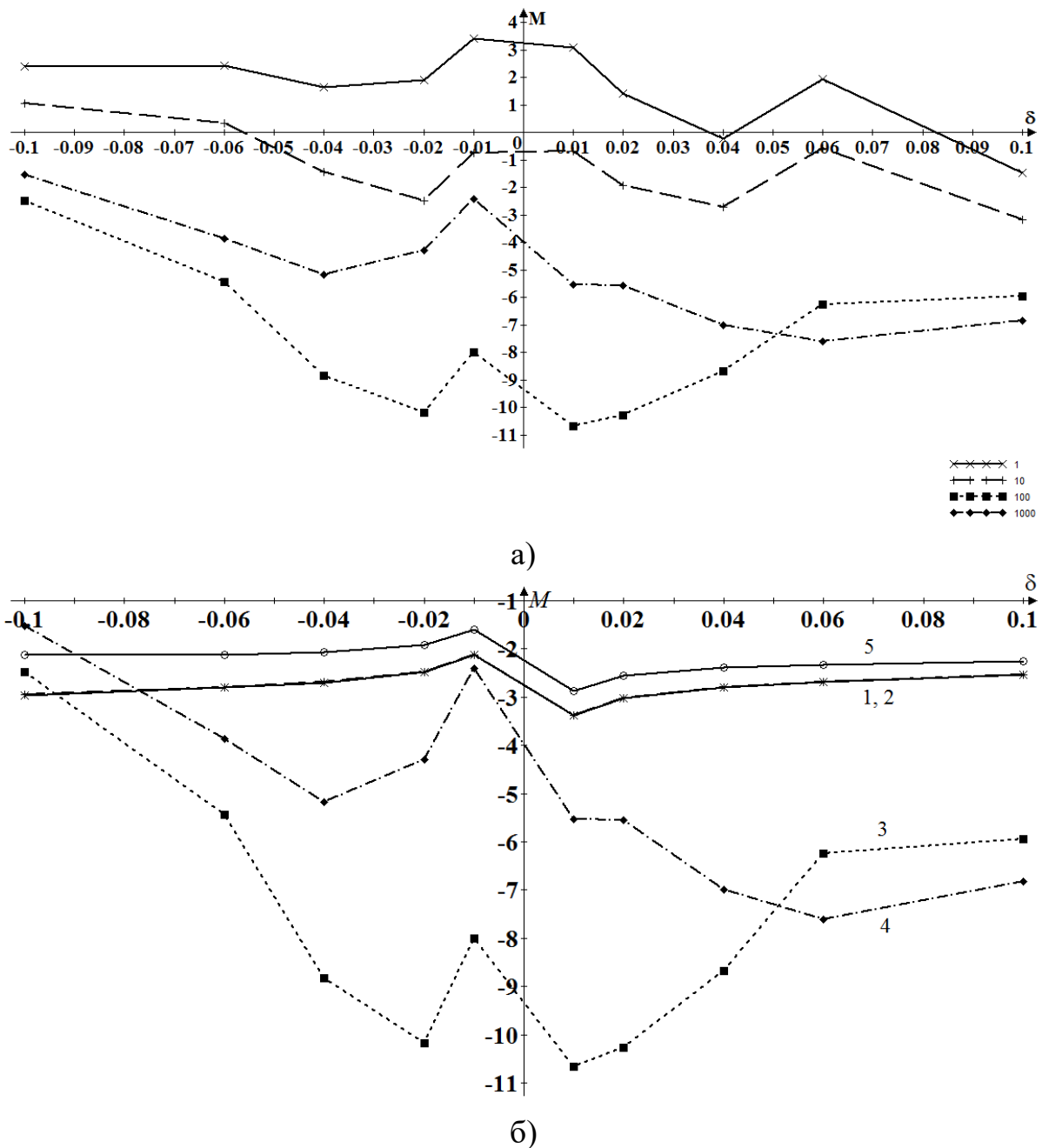
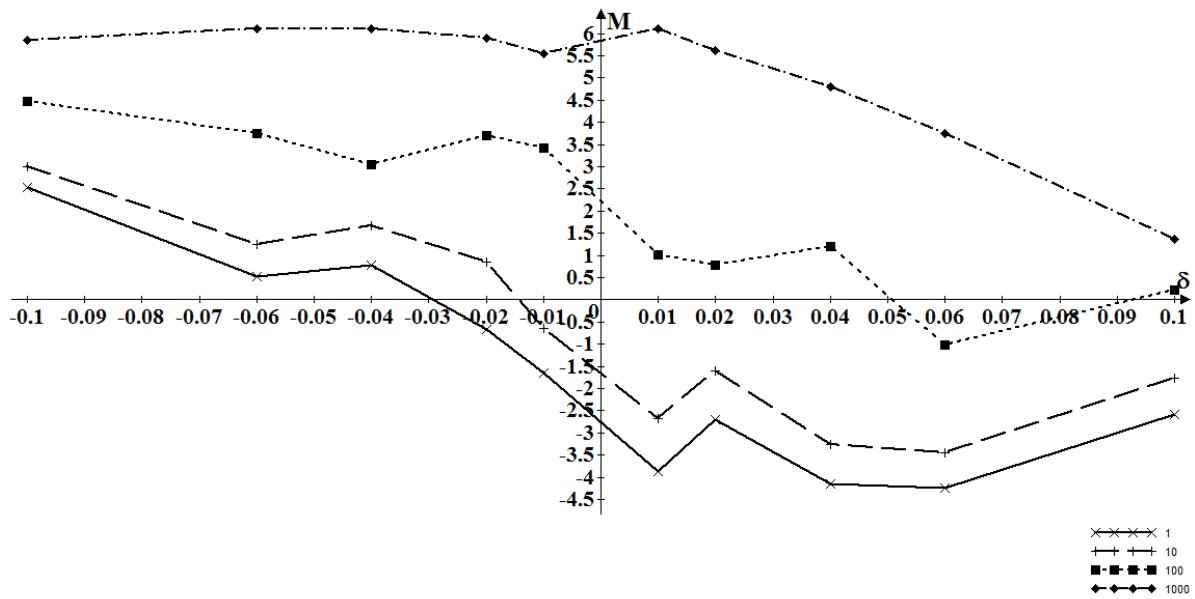
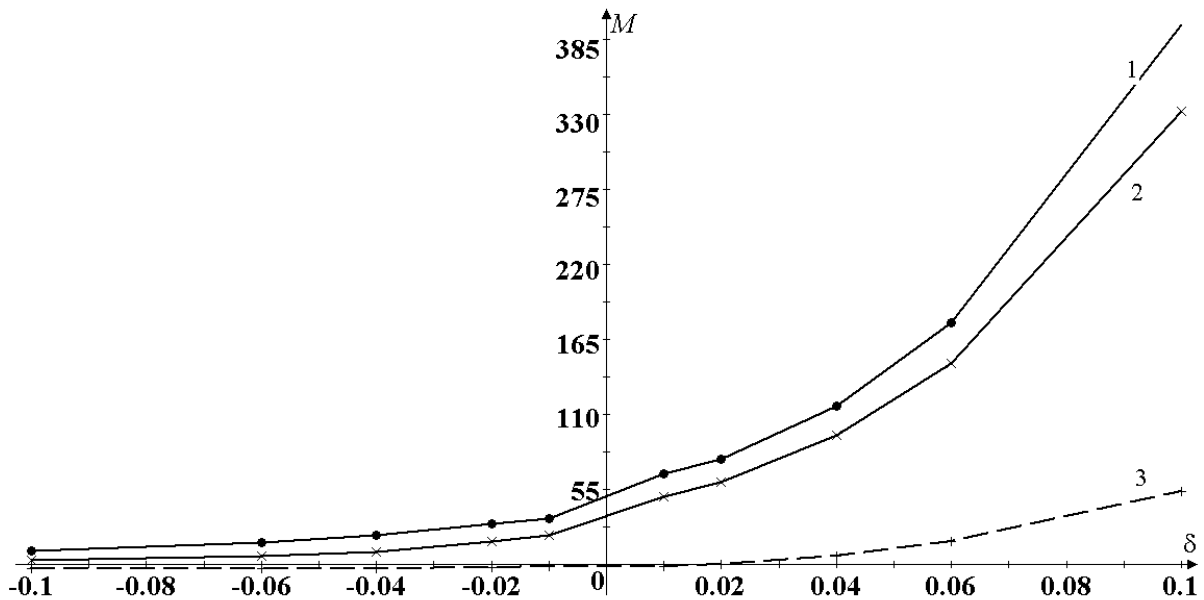


Рис. 1. Зависимость продольной компоненты M проводящей 9Arm GeNR от величины относительной деформации δ для различной концентрации $N_d = 1, 10, 100, 1000, 10000$ а) донорных As и б) акцепторных Ga дефектов



а)



б)

Рис. 2. Зависимость продольной компоненты M полупроводниковой $10\text{Ar}\mu\text{m}$ GeNR от величины относительной деформации δ для различной концентрации $N_d = 1, 10, 100, 1000$ а) донорных As и б) акцепторных Ga дефектов

Выводы

Полученные результаты расчёта продольной компоненты тензора эластопроводимости как функции относительной деформации растяжения (сжатия), типов и концентрации дефектов показывают качественно различное поведение при наличии n - и p -типов примесей. Количественно величина M выше по модулю у проводящих нанолент n -типа с примесями мышьяка. У

полупроводниковых нанолент p -типа продольная компонента оказывается выше, чем у n -типа, при малых концентрациях галлия.

Экспериментальные данные по свойствам эластопроводимости германеновых нанолент в периодической литературе отсутствуют. Полученные результаты могут быть полезны для разработки сенсоров, актюаторов, транзисторов и других устройств, использующие деформационные свойства 2D структур.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20048, <https://rscf.ru/project/22-22-20048/>, и Администрации Волгоградской области.

Литература

1. Aoki H., Dresselhaus M.S. Physics of Graphene. Springer International Publishing Switzerland, 2014.
2. Acun A., Zhang L., Vampoulis P., Farmanbar M., van Houselt A., Rudenko A.N., Lingenfelder M., Brocks G., Poelsema B., Katsnelson M.I., Zandvliet H.J.W. Germanene: the germanium analogue of graphene // J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 443002 (11pp).
3. Mortazavi B., Rahaman O., Makaremi M., Dianat A., Cunibert G., Rabczuk T. First-principles investigation of mechanical properties of silicene, germanene and stanene // Physica E. 2017. Vol. 87 Pp.228–232.
4. Лебедева О.С., Лебедев Н.Г., Ляпкосова И.А. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 4. С. 38–49. DOI: 10.18721/JPM.12404.
5. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapksova I.A. The effect of isomorphic impurities on the elastic conductivity of Dirac structures // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.
6. Лебедева О.С., Лебедев Н.Г. Сравнительный анализ пьезорезистивности примесных германеновых и графеновых нанолент // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): материалы международной научно-практической конференции (16–19 мая 2022 г., г. Ялта) / отв. Редактор В.В. Дядичев. Симферополь: Издательский дом КФУ, 2022. 564 с. / С. 354 – 365.
7. Чибриков А.С., Лебедева О.С., Лебедев Н.Г. Эластопроводимость германеновых нанолент с изоморфными дефектами замещения // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): материалы международной научно-практической конференции (16–19 мая 2022 г., г. Ялта) / отв. Редактор В.В. Дядичев. Симферополь: Издательский дом КФУ, 2022. 564 с. / С. 395 – 402.
8. Изюмов Ю.А., Чашин Н.И., Алексеев Д.С. Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. М.: Изд-во «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. 384 с.
9. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир. Изд. Московского ун-та, 2001. 519 с.
10. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. – М.: Наука, 1972. – 584 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ ϵ -ФОСФОРЕНА МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

П.В. Бадикова, Д.В. Завьялов, В.М. Гараев, А.Г. Поликарпова
Волгоградский государственный технический университет
polin.badicova@gmail.com

Аннотация. Изучено влияние примеси на плотность состояний аллотропной модификации фосфорена (ϵ -P)

Ключевые слова: фосфорен, примесь, плотность состояний

Введение

Фосфорен – это двумерная аллотропная модификация фосфора и один из широко изучаемых сегодня материалов. Он привлекает к себе внимание благодаря высокой подвижности зарядов, сильным оптическому и УФ -поглощениям. Кроме того, наличие запрещенной зоны с прямыми переходами позволяет фосфору найти своё приложение в оптоэлектронике, а именно изготавливать более стабильные устройства [1, 2].

Наличие у материала примеси может серьезно повлиять на его физические свойства, что было изучено, например, у черного (α -P) фосфорена, как самого стабильного аллотропа семейства [3]. Для него было показано, что адсорбированные примеси Li, Na и K имеют низкие энергии образования и создают дефектные состояния вблизи минимума зоны проводимости, поэтому они являются перспективными донорами. Адсорбированные примеси Ga, In, Cu и Ag также действуют как доноры, но имеют высокие энергии образования, что затрудняет их образование в равновесных условиях. Среди них примеси H и Ca вносят глубокие дефектные уровни в запрещенную зону фосфорена. Следовательно, им трудно быть термически ионизированными в то время как адсорбированные примеси Zn, Cd не создают дефектных состояний в области запрещенной зоны [3-5].

Помимо активно изучаемых видов фосфорена, в последнее время были предложены и другие аллотропы, в том числе ϵ -фосфорен (ϵ -P), который, согласно теоретическим исследованиям, обладает интересными электронными, оптическими и механическими свойствами [6-8]. В данной работе исследовано влияние примесей на ϵ -фосфорен.

Материал и методы исследования

На рис. 1 представлена кристаллическая структура ϵ -P. Он отличается негексагональной кристаллической решеткой с непрямой запрещенной зоной, что может быть интересно, например, с точки зрения обнаружения в нём сильных акусто-электронных свойств в частности – резонансного поглощения акустических волн.

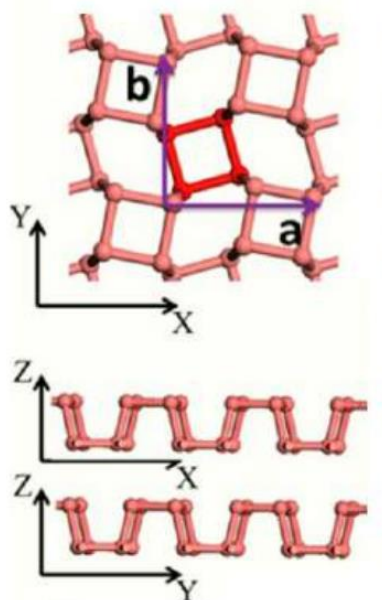


Рисунок 1. Кристаллическая структура ϵ -P [7]

Исследование влияния примеси на плотность состояний ϵ -P проводилось при помощи пакета квантовохимического моделирования OpenMX (Open source package for Material eXplorer) – программы для моделирования наноразмерных материалов на основе теории функционала плотности (англ. density functional theories (DFT)) [9]. В работе использовались следующие параметры расчета: в качестве базиса атомных волновых функций брались оптимизированные функции PAO (Polarized atomic orbital), обменно-корреляционный потенциал PBE. Параметры решетки вдоль осей OX и OY 5.403 \AA . Размер суперячейки 5×4 и она содержит 160 атомов.

На рисунке 2 представлена плотность состояний для ϵ -фосфорена без примеси, а также с добавлением H, Ga, Li.

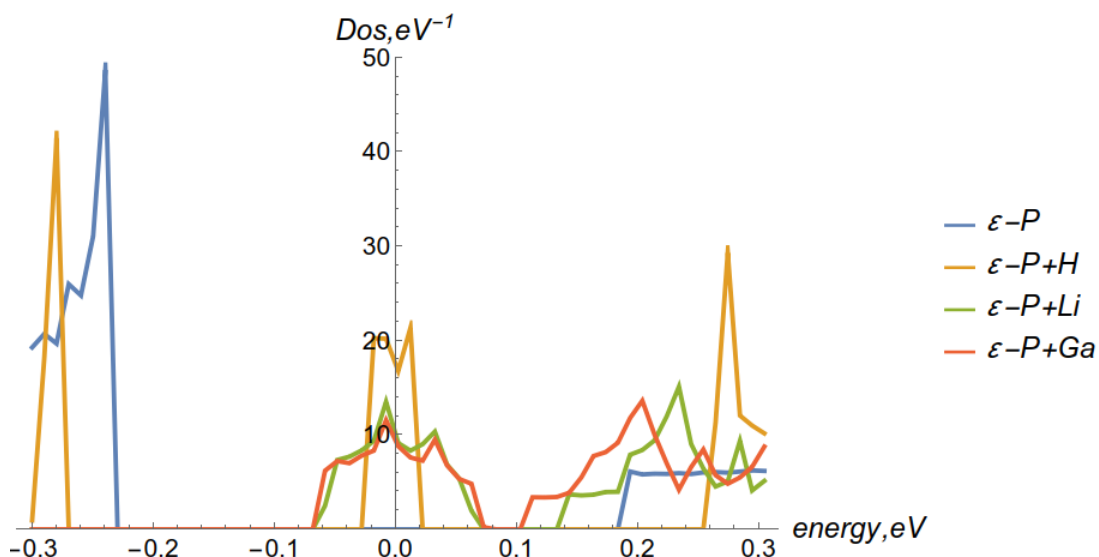


Рисунок 2. Плотность состояний ϵ -P: - без примеси, с добавлением -H, - Li, -Ga

Атом примеси расположен над конкретным атомом ячейки (рис. 3а). Остальные атомы примеси находятся в том же положении.

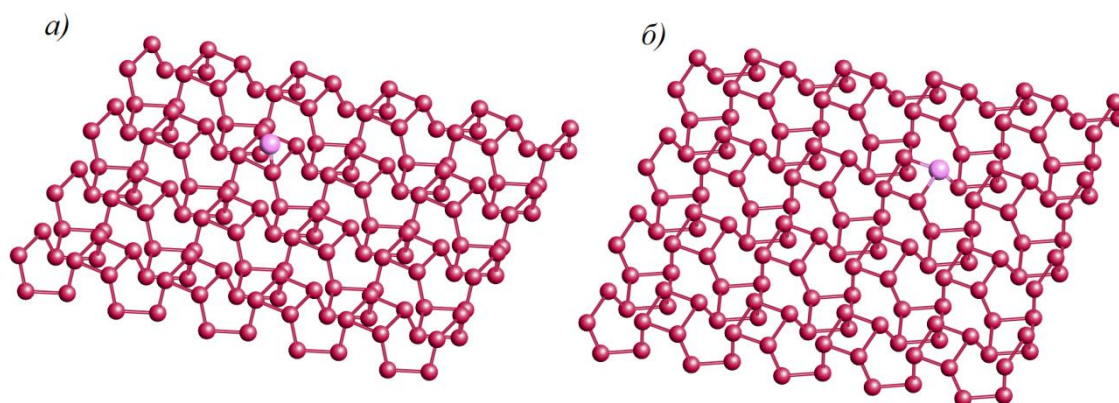


Рисунок 3. Расположение атома Li в кристаллической решетке: а) над конкретным атомом ячейки б) замещение одного из атомов фосфора

Исследование показало, что смещение примеси на вектор решетки не влияет на плотность состояний. Из графиков видно, что наличие примеси приводит к сдвигу запрещенной зоны, а также возникновению дефектов вблизи зоны проводимости. Кроме того, в таком положении Li и Ga влияют одинаково на плотность состояний ϵ -P.

На рисунке 4 показана плотность состояний, когда атом лития замещает один из атомов фосфора (рис. 3б) в решетке и сравнение её

с плотностью состояний без примеси, а также, в случае когда литий находится над решеткой.

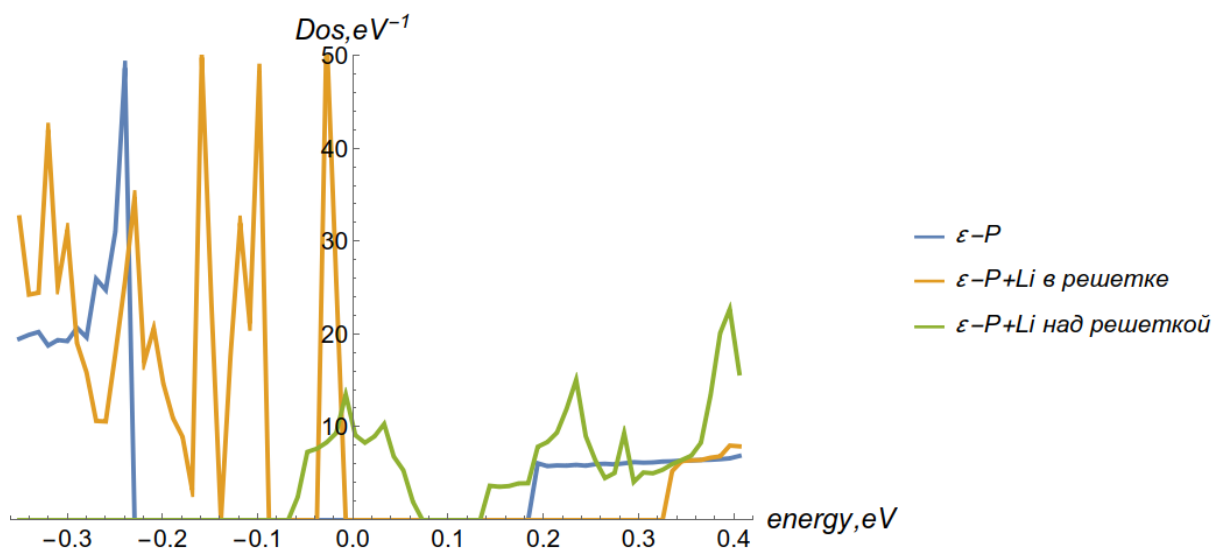


Рисунок 4. Плотность состояний $\epsilon\text{-P}$: - без примеси, с добавлением - Li в решетке, - Li над решеткой

Можно заметить, что в случае, когда Li замещает атом происходит сдвиг зоны проводимости в одну сторону, а когда является добавочным – в противоположную

Выводы

Было исследовано влияния примесей на зонную структуру $\epsilon\text{-фосфорена}$ методом теории функционала плотности. Показано, что наличие примеси над атомом решетки вызывает изменения в запрещенной зоне материала, а также возникновению дефектов вблизи зоны проводимости. При этом Li и Ga оказывают одинаковое влияние на плотность состояний. Замещение атома решетки атомом Li приводит к возникновению более глубокого уровня залегания примеси.

Финансирование:

Исследование выполнено при поддержке гранта ВолгГТУ № 54/470-22

Литература

1. Chaudhary V., Neugebauer P., Mounkachi O., Lahbabi S., Fatimy A.El. Phosphorene – an Emerging Two-Dimensional Material: Recent Advances in Synthesis, Functionalization, and Applications. 2D Materials, 2022, vol. 9, article ID: 032001. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac6dc2>.

2. Carvalho A., Wang M., Zhu X., Rodin A.S., Su H., Castro Neto A.H. Phosphorene: From Theory to Applications. *Nature Review Materials*, 2016, vol. 1, article ID: 16061. DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>.
3. Ping Li, Shasha Liu Haiyang Zhou, Jinrong Xu, Kai Huang, Li Zhang, Jiangying Yu, Li Wang. Impurity properties in phosphorene: First-principles calculations and comparisons. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, vol. 151, article ID: 107006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107006>
4. Nikolas Antonatos, Jiří Šturala, Vlastimil Mazánek, David Sedmidubský, Martin Veselý, Květoslav Růžička, Jiří Hejtmánek, Petr Levinsky, Zdeněk Sofer. Black Phosphorus: Fundamental Properties and Influence of Impurities Induced by Its Synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, Vol. 14, iss. 30, pp. 34867–34874. DOI:<https://doi.org/10.1021/acsmi.2c08714>
5. Carmen C. Mayorga-Martinez, Zdeněk Sofer, David Sedmidubský, Jan Luxa, Bahareh Kherzia Martin Pumera. Metallic impurities in black phosphorus nanoflakes prepared by different synthetic routes. *Nanoscale*, 2018, Vol 10, iss.3, pp. 1540-1546. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR05718K>
6. Kaur S., Kumar A., Srivastava S., Tankeshwar K. Electronic Structure and Simulated STM Images of Non-Honeycomb Phosphorene Allotropes. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1942, article ID: 080020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5028854>.
7. Wu M., Fu H., Zhou L., Yao K., Zeng X.Ch. Nine New Phosphorene Polymorphs with, Non-Honeycomb Structures: A Much Extended Family. *Nano Letters* , 2017, vol. 15, iss. 1, pp. 3557-3562. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01041>.
8. Wang H., Li X., Liu Zh., Yang J. Ψ -Phosphorene: a New Allotrope of Phosphorene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, pp. 2402-2408. DOI: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/CP/C6CP07944J>.
9. Ozaki T. Variationally Optimized Atomic Orbitals for Large-Scale Electronic Structures. *Physical Review B*, 2003, vol. 67, article ID: 155108. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>

СЕКЦИЯ 7

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Е. А. Чекалова¹, А. В. Журавлёв¹, В.В. Овчинников¹

¹ Московский Политехнический Университет,

Москва, 107023, Автозаводская ул. д. 16, Россия

¹*alenska.2019@inbox.ru*, ²*andrei-3x@mail.ru*, ³*vikov1956@mail.ru*

Аннотация. В работе предложена технология диффузионного оксидного покрытия на конструкционную легированную сталь для повышения ресурса работы деталей. Представлены результаты металлографического исследования строения и фазового состава диффузионного оксидного слоя.

Ключевые слова: дискретный диффузионный оксидный слой, конструкционная легированная сталь, коронный разряд.

Введение

Работоспособность деталей с покрытиями в значительной степени зависит от режима их термической обработки и процесса эксплуатации. При обработке деталей даже незначительное изменение скорости резания приводит к значительному повышению температуры резания. Возникновение вибраций в зоне обработки приводит к переменным силовым и тепловым нагрузкам на рабочие поверхности инструмента, следовательно, к микро- и макрорывкрашиваниям режущих кромок. Устойчивость покрытия на деталях сопряжена с упругопластической деформацией материала под действием постоянно действующих напряжений при очень высоких температурах. В связи с ограничением термической деформации у подложки и материала покрытия развиваются значительные и неоднородные напряжения, способные вызвать зарождение трещин, как в подложке, так и в покрытии. При обработке деталей из-за высоких значений механических характеристик возникают большие значения сил резания и высокие температуры резания.

Высокие контактные нагрузки на режущий инструмент и высокие температуры резания при обработке деталей будут способствовать деформации режущей кромки инструмента.

Для ряда наиболее ответственных деталей, эксплуатация которых происходит в условиях воздействия высоких знакопеременных нагрузок, коррозионно-эрозионного воздействия газовой среды, весьма актуальной задачей является разработка новых эффективных методов поверхностного упрочнения. В этой связи актуальным является установление функциональных связей между параметрами технологического процесса формирования покрытий и их эксплуатационными характеристиками [1–4].

Комплексный подход к решению поставленной задачи предполагает, прежде всего, глубокое изучение механизмов разрушения покрытий в условиях воздействия нестационарных термомеханических нагрузок, научное обоснование целенаправленного легирования поверхностного слоя деталей для получения заданных эксплуатационных свойств.

Одной из мотиваций синтеза диффузионных дискретных оксидных слоёв на конструкционных легированных сталях является возможность использования эффекта торможения и даже остановки образовавшейся в процессе эксплуатации локальной трещины.

Нестехиометрическая структура поверхностных оксидных слоёв препятствует распространению трещин, снижает концентрацию напряжений на границе «покрытие–подложка», компенсируя разницу коэффициентов термического расширения и снижая модули упругости покрытия и материала подложки [1, 3, 5, 6].

Таким образом, материал с дискретным диффузионным поверхностным оксидным слоем способствует увеличению запаса пластичности при сохранении прочности и твердости, что снижает склонность к потере формоустойчивости и упругим прогибам при приложении термомеханических нагрузок.

Целью работы является исследование структуры и свойств поверхности конструкционных легированных сталей после синтеза дискретного диффузионного оксидного слоя.

Методика проведения исследований

Для формирования диффузионного оксидного слоя на поверхность конструкционного материала было использовано оборудование, которое состоит из озонатора «УИВ-2» и электромеханического блока. Оборудование обеспечено изоляционными материалами от высоковольтного тока и представляет собой единую конструкцию.

Устройство «УИВ-2» обеспечивает формирование на поверхности образцов диффузионный дискретный оксидный слой, а электромеханический блок позволял реализовать упорядоченную совокупность локальных областей, разделенных промежутками с его практическим отсутствием, именуемую в работе диффузионным дискретным оксидным слоем [6–8]. Дополнительно входит монитор, компьютер, блок драйверов и системное обеспечение. Внешний вид разработанного оборудования представлен на рис. 1.

В процессе обработки деталь закрепляют либо в поворотную ось с блоком управления шагового двигателя, либо закрепляют на установочном рабочем столе. Затем выставляют заданную частоту вращения или заданную подачу линейного перемещения по компьютерной программе «Math». Линейный модуль совершает возвратно-поступательное движение, если деталь закреплена неподвижно.

Определение микротвердости образцов выполнялось кинетическим индентированием согласно ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3М. Прибор позволяет наносить отпечатки, по которым можно оценить микротвердость очень тонких покрытий (до 0,05 мкм), что не позволяют стандартные приборы. Данные по твердости оценивались по шкале Виккерса. Для определения структуры применяли сканирующий микроскоп. Прибор позволяет выполнить сканирование поверхности при проведении квазистатических испытаний с высокой скоростью проведения измерений и стабильно высоким качеством. Было проведено 15 измерений.

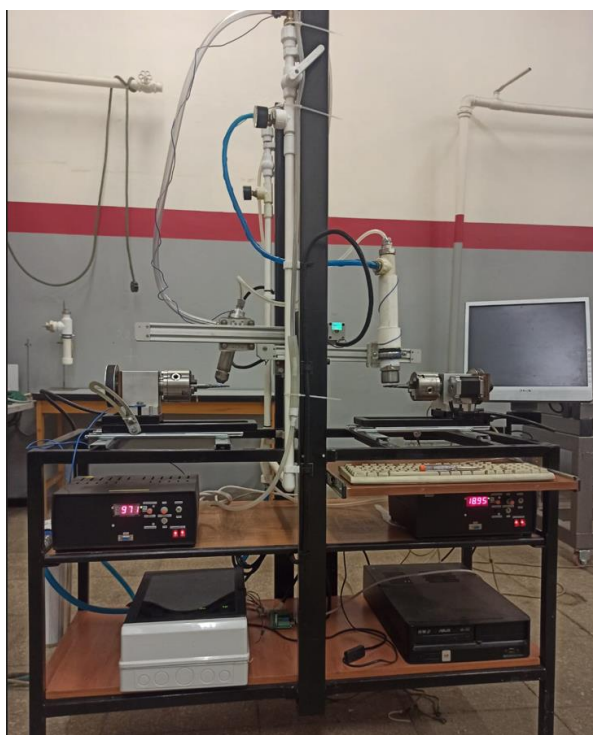


Рисунок 1. Оборудование для синтеза диффузионного дискретного оксидного слоя

Для исследования структуры поверхностных слоев исследуемых сталей использовался оптический микроскоп Olympus GX-71.

Объектами исследований служили образцы из конструкционной легированной стали 4X5МФС на которых вначале был сформирован диффузионный оксидный слой, а затем поверхность была подвергнута последующему полированию. Полирование выполняли на шлифовально-полировальном станке JET JSSG-8-M мягким кругом с помощью пасты ГОИ.

Результаты и их обсуждение

Строение и фазовый состав поверхностного оксидного слоя для каждого материала индивидуальны, так как в существенной мере зависят от исходного химического состава материала. Поверхностный слой металла быстро заполняется хемосорбированным окислителем и образуется тонкий слой оксида. При пониженных температурах осуществления процесса после хемосорбированного кислорода за счет ван-дер-ваальсовых сил может возникнуть и физическая адсорбция молекул кислорода.

Если между металлом и кислородом есть химическое сродство (оксид термодинамически стабильный), то пленка, состоящая из хемосорбированного кислорода, превращается в оксидную пленку.

Металл и кислород в оксидной пленке создают ионную связь. В таком случае очень быстро возникает слой хемосорбированного кислорода и в то же время в оксидах формируется значительное электрическое поле. На поверхности раздела $Me-MeO$ образуются катионы, а на поверхности раздела $MeO-O_2$ образуются анионы кислорода.

Электрическое поле способствует миграции катионов к поверхности раздела $MeO-O_2$. Таким образом, любой кристалл, находящийся при температуре, отличной от нуля, всегда будет содержать определенное число дефектов структуры. Металл переходит в термодинамически неустойчивое неравновесное состояние с повышенной внутренней энергией.

Дискретное оксидирование позволяет получить нестехиометрическую структуру, которое в дальнейшем переходит в стехиометрическую, создавая на поверхности тонкую оксидную пленку [7, 8].

Повышение содержания кислорода в поверхностном слое в форме твердого раствора внедрения сопровождается увеличением удельного объема, формированием остаточных сжимающих напряжений, повышением твердости и износостойкости. Этим объясняется упрочнение материалов при их обработке.

В ходе металлографических исследований было получено, что структура субстрата не изменяется, а покрытие имеет поликристаллическую структуру, (см. рис. 2).

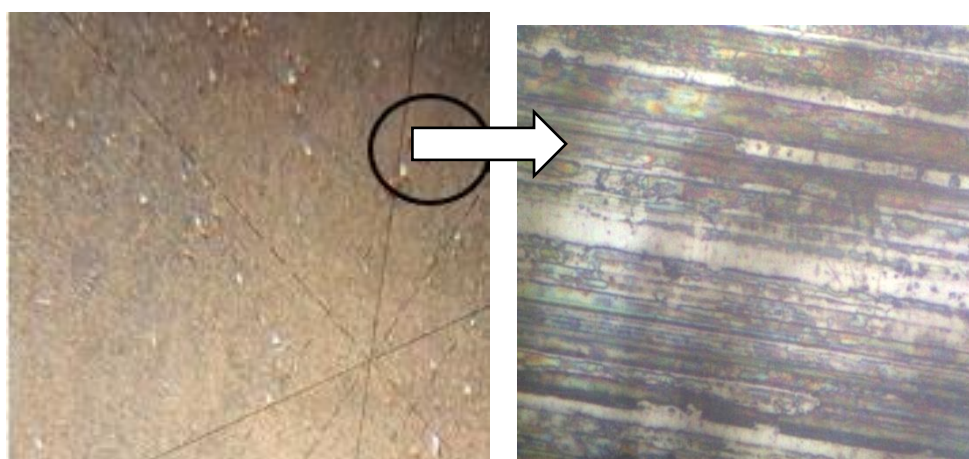


Рисунок 2. Микроструктура поверхности образца из конструкционной легированной стали 4X5MFC после диффузионного оксидирования (увеличение $\times 500$)

Результаты исследований показали, что при синтезе дискретного диффузионного слоя на стали в первую очередь происходит

образование гематита. Формирование гематита (Fe_2O_3) наблюдается при относительно высоком содержании кислорода на начальной стадии процесса.

Затем по мере снижения концентрации кислорода в ионизированном воздухе под слоем гематита образуется слой магнетита (Fe_3O_4) и еще ниже слой вюстита (FeO) в виде тонкой дискретной эпитаксиальной плёнки, о чем свидетельствуют цвета побежалости на образце, (см. рис. 3).

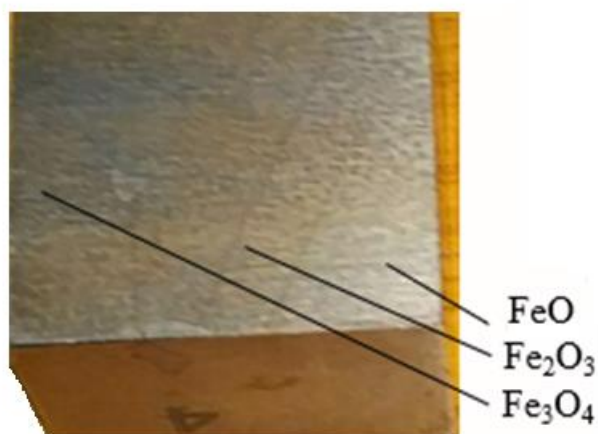


Рисунок 3. Интерференция цвета побежалости на поверхности образца из конструкционной легированной стали 4X5МФС после нанесения дискретного оксидного слоя

Для получения зеркального блеска образцы отполированы на шлифовально-полировальном станке. Внешний вид образцов после полирования приведен на рис. 4.



Рисунок 4. Поверхность образца из конструкционной легированной стали 4X5МФС после диффузионного оксидирования и полирования

В результате металлографических исследований было установлено, что дискретный диффузионный оксидированный слой после полирования практически не изменяется, хотя оксиды приобретают растянутую форму, (см. рис. 5).

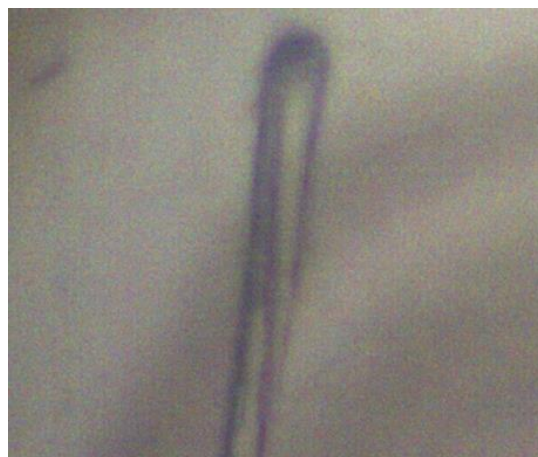


Рисунок 5. Микроструктура поверхности отполированного образца из конструкционной легированной стали 4X5MFC после диффузионного оксидирования (увеличение x500)

В рамках проводимых исследований было выполнено определение микротвердости поверхности исследуемых сталей в исходном состоянии, поле синтеза дискретного оксидного слоя без и с последующим полированием. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения микротвердости образцов исследуемых сталей

Марка стали	Микротвердость		
	Исходная (HV ₂₀)	После оксидирования (HV ₁₀₀)	После оксидирования и полирования (HV ₁₀₀)
4X5MFC	362,80	721,82	719,43

Данные таблицы 1 показывают, что для образца стали 4X5MFC после оксидирования микротвердость поверхностного слоя возросла до HV₁₀₀ 721,82, что в 9–10 раз выше исходного HV₂₀ 362,80. Значения микротвердости после полировки снижаются относительно полученных непосредственно после оксидирования примерно на 7–

9%. Последующее полирование также несколько снижает значение микротвердости.

Выводы

1. Фазовый состав и структура синтезируемого поверхностного оксидного слоя определяется во многом химическим составом стали, служащей подложкой. Наличие поверхностного оксидного слоя препятствует распространению трещины на границе между ним и подложкой.

2. Образование поверхностного оксидного слоя на конструкционных легированных сталях способствует формированию на поверхности поля остаточных сжимающих напряжений.

3. Для стали 4Х5МФС после оксидирования микротвердость поверхностного слоя возросла до HV_{100} 721,82, что в 9–10 раз выше исходного HV_{20} 362,80. Значения микротвердости после полировки снижаются относительно полученных непосредственно после оксидирования примерно на 7–9%. Последующее полирование также несколько снижает значение микротвердости.

Литература

1. Чекалова Е. А. Повышение долговечности режущего инструмента и тяжело нагруженных деталей методом нанесения диффузионного сетчатого покрытия: монография. – М.: Изд-во Университет машиностроения, 2014. – 127 п. с.
2. Новиков И.И., Ермишкин В. А «Физическая механика реальных материалов» Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН - М. Наука 2004г. –310с.
3. Чекалова Е.А. Повышение долговечности изделий из титановых сплавов путем нанесения локального оксидного покрытия/ Е.А. Чекалова//Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – №3. – С.29-37.
4. Лахтин, Ю.М. Химико-термическая обработка металлов: учебное пособие для вузов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М.: Высшая школа, 1985. – 256 с.
5. Чекалова Е.А. Исследование износостойких покрытий на титановом сплаве ВТ3-1/Е. А. Чекалова // «Материаловедение» – 2017. – № 9. – С. 3 – 6.
6. Чекалова Е.А. Способ формирования износостойкого покрытия на поверхности металлической детали / Е. А. Чекалова, П. Д. Чекалов, Р. Д. Соломатина // Патент 2548835 РФ на изобретение, МПК С23С8/36. Опубликовано 20.04.2015г. Патентообладатель: Чекалова Е. А.
7. Чекалова Е.А. Устройство для поверхностного упрочнения металлической поверхности / Е. А. Чекалова, А.В. Журавлёв // Патент 2748675 РФ на изобретение, МПК С23С8/36, С23С14/56. Опубликовано 28.05.2021г. Патентообладатель: Чекалова Е. А., А.В. Журавлёв.
8. Chekalova E.A. Increased Material Durability with a Discrete Oxide Layer. / Chekalova, E.A., Zhuravlev, A.V.// Key Engineering Materials, 2022, 910 KEM, с. 604–609.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22 В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМБИНИРОВАННОГО ТЕРМОСИЛОВОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И СТАРЕНИЯ

*М.Д. Романенко**, *В.П. Багмутов*, *И.Н. Захаров*, *А.И. Богданов*, *В.В. Баринов*,
К.И. Сенцов

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волгоград

**e-mail: romanenko.mihail2009@ya.ru, ORCID 0000-0003-0212-1925*

Аннотация. В работе проведено исследование влияния термомеханических режимов упрочнения электромеханической обработкой (ЭМО) на микроструктуру, микронапряжения и микродеформации, а также фазовый состав титанового сплава VT22.

Ключевые слова: электромеханическая обработка (ЭМО), титановый сплав VT22, микроструктура, фазовый состав, микронапряжения и микродеформации.

Введение

Ключевыми преимуществами титановых сплавов является высокая удельная прочность в отличие от алюминиевых сплавов (наравне с некоторыми сталями), высокая коррозионная стойкость и высокие механические свойства при повышенных и пониженных температурах. Наличие высокого разнообразия структур в зависимости от термического воздействия позволяет получать широкий класс применения этих сплавов в различных отраслях машиностроения. В частности, двойной титановый сплав VT22 отлично упрочняется термомеханическим способом, при этом сохраняются приемлемые характеристики пластичности в сравнении с состоянием поставки.

В большинстве случаев, рациональным критерием прочности, долговечности и надежности детали является поверхностное упрочнение. Несмотря на приемлемость традиционных способов создания барьерного прочного слоя в поверхности детали, остается нерешенной проблема комплексного повышения одновременно как механических характеристик, так и служебных свойств титановых сплавов. В некоторых случаях упрочнения возникают «побочные эффекты», такие, например, как: водородное (газовое) охрупчивание, пористость и отслаивание (окисление, азотирование) [1, 2], снижение класса шероховатости, появление трещин (электроискровая

обработка или легирование) [3, 4], перенаклеп, снижение коррозионной стойкости [5].

Таким образом, актуальным направлением исследования является создание и дальнейшее усовершенствование комбинированных высокоэнергетических термосиловых технологий поверхностного упрочнения титановых сплавов разных групп.

Материалы и методы эксперимента

Образцы из прутков, изготовленных по ГОСТ 26492-85 в состоянии поставки (серия 1) подвергались вначале чистовой обточке во избежание влияния производственных остаточных напряжений (ОН) от прокатки, шлифовались наждачной бумагой P80. Далее производилось ЭМО переменным током плотностью 300 и 600 А/мм² (серия образцов 2, 3 соответственно) с продольной подачей станка – 0,2 мм/об, скоростью вращения – 1,61 м/мин, шириной ленточки контакт ролика-инструмента – 0,5-0,7 мм. Серия 4, 5 подразумевала последующее старение образцов после аналогичных режимов серий 2, 3 при температуре 600 °С в течении 14 часов (охлаждение с печью).

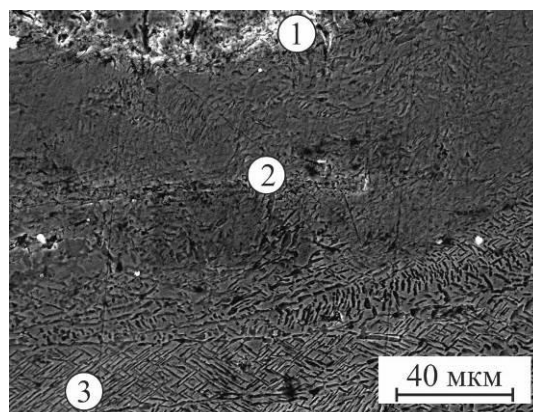
Приготовление косых шлифов производилось последовательным стандартным снятием слоев металла на шлифбумаге и полировкой. Травление проводилось в растворе 2,5%ННО₃–2,5%HF–95%Н₂О.

Металлографические исследования микро- и макроструктур проводили на растровом электронном микроскопе Versa3D DualBeam [6].

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» [6]. Период решетки β-фазы определялся по линии β_{Ti}(110), а α-фазы – α_{Ti}(002) и α_{Ti}(101). Полуколичественный фазовый анализ изучался по методу корундовых чисел [7].

Результаты и их обсуждение

Анализ макро- (рис. 1) и микроструктуры (рис. 2) титановых сплавов показал значительные морфологические изменения в структуре после различных режимов высокоэнергетического воздействия.



1 – оксидная пленка, 2 – упрочненный слой, 3 – исходная структура (состояние поставки)

Рис. 1. Микроструктура VT22 после ЭМО 300 А/мм²

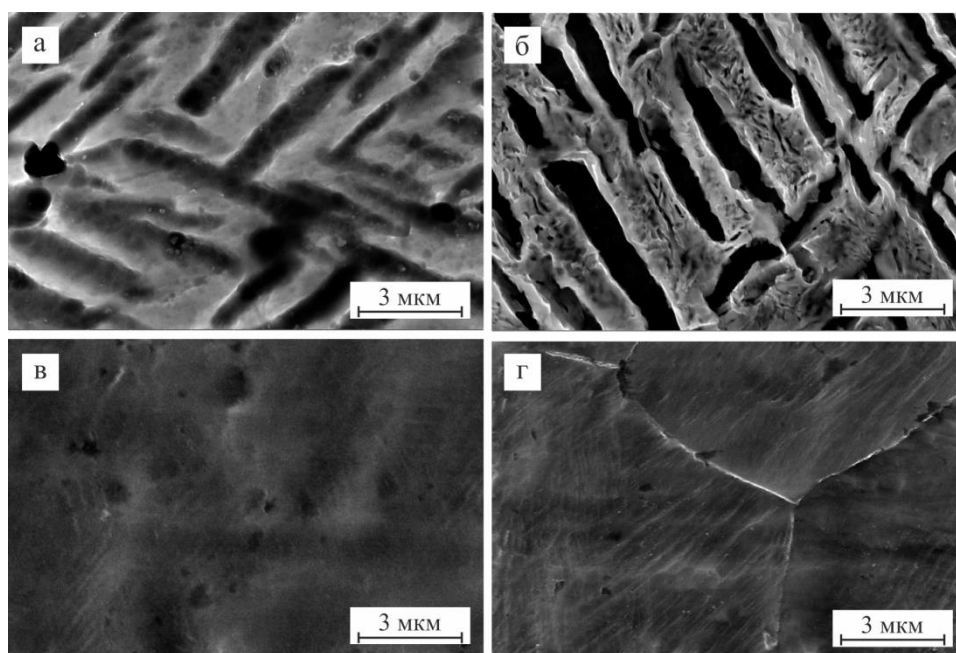
На поверхности упрочненных ЭМО образцов образовывалась тончайшая оксидная пленка толщиной порядка 5-10 мкм (рис. 1, зона 1), зона упрочнения 2 имела толщину около 80-100 мкм. Для исходного металла (рис. 1, зона 3) характерен сложный узор, особенности которого зависят от ориентации отдельных фрагментов структуры, имеющей различную морфологию в соседних микроучастках. Например, пластины α -фазы, параллельные направлению прокатки, вытягиваются в этом направлении, а перпендикулярные к нему – деформируются, искривляются, приобретая сложную конфигурацию [6].

В упрочненном слое после ЭМО током $j=300$ А/мм² наблюдается структура, состоящая из измельченных и деформированных первичных α - и β -зерен. Границы между ними заметно размыты, при этом в пределах первичных зерен слабо прослеживаются ультрадисперсные частицы вторых фаз размерами 50–500 нм (рис. 2а).

Для серии 3 в упрочненном поверхностном слое наблюдаются выделения в структуре β -зерен мелкодисперсных различно ориентированных частиц α -фазы иглообразной формы длиной до 1,5 мкм, шириной до 100 нм и глобул диаметром 100–500 нм с четкими границами между элементами микроструктуры (рис. 2б).

На рис. 2 (в, г) представлены фрагменты микроструктуры VT22 после 600 А/мм². Как видно, такой режим обработки приводит к образованию перекристаллизованной структуры. Границы первичных α - и β -зерен практически полностью размыты, также слабо различимы мелкие глобулярные частицы (рис. 2в).

В некоторых областях поверхностного слоя наблюдаются β -зерна с формой, близкой к равноосной полиэдрической, с размерами до 30 мкм (рис. 2г). В некоторых зернах отмечается внутризеренная текстура в виде пакетов тонких α -пластин, характерная для деформации в $(\alpha+\beta)$ -области при закалке (рис. 2г) [6]. В отдельных зернах встречаются участки с «зигза-гообразной» структурой из α -фазы или остаточного пластинчатого мартенсита с фермообразным расположением пластин, что говорит о частичной закалке из β -области [8].



а — после ЭМО, 300 А/мм²; б — после ЭМО, 300 А/мм² + старение 600°С, 14 часов; в, г — после ЭМО, 600 А/мм²

Рис. 2. Микроструктура титанового сплава VT22 в результате ЭМО

Специфическая структура, полученная в процессе ЭМО, отличается большой дисперсностью, значительными искажениями кристаллической решетки, концентрационной неоднородностью, наличием в некоторых случаях нитридов, оксидов, а также изменением электронного строения и химической связи отдельных фаз вследствие высоких температур и давлений, имеющих место в зоне воздействия высококонцентрированного источника энергии.

Последующее старение обеспечивает дисперсность, однородность распада и равномерность распределения неравновесных, неоднородных по химическому составу

ультрадисперсных фаз, полученных в ходе интенсивных термических и силовых воздействий при ЭМО.

Из дифрактограмм, представленных на рисунке 3 (серии 3-6), видно, что ЭМО, равно как и сочетание ЭМО+старение, приводит к изменению симметрии и ширины рефлексов как α -фазы, а так и рефлексов β -фазы. Наглядное изменение ширины соответствующих главных рефлексов фаз показано на рисунке 3. Отметим, что, в отличие от образцов после ЭМО и старения, для образцов, подвергнутых только ЭМО, характерно смещение центров тяжести рефлексов β -фазы титана в область меньших углов 2θ , что свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решетки $a\beta$, что в свою очередь характеризует снижение концентрации β -стабилизаторов и увеличение ее объемной доли [6].

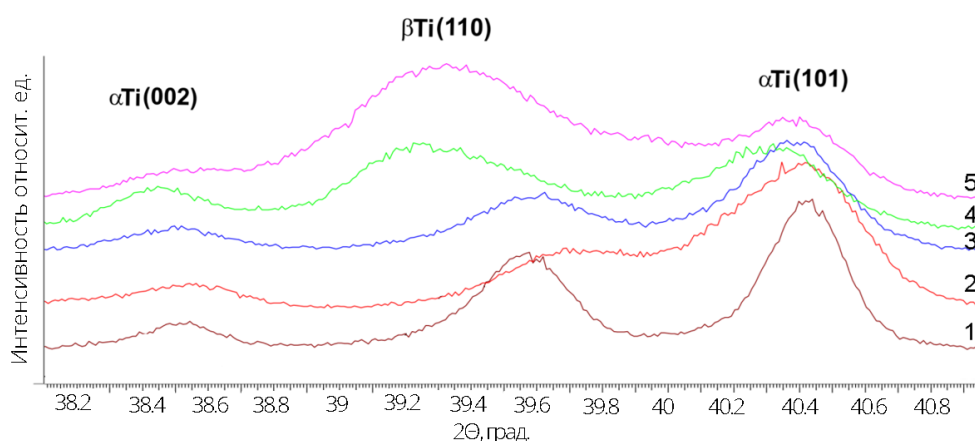


Рис. 3. Рефлексы (002) и (101) α -фазы титана, а также рефлекс (110) β -фазы титана, зафиксированные в образцах сплава VT22 после различных видов обработки (цифрой указан номер серии)

Также для рефлекса β Ti(110) серий 3-4 наблюдается смещение центра в область больших угла 2θ , что свидетельствует об уменьшении параметра $a\beta$ и, соответственно, увеличении степени легированности β -стабилизаторами.

Установленные значения относительных микродеформаций (по значению $\Delta d/d$, где d – межплоскостное расстояние в \AA , а Δd – максимальное отклонение значения межплоскостного расстояния от среднего его значения) для α -фазы находятся в диапазоне 0,0015-0,0016 \AA , а для β -фазы – 0,00047 \AA , то есть происходит дробление кристаллов (уменьшение до 3,4 раз), максимальные значения микронапряжений σ_{II} наблюдаются для α -фазы – 170-180 МПа, для β -

фазы – около 50 МПа. Такой эффект, вероятно, может быть обусловлен наличием большего числа возможных систем скольжения в ОЦК-решетке титана, по сравнению с ГПУ решеткой.

Размеры областей когерентного рассеяния как α -фазы, так и β -фазы титана в результате ЭМО значительно уменьшаются (примерно в 6-14 раз) по сравнению с исходными (после отжига и состояния поставки) и составляют, в среднем, 200-460 Å. Такое уменьшение может говорить об образовании высокодисперсной структуры поверхностного слоя после ЭМО [6].

Выводы

Таким образом, ЭМО технология способна эффективно трансформировать структуру, фазовый состав титановых сплавов, а операция старения дополнительно корректировать конфигурацию, степень дисперсности структурных элементов и величину остаточных напряжений. Так, например, в целом после ЭМО повышается дисперсность частиц от 2–4 до 8–14 раз, уровень микродеформаций и микронапряжений – от 1,5–3 до 6–10 раз и объемная доля метастабильной β -фазы – на 30–40 %.

Источники финансирования

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-29-01078) и при финансовой поддержке ВолгГТУ в рамках научного проекта № 5/471-22.

Литература

1. Zhao, Yitian & Lu, Mingyuan & Fan, Zhiqi & Huang, Shuiquan & Huang, Han. (2020). Laser deposition of wear-resistant titanium oxynitride/titanium composite coatings on Ti-6Al-4V alloy. Applied Surface Science. 531. 147212. 10.1016/j.apsusc.2020.147212.
2. Различные методы повышения износостойкости титановых сплавов и сравнительный анализ их эффективности применительно к титановому сплаву ВТ23М / С. В. Путырский, А. А. Арисланов, Н. И. Артеменко, А. Л. Яковлев // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 1(50). – С. 19-24. – DOI 10.18577/2071-9240-2018-0-1-19-24. – EDN YNGXOH.
3. Pramanik, A. & Basak, A.K. & Littlefair, Guy & Debnath, Santonu & Prakash, Chander & Annebushan, Meinam & Marla, Deepak & Singh, Ramesh. (2020). Methods and variables in Electrical discharge machining of titanium alloy – A review. Heliyon. 6. e05554. 10.1016/j.heliyon.2020.e05554.
4. Линеv, А. С. Финишная электроэрозионная обработка титановых и алюминиевых сплавов / А. С. Линеv, М. Ю. Сарилон // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, № 1-2. – С. 565-567. – EDN PWMOOR.
5. Liu, Ruyi & Yuan, Shuo & Lin, Naiming & Zeng, Qunfeng & Wang, Zhihua & Wu, Yucheng. (2021). Application of Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (UNSM) Technique for Surface Strengthening of Titanium and Titanium Alloys: A mini Review. Journal of Materials Research and Technology. 11. 10.1016/j.jmrt.2021.01.013.

6. Bagmutov, Vyacheslav & Vodopyanov, Valentin & Zakharov, Igor & Ivannikov, Alexander & Bogdanov, Artem & Romanenko, Mikhail & Barinov, Vladislav. (2022). Features of Changes in the Surface Structure and Phase Composition of the of $\alpha + \beta$ Titanium Alloy after Electromechanical and Thermal Treatment. *Metals*. 12. 1535. 10.3390/met12091535.
7. Powder Diffraction. Theory and Practice / Edited by R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge // Cambridge: RSC Publishing, 2008. — 582 p.
8. Illarionov, A.G. Structural and Phase Transformation in a Cold-Deformed Titanium Alloy During Aging / A.G. Illarionov, I.V. Narygina, M.S. Karabanalov, and I.A. Kylosova // *KnE Engineering*. — 2019. — No 4(1). — P. 19–26. DOI 10.18502/keg.v1i1.4386.

СЕКЦИЯ 8

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

РАСЧЕТ ПОПЕРЕЧНОГО СПИН-ХОЛЛОВСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

В. К. Игнатьев, С.В. Перченко, Д.А. Станкевич
ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,
400062, проспект Университетский 100, Волгоград, Россия
e-mail: vkignatjev@yandex.ru

CALCULATION OF TRANSVERSE SPIN-HALL RESISTANCE IN METALS

V.K. Ignatiev, S.V. Perchenko, D.A. Stankevich
Volgograd State University, 400062 University Avenue 100, Volgograd, Russia
e-mail: vkignatjev@yandex.ru

Аннотация. В работе предложен способ оценки поперечного спин-холловского сопротивления для поликристаллических образцов чистых металлов. Вычислены коэффициенты спинового эффекта Холла для различных металлов 3, 4, 5 и 6 периодов, включая редкоземельные лантаноиды. Показано, что знак рассчитанного спин-холловского сопротивления всегда совпадает с экспериментальным. Для большинства рассмотренных металлов результат расчета в пределах статистической погрешности согласуется с экспериментальными данными. Обсуждены причины отклонения для алюминия, меди, диспрозия, гольмия и гадолиния.

Ключевые слова: спиновый эффект Холла, спин-орбитальное взаимодействие, водородоподобные волновые функции, приближение ближайших соседей, приближение идеального ферми-газа.

Введение

В последние десятилетия в рамках физического материаловедения формируется новое направление спинтроники – спинстрейнтроники, использующая физические эффекты, возникающие в веществе под действием внешних управляющих полей, для реализации нового поколения устройств информационных и сенсорных технологий [1]. В настоящее время динамика спина коллективизированных электронов проводимости в системах спинтроники моделируется гамильтонианами Рашбы и Дрессельхауса, описывающими взаимодействие орбитального момента электрона проводимости с его спиновым моментом [2]. Оценки показывают, что это взаимодействие позволяет эффективно управлять спиновой поляризацией электронов проводимости с

помощью неоднородной дисторсии кручения [3, 4]. Однако в проведенный в этих работах анализ основан на приближенных моделях и предположениях. Оптимизация характеристик устройств спинтроники предполагает экспериментальную верификацию использованных методов и определение границ их применимости.

В настоящее время доступны достоверные экспериментальные данные по спиновому эффекту Холла в металлах. Поэтому в рамках использованных в работах [3, 4] приближений были рассчитаны коэффициенты спинового эффекта Холла немагнитных металлов 5-го и 6-го периодов [5]. Для платины, тантала, золота, альфа-вольфрама, палладия, молибдена и ниобия расчет поперечного спин-холловского сопротивления дал результаты, согласующиеся с опубликованными экспериментальными в пределах погрешности измерений. Для бета-вольфрама расчетные значения примерно в 2 раза больше экспериментальных, отражающих аномально высокий спиновый эффект Холла (СЭХ). Целенаправленный поиск перспективных материалов для устройств спинтроники, например с использованием редкоземельных элементов, предполагает расширение базы сравнения расчетных значений с экспериментальными. Для этого рассчитаны константы спинового эффекта Холла для металлов 4-го и 3-го периодов, а также лантаноидов.

Динамика импульса электрона проводимости в кристалле

Спиновый эффект Холла заключается в том, что зарядовый ток в немагнитных металлах с сильным спин-орбитальным взаимодействием приводит к возникновению измеряемого поперечного спинового тока [6]. Существует также обратное явление – инверсный спиновый эффект Холла (ИСЭХ), заключающийся в том, что спиновый ток в металле создает поперечный зарядовый ток [7]. Экспериментально обнаружено, что в некоторых случаях в поликристаллических образцах наблюдается увеличение угла СЭХ по сравнению с монокристаллическими [8].

Рассмотрим однородный и изотропный металл. Спин-орбитальная добавка в энергию электрона, находящегося в электрическом поле с потенциалом $\Phi(\mathbf{r})$, имеет вид [9]

$$\hat{V} = -\frac{\hbar e}{2m^2 c^2} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{s}_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial r_\beta} \hat{p}_\gamma \quad (1)$$

Здесь m – масса электрона с зарядом $-e$, \hbar – приведенная постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – единичный антисимметричный тензор Леви – Чивитты. Динамика импульса электрона, создаваемая возмущением (1), описывается уравнением для средних [10]

$$\frac{dp_{\delta}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{V}, \hat{p}_{\delta}] \rangle = \frac{\hbar e \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2m^2 c^2} \langle \Psi | \hat{s}_{\alpha} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{\beta} \partial r_{\delta}} \hat{p}_{\gamma} | \Psi \rangle. \quad (2)$$

В правой части соотношения (2) подразумевается интегрирование по координатам и суммирование по спиновым переменным электрона проводимости.

Потенциал электрона проводимости в кристаллическом поле ионных остатков с эффективным зарядом Ze и координатами \mathbf{R}_k имеет вид

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{eZ}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|}. \quad (3)$$

Здесь ε_0 – электрическая постоянная. Величину Z можно оценить, приравняв координату максимума радиальной компоненты водородоподобной волновой функции к радиусу атома.

Для любого спинового состояния электрона можно выбрать такое направление оси z , чтобы проекция его спина на эту ось имела определённое значение s_z , то есть $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \psi(\mathbf{r}) \delta(\sigma, s_z)$. Запишем координатную часть волновой функции коллективизированного электрона проводимости в виде функции Ванье [11]:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \quad (4)$$

где $\Psi(\mathbf{r})$ – атомарная функция электрона, \mathbf{R}_n – вектор трансляции, N – количество узлов в кристаллите. Тогда после суммирования в (2) по спиновым переменным, положив $\langle \hat{\mathbf{s}} \rangle = \mathbf{s}$ и выполнив замену переменных $\mathbf{r} - \mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{r}$, получаем

$$\frac{dp_{\delta}}{dt} = \frac{\hbar^2 e^2 Z s_{\alpha}}{8\pi\varepsilon_0 m^2 c^2 N} \sum_{n,m,k=1}^N \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)) \langle \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_m) | 3 \frac{r_{\delta}}{r^5} \hat{l}_{\alpha} - \frac{\varepsilon_{\alpha\delta\gamma}}{\hbar r^3} \hat{p}_{\gamma} | \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_n) \rangle. \quad (5)$$

Оператор $3\frac{r_\delta}{r^5}\hat{l}_\alpha - \frac{\varepsilon_{\alpha\delta\gamma}}{\hbar r^3}\hat{p}_\gamma$ в правой части соотношения (5) является нечетным. Поэтому при $R_n - R_k = 0$ и $R_m - R_k = 0$ его среднее равно нулю. Атомарные функции экспоненциально малы при $r > r_a = naV/Z$, где $aV = 5,29 \cdot 10^{-11}$ м – борковский радиус, n – главное квантовое число. При этом расстояние между атомами в кристалле существенно больше, чем r_a . Поэтому в соотношении (5) можно ограничиться приближением ближайших соседей и оставить в правой части только слагаемые, для которых $R_n - R_k = a\nu$, а $R_m - R_k = 0$ или $R_n - R_k = 0$, а $R_m - R_k = a\nu$, где $a\nu$ – вектор, проведенный от рассматриваемого атома с центром в точке $r = 0$ к ближайшему соседу. Тогда с учетом эрмитовости оператора в соотношении (5) получаем

$$\frac{dp_\delta}{dt} = -\frac{\hbar^2 e^2 Z s_\alpha}{4\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} \sin(\mathbf{k}a_\nu) \text{Im}\langle\Psi_\nu | 3\frac{r_\delta}{r^5}\hat{l}_\alpha - \frac{\varepsilon_{\alpha\delta\gamma}}{\hbar r^3}\hat{p}_\gamma | \Psi\rangle. \quad (6)$$

Здесь $\Psi_\nu(r) = \Psi(r + a\nu) - \Psi(r - a\nu)$ – функция с четностью противоположной четности функции $\Psi(r)$ и подразумевается суммирование по ν по парам симметрично расположенных относительно рассматриваемого атома его ближайших соседей.

Правая часть соотношения (6) равна силе, действующей на электрон. Ее можно представить как результат действия на электрон стороннего электрического поля ESH. В первом порядке малости по $ka\nu$ получаем:

$$E_{SH\alpha} = \frac{\hbar^2 Z e s_\beta k_\mu}{4\pi\varepsilon_0 m^2 c^2} a_{\nu\mu} \text{Im}\langle\Psi_\nu | 3\frac{r_\alpha}{r^5}\hat{l}_\beta - \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{\hbar r^3}\hat{p}_\gamma | \Psi\rangle. \quad (7)$$

Спиновый эффект Холла в поликристаллическом металле

Рассмотрим макроскопическую область поликристаллического металла. Соотношение (7) записано в системе координат, связанной с осями симметрии кристаллита. Введем лабораторную систему координат, связанную с приборами, которые задают ток проводимости и измеряют компоненты спина. Компоненты векторов и тензоров в лабораторной системе будем обозначать штрихованными индексами, а в системе координат, связанной с кристаллическими осями домена, не штрихованными. Преобразуем волновой вектор и вектор спина электронов проводимости из

лабораторной системы в систему кристаллических осей $k_\mu = P_{\mu\alpha} k_{\mu'}$, $s_\beta = P_{\beta\beta'} s_{\beta'}$, а вектор холловского электрического поля из системы кристаллических осей в лабораторную $E_{SH\alpha'} = P_{\alpha'\alpha}^{-1} E_{SH\alpha}$ где $P_{\alpha'\alpha}$ – унитарная матрица поворота. Подставив это преобразование в уравнение (7), усредним вектор ESH в макроскопической области по случайным ориентациям кристаллитов. Матрицу поворота удобно выразить через углы Эйлера:

$$P_{ij} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & -\cos(\alpha)\sin(\gamma) - \sin(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) & \sin(\alpha)\sin(\beta) \\ \sin(\alpha)\cos(\gamma) + \cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & -\sin(\alpha)\sin(\gamma) + \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) & -\cos(\alpha)\sin(\beta) \\ \sin(\beta)\sin(\gamma) & \sin(\beta)\cos(\gamma) & \cos(\beta) \end{bmatrix},$$

где $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ – угол прецессии, $0 \leq \beta \leq \pi$ – угол нутации, $0 \leq \gamma \leq 2\pi$ – угол собственного вращения. Тогда усреднение по случайным ориентациям кристаллита сводится к усреднению по случайным равномерно распределенным углам Эйлера.

$$E_{SH\alpha'} = \frac{\hbar^2 Z e s_\beta k_\mu P_{\alpha'\alpha}^{-1} P_{\beta\beta'} P_{\mu\mu'}}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2} a_{\nu\mu} \text{Im} \langle \Psi_\nu | 3 \frac{r_\alpha}{r^5} \hat{l}_\beta - \frac{\epsilon_{\alpha\beta\gamma}}{\hbar r^3} \hat{p}_{\gamma\beta} | \Psi \rangle. \quad (8)$$

Здесь

$$\bar{p} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin(\beta) p(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha d\beta d\gamma \quad (9)$$

При аналитическом усреднении уравнения (8) интегралы вида (9) вычислялись в координатной форме, а затем результат преобразовывался в инвариантную форму.

Рассматривая спиновый эффект Холла только в металлах, воспользуемся для электронов проводимости приближением идеального ферми-газа. Применимость этой модели для электронов проводимости в металлах обоснована тем, что термодинамика ферми-системы определяется ее микроскопической структурой только вблизи поверхности Ферми и совершенно не зависит от того, что делается за пределами размытия порядка кВТ, где кВ – постоянная Больцмана, Т – температура. В результате, чем плотнее ферми-газ в металле, тем он идеальнее [12]. Экспериментальные исследования температурной зависимости электронной теплоемкости в металлах

показывают, что она хорошо соответствует модели идеального ферми-газа со скалярной эффективной массой m^* . Полагая в рамках метода эффективной массы в (8) $\mathbf{k} = -\mathbf{j}m^*/(\hbar en_e)$, где \mathbf{j} – плотность зарядового тока, n_e – концентрация электронов проводимости, получаем

$$\mathbf{E}_{SH} = R_S \left[\mathbf{j} \times \frac{\mathbf{P}}{n_e} \right], \quad R_S = \frac{\hbar e Z}{48\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{m^*/m}{en_e} \text{Re} \langle \Psi_v | \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathbf{a}_v) - \mathbf{a}_v r^2}{r^5} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \Psi \rangle. \quad (10)$$

где $\mathbf{P} = 2sne$ – вектор плотности спиновой поляризации.

Расчет спин-холловского сопротивления

Первое соотношение (10) совпадает по форме с выражением для электронного эффекта Холла, если заменить вектор \mathbf{P}/n_e вектором магнитной индукции \mathbf{B} . Поэтому можно ожидать, что постоянная спинового эффекта Холла R_S так же зависит от эффективной массы электронов проводимости, включая ее знак, и их концентрации, как и постоянная электронного эффекта Холла $R_H = (m^*/m)/(en_e)$. Тогда вторую часть формулы (10) можно записать в виде

$$R_S = \frac{\hbar e Z R_H}{48\pi\epsilon_0 m c^2} \text{Re} \langle \Psi_v | \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathbf{a}_v) - \mathbf{a}_v r^2}{r^5} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \Psi \rangle \quad (11)$$

Потенциал кристаллического поля вида (3) не является центрально-симметричным. Поэтому волновая функция электрона в атоме отличается от волновой функции электрона в изолированном атоме. Соответственно, волновая функция $\Psi(\mathbf{r})$ в соотношении (4) не является волновой функцией внешнего электрона, например, s -электрона, изолированного атома. Но ее всегда можно представить в виде линейной комбинации волновых функций изолированного атома. В результате в металлах зоны проводимости перекрываются, и часть электронов проводимости может быть образована коллективизацией p -электронов.

Используем в соотношении (9) приближение водородоподобной атомарной орбитали для внешних (валентных) электронов

$$\Psi_{nlm}(x, \theta, \varphi) = R_{nl}(x) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (12)$$

Здесь l – орбитальное квантовое число, m – магнитное квантовое число, θ – полярный угол, φ – азимутальный угол, $R_{nl}(x)$ – радиальная часть волновой функции, $x = Zr/a_B$, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – угловая часть волновой функции (сферическая функция). Радиальная часть водородоподобной волновой функции (12) имеет вид [10]

$$R_{nl}(x) = -\frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \exp\left(-\frac{x}{n}\right) \left(\frac{2x}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2x}{n}\right),$$

где $L_{n+l}^{2l+1}(t)$ – обобщенный полином Лагерра. Для s-электрона нормированная сферическая функция $Y_{00}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$. Нормированная сферическая функция p-электрона, ориентированная вдоль полярной оси, имеет вид $Y_{10}(\theta, \varphi) = i\sqrt{3/(4\pi)} \cos(\theta)$.

Разобьем ближайших соседей рассматриваемого атома на группы с одинаковыми расстояниями от него $|\mathbf{a}_v| = a_l$, где $l = 1, 2, \dots$ – номер группы ближайших соседей.

Для s-электрона проводимости, направляя полярную ось вдоль вектора \mathbf{a}_v , получим в каждой из групп ближайших соседей

$$\langle \Psi_v | \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathbf{a}_v) - \mathbf{a}_v r^2}{r^5} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \Psi \rangle = m_l \frac{4b_l Z^3}{a_B^3} \int_0^\infty \frac{dR_{n0}(x)/dx}{x} dx \int_0^1 y \{R_{n0}(x_1) - R_{n0}(x_2)\} dy, \quad (13)$$

где $y = \cos(\theta)$, $x_1 = \sqrt{x^2 + b_l^2 + 2xb_l y}$, $x_2 = \sqrt{x^2 + b_l^2 - 2xb_l y}$, $b_v = Z|a_l|/a_B$, m_l – число пар симметрично расположенных узлов в l-й группе ближайших соседей.

Для p-электрона проводимости направим полярную ось вдоль вектора \mathbf{a}_v и будем отсчитывать азимутальный угол φ от плоскости $\mathbf{a}_v r$. В сферических координатах $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi$, причем орт \mathbf{e}_φ ортогонален плоскости $\mathbf{a}_v r$, а орт \mathbf{e}_θ образует с полярной осью угол $\pi/2 + \theta$. Тогда для l-й группы ближайших соседей получим

$$\begin{aligned} \langle \Psi_v | \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathbf{a}_v) - \mathbf{a}_v r^2}{r^5} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \Psi \rangle = \\ = \frac{3b_l Z^3}{2\pi a_B^3} m_l \int_0^\infty \left(\frac{2y dR_{nl}(x)/dx}{x} - \frac{1-y^2}{x^2} R_{nl}(x) \right) dx \int_0^1 y \{R_{nl}(x_1) - R_{nl}(x_2)\} dy. \end{aligned} \quad (14)$$

Сравнение результатов расчета с экспериментальными значениями

В таблице 1 приведены свойства атомов исследованных металлов, конфигурации их электронных оболочек, а также параметры их кристаллических решеток

Таблица 1. Параметры решетки и электронные конфигурации металлов

Металл	Ячейка	Конфигурация	ra, пм	Z	a, пм	Пары ближайших соседей					
						a1, пм	m1	a2, пм	m2	a3, пм	m3
Au	ГЦК	[Xe]4f145d106s1	144	21,7	408	288	6	408	3	500	12
Pt	ГЦК	[Xe]4f145d96s1	139	22,45	392	277	6	392	3	480	12
α -W	ОЦК	[Xe]4f145d46s2	141	22,77	316	274	4	316	3	449	6
β -W	A15	[Xe]4f145d96s2	141	22,77	504	281	6	436	4	454	6
						251	1	281	1	308	4
Ta	ОЦК	[Xe]4f145d36s2	147	21	331	286	4	331	3	468	6
Lu	ГПУ	[Xe] 4f115d16s2	175	17,84	351	346	6	492	2	557	1
Ho	ГПУ	[Xe] 4f116s2	179	17,44	358	350	6	499	2	562	1
Dy	ГПУ	[Xe] 4f106s2	180	17,44	359	353	6	502	2	565	1
Gd	ГПУ	[Xe] 4f75d6s21	179	17,44	363	359	6	510	2	579	1
Ag	ГЦК	[Kr]4d105s1	144	14,66	409	289	6	409	3	500	12
Pd	ГЦК	[Kr]4d105s0	137	15,4	389	275	6	389	3	476	12
Mo	ОЦК	[Kr]4d55s1	140	15,22	315	273	4	315	3	445	6
Nb	ОЦК	[Kr]4d45s1	147	14,4	331	287	4	331	3	468	6
Cu	ГЦК	[Ar]3d104s1	128	10,1	362	256	6	361	3	442	12
α -Mn	A12	[Ar]3d54s2	137	10,25	889	277	8	451	12	460	8
Cr	ОЦК	[Ar]3d54s1	129	10	289	250	4	289	3	408	6
V	ОЦК	[Ar]3d34s2	135	9,72	302	262	4	302	3	428	6
Ti	ГПУ	[Ar]3d24s1	147	8,86	295	291	6	412	2	468	1
Al	ГЦК	[Ne]3s23p1	143	4,81	405	286	6	405	3	496	12

Наиболее детально спиновый эффект Холла исследован в платине [14]. Для платины радиус атома равен 139 пм, что для 6s оболочки соответствует $Z \approx 22,45$. Постоянная гранецентрированной решетки периодом $a = 392$ пм, на элементарную ячейку приходится 4 атома, причем каждый атом имеет 6 пар ближайших соседей на расстоянии 277 пм, далее 3 пары на расстоянии 392 пм и 12 пар на расстоянии 480 пм, $b_1 = 117$, $b_2 = 166$, $b_3 = 204$. При 80 К $RH = -2 \cdot 10^{-11}$ мЗ/(А·с), для s-электрона по формулам (11) и (13) получаем $RS = 3,48 \cdot 10^{-9}$ Ом·м, для p-электрона по формулам (11) и (14) получаем $RS = -5,12 \cdot 10^{-10}$ Ом·м.

В таблице 2 приведены теоретические, рассчитанные по формулам (11), (13) и (14), и экспериментальные значения спин-холловского сопротивления RS для различных металлов. Значения константы Холла R_H взяты из справочника [13]. Значения проводимости взяты из цитируемых работ, если они там не приведены – то из справочника [13].

В эксперименте обычно определяется спин-холловский угол $\theta_{SH} = \sigma RS$ [6, 15, 16]. Здесь σ , обычно обозначаемая как σ_{xx} , – проводимость металла в отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Для платины при 10 К $\sigma = 8,1 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\theta_{SH} = 0,021 \pm 0,005$ [17]. Соответственно, $RS = (2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Согласие с экспериментом в пределах погрешности получится, если принять, что 95% электронов проводимости являются коллективизированными s-электронами, а 5% – p-электронами.

Таблица 2. Экспериментальные значения констант спинового эффекта Холла R_s^e и рассчитанные значения по формуле (11) совместно с (13) для s-электронов R_s^s и (14) для p-электронов R_s^p

Металл	σ , 10^5 ($\text{Ом} \cdot \text{м}$) $^{-1}$	θ_{SH} , %	R_H , 10^{-11} $\text{м}^3/(\text{А} \cdot \text{с})$	R_{Se} , $10^{-9} \text{ Ом} \cdot \text{м}$	R_{Ss} , 10^{-9} $\text{Ом} \cdot \text{м}$	R_{Sp} , 10^{-9} $\text{Ом} \cdot \text{м}$
Au	200	$0,25 \pm 0,05$	-7,3	12 ± 3	7,1	-1,08
Pt	81	$2,1 \pm 0,5$	-2	$2,6 \pm 0,7$	3,48	-0,512
α -W	47,6	≈ 7	11,1	-14,7	-13,96	2,56
β -W	20,4	-35 ± 4	-162	740 ± 80	1660	-294
Ta	3	$-0,37 \pm 0,1$	9,75	-13 ± 4	-15,38	-2,15
Lu	12	$1,4 \pm 0,2$	-12	11 ± 2	9,17	-1,28
Ho	11	14 ± 2	-32	122 ± 17	25,6	-3,34
Dy	18	5 ± 1	-25	28 ± 6	18,0	-2,47
Gd	7	4 ± 1	-12	56 ± 14	6,98	-1,07
Ag	150	$0,7 \pm 0,1$	-8,98	$0,47 \pm 0,07$	-11,7	1,43
Pd	40	$0,64 \pm 0,1$	-8,45	$1,6 \pm 0,3$	-13,4	1,64
Mo	28	$-0,8 \pm 0,18$	18	$-2,8 \pm 0,7$	25,4	-4,41
Nb	11	$-0,87 \pm 0,2$	8,88	$-7,9 \pm 2$	10,1	-11,9
Cu	160	$0,32 \pm 0,03$	-5,36	$0,2 \pm 0,02$	8,32	-1,18
α -Mn	1,42	$-0,19 \pm 0,01$	8,44	$-13,3 \pm 1$	-11,1	1,85
V	55	$-1 \pm 0,1$	7,9	$-1,8 \pm 0,3$	-9,73	1,39
Cr	1,2	$-5,1 \pm 0,5$	36,3	-42 ± 4	-59	8,12
Ti	3,33	$-0,036 \pm 0,004$	1,0	$-1,2 \pm 0,1$	-1,0	0,134
Al	160	$0,02 \pm 0,01$	-3,3	$0,012 \pm 0,006$	-1,68	0,19

Золото является вторым представителем 6-го периода и благородным металлом. Спин-холловский угол для золота на порядок меньше, чем для платины [18]. Постоянная гранецентрированной кубической решетки $a = 407,8$ пм, на элементарную ячейку приходится 4 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 288 пм, далее 3 пары на расстоянии 408 пм и 12 пар на расстоянии 500 пм. Даже если принять, что все электроны проводимости золота являются коллективизированными s-электронами, расчетное значение отличается от экспериментального на 20%.

Тантал имеет объемноцентрированную кубическую решетку с постоянной $a = 331$ пм. На элементарную ячейку приходится 2 атома, 4 пары ближайших соседей на расстоянии 286 пм, далее 3 пары на расстоянии 331 пм и 6 пар на расстоянии 468 пм. Согласно с экспериментом [17] в пределах погрешности получится, если принять, что все электроны проводимости являются коллективизированными s-электронами.

Вольфрам в стабильной альфа-модификации имеет объемноцентрированную кубическую решетку с постоянной $a = 316$ пм. На элементарную ячейку приходится 2 атома, 4 пары ближайших соседей на расстоянии 274 пм, далее 3 пары на расстоянии 316 пм и 6 пар на расстоянии 449 пм. В эксперименте на пленке толщиной 15 нм получено значение $|\theta_{SH}| < 0,07$ [19], что соответствует $|RS| < 1,47 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Погрешность экспериментально измеренного спин-холловского угла в [19] не приведена, но расчетное значение согласуется с экспериментальным в пределах 5%, если принять, что все электроны проводимости являются коллективизированными s-электронами.

Вольфрам в метастабильной бета-модификации имеет решетку вида $A15$ для соединения AB_3 с постоянной $a = 503,6$ пм, на элементарную ячейку приходится 8 атомов. Для атома А (в центре и на углах) 6 пар ближайших соседей на расстоянии 281 пм, далее 4 пары на расстоянии 436 пм, 6 пар на расстоянии 454 пм, 3 пары на расстоянии 504 пм, 12 пар на расстоянии 577 пм. Для атома В (на грани) 1 пара ближайших соседей на расстоянии 251 пм, далее 1 пара на расстоянии 281 пм, 4 пары на расстоянии 308 пм, 2 пары на расстоянии 454 пм, 8 пар на расстоянии 471 пм. Расчет показывает, что атомы А и В вносят одинаковый вклад в спиновый эффект Холла. Согласно с экспериментом [20, 21] в пределах погрешности получится, если принять, что 60% электронов проводимости являются коллективизированными s-электронами, а 40% – p-электронами.

Для редкоземельных металлов отсутствуют достоверные экспериментальные данные по спин-холловскому углу. В работе [22] приведена величина $\xi_{SH} = T_{int}\theta_{SH}$, где T_{int} – коэффициент передачи спина. Для оценки примем его равным 1.

Для гадолиния постоянные гексагональной плотноупакованной решетки $a = 363,4$ пм, $c = 578,5$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 359 пм, далее 2 пары на расстоянии 510 пм и 1 пара на расстоянии 579 пм. Для диспрозия постоянные гексагональной плотноупакованной решетки $a = 359,3$ пм, $c = 565,4$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 353 пм, далее 2 пары на расстоянии 502 пм и 1 пара на расстоянии 565 пм. Для гольмия постоянные гексагональной плотноупакованной решетки $a = 357,7$ пм, $c = 561,6$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 350 пм, далее 2 пары на расстоянии 499 пм и 1 пара на расстоянии 562 пм. Для лютеция постоянные гексагональной плотноупакованной решетки $a = 351$ пм, $c = 556,7$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 346 пм, далее 2 пары на расстоянии 492 пм и 1 пара на расстоянии 557 пм.

Если принять, что все электроны проводимости являются коллективизированными s-электронами, получается для лютеция расчетное значение согласуется с экспериментальным в пределах погрешности. Для диспрозия расчетное значение составляет 65% от экспериментального, для гольмия 21%, для гадолиния всего 12%. При этом следует отметить, что из рассмотренных РЗМ только лютеций является парамагнетиком при всех температурах. При низких температурах диспрозий является антиферромагнетиком, гольмий и гадолиний – ферромагнетиками. При комнатной температуре эти металлы рассматриваются как парамагнетики. Можно, однако, предположить, что при комнатной температуре в них отсутствует только дальнейшее спиновое упорядочивание, но, в отличие от лютеция, остается ближний порядок. Формула (2) не учитывает взаимодействие электрона коллективизированного проводимости с локализованными электронами намагниченности и с создаваемыми ими магнитными полями. Поэтому соотношение (11) применимо только к парамагнетикам, таким как лютеций. В присутствии ближнего спинового упорядочивания помимо спин-холловского электрического поля вида (7) может присутствовать холловское электрическое поле,

обусловленное аномальным эффектом Холла [23]. Это явление, видимо, имеет место в диспрозии, гольмии и гадолинии.

При анализе элементов 5-го периода расчет по формулам (11) и (13) для s-электронов проводимости дает значения, не согласующиеся с экспериментальными. Особенно это актуально, видимо, для палладия, у которого 5s-электроны отсутствуют.

Для серебра постоянная гранецентрированной кубической решетки $a = 408,6$ пм, на элементарную ячейку приходится 4 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 289 пм, далее 3 пары на расстоянии 409 пм и 12 пар на расстоянии 500 пм. Хорошее согласие с экспериментом [24] получается, если принять, что 93% электронов проводимости являются коллективизированными p-электронами, а 7% – s-электронами.

Для молибдена постоянная объемноцентрированной кубической решетки $a = 315$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 4 пары ближайших соседей на расстоянии 273 пм, далее 3 пары на расстоянии 315 пм и 6 пар на расстоянии 445 пм. Хорошее согласие с экспериментом [17] получается, если принять, что 95% электронов проводимости являются коллективизированными p-электронами, а 5% – s-электронами.

Для палладия постоянная гранецентрированной кубической решетки $a = 389$ пм, на элементарную ячейку приходится 4 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 275 пм, далее 3 пары на расстоянии 389 пм и 12 пар на расстоянии 476 пм. Хорошее согласие с экспериментом [25] получается, если принять, что все электроны проводимости являются коллективизированными p-электронами.

Для ниобия постоянная объемноцентрированной кубической решетки $a = 331$ пм на элементарную ячейку приходится 2 атома, 4 пары ближайших соседей на расстоянии 287 пм, далее 3 пары на расстоянии 331 пм и 6 пар на расстоянии 468 пм. Хорошее согласие с экспериментом [17] получается, если принять, что 96% электронов проводимости являются коллективизированными p-электронами, а 4% – s-электронами.

Для меди постоянная гранецентрированной кубической решетки $a = 361,5$ пм, на элементарную ячейку приходится 4 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 256 пм, далее 3 пары на расстоянии 362 пм и 12 пар на расстоянии 442 пм. Хорошее согласие с экспериментом [26] получается, если принять, что 90% электронов

проводимости являются коллективизированными р-электронами, а 10% – s-электронами.

Для титана постоянные гексагональной плотноупакованной решетки $a = 295$ пм, $c = 469,7$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 291 пм, далее 2 пары на расстоянии 412 пм и 1 пара на расстоянии 468 пм. Марганец в альфа модификации имеет структуру $A12$, постоянная кубической решетки $a = 889$ пм, на элементарную ячейку приходится 58 атомов, 8 пар ближайших соседей на расстоянии 277 пм, далее 12 пар на расстоянии 451 пм и 8 пар на расстоянии 460 пм. Даже, если принять, что все электроны проводимости являются коллективизированными s-электронами, расчетное значение спин-холловского сопротивления для титана и марганца составляет 85% от экспериментального [26].

Для ванадия постоянная кубической объемноцентрированной решетки $a = 302,4$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 4 пары ближайших соседей на расстоянии 262 пм, далее 3 пары на расстоянии 302,4 пм и 6 пар на расстоянии 427,7 пм. Для хрома постоянная кубической объемноцентрированной решетки $a = 288,5$ пм, на элементарную ячейку приходится 2 атома, 4 пары ближайших соседей на расстоянии 249,8 пм, далее 3 пары на расстоянии 288,5 пм и 6 пар на расстоянии 408 пм. Для хрома и ванадия хорошее согласие с экспериментом [26] получается, если принять, что 80% электронов проводимости являются коллективизированными s-электронами, а 20% – р-электронами.

Для алюминия постоянная гранецентрированной кубической решетки $a = 405$ пм, на элементарную ячейку приходится 4 атома, 6 пар ближайших соседей на расстоянии 286 пм, далее 3 пары на расстоянии 405 пм и 12 пар на расстоянии 496 пм. Согласие с экспериментом [27] получается, если принять, что 90% электронов проводимости являются коллективизированными р-электронами, а 10% – s-электронами.

У алюминия нет d- и f-электронов на внутренних оболочках. Эти электроны обладают хорошей экранирующей способностью, поэтому для переходных и редкоземельных металлов использование для электронов проводимости водородоподобной орбитали (12) с соответствующим эффективным зарядом является оправданным приближением. К алюминию такое приближение, видимо, неприменимо. Кроме того, из всех рассмотренных металлов, только у алюминия есть заполненная р-оболочка. В результате вклад в СХЭ от s- и р-электронов почти компенсирует друг друга, и маленькое

экспериментальное значение постоянной спинового эффекта Холла RS получается как разность двух относительно больших величин.

Сравнительный анализ данных, приведенных в таблицах 1 и 2, показывает, что для элементов четных периодов (6-го и 4-го) знак измеренного спин-холловского сопротивления всегда совпадает со знаком рассчитанного для s -электрона, а для элементов нечетных периодов (5-го и 3-го) – со знаком рассчитанного для p -электрона. За исключением меди, в четных периодах спиновый эффект Холла, как минимум на 80%, обеспечен s -электронами, а в нечетных периодах всегда p -электронами. Для меди экспериментальное значение постоянной спинового эффекта Холла очень мало, и как в случае с алюминием, получается как разность двух относительно больших величин.

Выводы

Анализ транспортных явлений в системах спинтроники требует дополнительных предположений о системе. Такими предположениями являются представление волновой функции коллективизированного электрона проводимости в виде функции Ванье и приближение ближайших соседей в гамильтониане (2), а также модель идеального ферми-газа для электронов проводимости. Применимость этих моделей для конкретной задачи следует обосновывать экспериментально. Рассчитанные в рамках этих моделей коэффициенты спинового эффекта Холла согласуются с измеренными.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование работы:

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-22-20035 (<https://rscf.ru/project/22-22-20035/>) и за счет средств бюджета Волгоградской области.

Литература

1. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пяток А.П., Фетисов Ю.К. Стрейнтроника – новое направление микро- и нанoeлектроники и науки о материалах. УФН. 2018. Т. 188. № 12. С. 1288 – 1330. DOI: 10.3367/UFNr.2018.01.038279.
2. Zhang S. Spin torques due to large Rashba fields / In book “Spin Current”, Edited by S. Maekawa, S.O. Valenzuela, E. Saitoh, T. Kimura. Oxford. University Press. 2012. P. 424 – 431.

3. Игнатъев В.К., Лебедев Н.Г., Станкевич Д.А. Эффект управления спиновой поляризацией электронов проводимости через деформацию ферромагнетика. Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 23. С. 30 – 33. DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53949.19363.
4. Игнатъев В.К., Лебедев Н.Г., Станкевич Д.А. Модель взаимодействия Брейта коллективизированных и локализованных электронов в деформированном ферромагнетике. Материалы международной научно-практической конференции Материаловедение 2022 (ICMSSTE 2022). Симферополь: Изд. дом КФУ. 2022. С. 438 – 447.
5. Игнатъев В.К., Перченко С.В., Станкевич Д.А. Спиновый эффект Холла в поликристаллических образцах немагнитных металлов пятого и шестого периодов. Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. №. 6. С. 25 – 27. DOI: 10.21883/PJTF.2023.06.54812.19437.
6. Hoffmann A. Spin hall effects in metals. IEEE Transactions on Magnetics. 2013. V. 49. № 10. P. 5172 – 5193. DOI: 10.1109/TMAG.2013.2262947.
7. Saitoh E., Ueda M., Miyajima H., Tatara G. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect. Applied Physics Letters. 2006. V. 88. P. 182509. DOI: 10.1063/1.2199473.
8. Xiao Y., Wang H., Fullerton E.E. Crystalline Orientation–Dependent Spin Hall Effect in Epitaxial Platinum. Frontiers in Physics. 2022. V. 9. P. 791736. DOI: 10.3389/fphy.2021.791736.
9. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. М.: Физматлит. 1989. 388 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит. 1974. 752 с.
11. Маделунг О. Теория твердого тела. М. Наука. 1980. 416 с.
12. Квасников И.А. Теория равновесных систем: Статистическая физика. М.: Едиториал УРСС. 2002. 240 с.
13. Cardarelli F. Materials Handbook. Springer International Publishing AG. Switzerland. 2018.
14. Sinova J., Valenzuela S.O., Wunderlich J., Back C.H., Jungwirth T. Spin Hall effects. Reviews of Modern Physics. 2015. V. 87. P. 1213. DOI: 10.1103/RevModPhys.87.1213.
15. Dyakonov M.I. and Khaetskii A.V., Spin Hall effect in Spin Physics in Semiconductors, ser. in Solid-State Sciences. Ed. New York: Springer. 2008. V. 157. P. 211 – 243.
16. Dyakonov M.I. Magnetoresistance due to edge spin accumulation. Physical Review Letters. 2007. V. 99. № 12. P. 126601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.126601.
17. Morota M., Niimi Y., Ohnishi K., Wei D.H., Tanaka T., Kontani H., Kimura T. and Otani Y., Indication of intrinsic spin Hall effect in 4d and 5d transition metals. Physical Review B. 2011. № 83. P. 174405. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.174405.
18. Vlaminck V., Pearson J.E., Bader S.D., and Hoffmann A. Dependence of spin pumping spin Hall effect measurements on layer thickness and stacking order. Physical Review B. 2013. V. 88. №. 6. P. 064414. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.064414.
19. Pai C.-F., Liu L., Tseng H.W., Ralph D.C., Buhrman R.A. Spin transfer torque devices utilizing the giant spin Hall effect of tungsten. Applied Physics Letters. 2012. V. 101. №. 12. P. 122404. DOI: 10.1063/1.4753947.
20. Hao Q., Chen W., Xiao G. Beta (β) tungsten thin films: Structure, electron transport, and giant spin Hall effect. Applied Physics Letters. 2015. V. 106. № 18. P. 182403 DOI: 10.1063/1.4919867.
21. Hao Q., Xiao G. Giant Spin Hall Effect and Switching Induced by Spin-Transfer Torque in a W/Co₄₀Fe₄₀B₂₀/MgO Structure with Perpendicular Magnetic Anisotropy. Physical Review Applied. 2015. V. 3. P. 034009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.034009.
22. Reynolds N., Jadaun P., Heron J.T., Jermain C.L., Gibbons J., Collette R., Buhrman R.A. Schlom D.G., and Ralph D.C. Spin-Hall Torques Generated by Rare-Earth (Lanthanide) Thin Films. Physical Review B. 2017. V. 95. P. 064412. DOI:10.1103/PhysRevB.95.064412.

23. Nagaosa N., Sinova J., Onoda S., MacDonald A. H., Ong N. P. Anomalous Hall effect. *Reviews of Modern Physics*. 2010. V. 82. №. 2. P. 1539 – 1592. DOI: 10.1103/RevModPhys.82.1539.
24. Wang H.L., Du C.H., Pu Y., Adur R., Hammel P.C., and Yang F.Y. Scaling of Spin Hall Angle in 3d, 4d, and 5d Metals from Y3Fe5O12. *Metal Spin Pumping. Physical Review Letters*. 2014. V. 112. P. 197201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.197201.
25. Mosendz O., Vlaminck V., Pearson J.E., Fradin F.Y., Bauer G.E.W., Bader S.D., Hoffmann A. Detection and quantification of inverse spin Hall effect from spin pumping in permalloy/normal metal bilayers. *Physical Review B*. 2010. V. 82. №. 21. P. 214403. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.214403.
26. Du C., Wang H., Yang F., Hammel C. Systematic variation of spin-orbit coupling with d-orbital filling: Large inverse spin hall effect in 3d transition metals. *Physical Review B*. 2014. V. 90. P. 140407. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.140407.
27. Valenzuela, S., Tinkham, M. Direct electronic measurement of the spin Hall effect. *Nature*. 2006. V. 442. P. 176 – 179. DOI: 10.1038/nature04937.

ВЛИЯНИЕ ИЗВЕСТНЯКОВОГО МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТНОГО БЕТОНА

В.В. Белов¹, П.В. Куляев², Т.Р. Баркая³

¹Заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет»,

д.т.н., проф., г. Тверь,

e-mail: vladim-bel@yandex.ru

²Доцент кафедры конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», к.т.н., г. Тверь,

e-mail: p.kuliaev@yandex.ru

³Заведующий кафедрой конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», к.т.н., доц., г. Тверь,

e-mail: btrs@list.ru

Аннотация. Предполагается, что зависимость от скорости деформации механического поведения карбонатного бетона вызвана двумя различными физическими механизмами. Первая – это зависимость процесса разрушения от скорости образования трещин, а вторая – вязкоупругая деформация неповрежденной (не разрушенной) цементной пасты. При анализе различных аспектов механизма разрушения следует учитывать поведение трещиноватости для простых и карбонатных бетонов с учетом влияния скорости деформации. Для полной картины разрыва этих бетонов механизм разрушения также должен быть включен в анализ с различных аспектов в отношении морфологии сечений образцов и проявления признаков роста трещин.

Ключевые слова: карбонатный бетон, деформация, воздействие, мгновенные и длительные нагрузки.

Введение

Получение эффективных мелкозернистых карбонатных бетонов (МЗКБ) с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами связано с необходимостью изучения механических свойств этих бетонов на разных уровнях воздействия [1,2]. В МЗКБ присутствует так называемая матрица, состоящая из цементного раствора и различных добавок и жесткого скелета из заполнителя. Снижение уровня деформаций МЗКБ сводится к реализации следующих процессов [3]: выравнивание гидратации за счет более равномерного распределения частиц цемента в объеме МЗКБ; физическое вытеснение воды из воздушных и капиллярных микропор, и частичный перевод ее в гелевую область.

Правильное дозирование, степень дисперсности и технология введения добавок ведут к снижению деформаций МЗКБ, делая их более прочными и стойкими к агрессивным средам [4].

В работах [5,6,7] представлены современные исследования МЗКБ с минеральными добавками и влияние разнообразных факторов на его физико-механические свойства. Деформативность при ползучести является не менее важным параметром, определяющим эксплуатационные характеристики МЗКБ [8]. На них влияют такие факторы, как водотвердое отношение, размер заполнителя, тонкость помола вяжущего, влажность, возраст бетона к моменту приложения нагрузки и сама величина нагрузки [9,10,11].

Влияние таких параметров, как структура, состав бетона, процентное содержание пластифицирующих и минеральных добавок освещено в работах, где также отмечается влияние известнякового тонкодисперсного наполнителя на реологические и технологические свойства бетона [12,13,14].

Методика оценки долговечности бетонов на композиционном вяжущем рассмотрена в работе [15].

Таким образом, анализ опубликованных работ, как приведенных выше, так и других по данной теме, показывает, что при разработке технологии МЗКБ особое внимание уделяется повышению прочности, морозостойкости, стойкости к циклическим нагрузкам и истиранию (например, при получении дорожных конструкций), что не всегда возможно реализовать при существующих методах проектирования композиций МЗКБ и технологиях производства. Особенно это касается задачи повышения трещиностойкости этих бетонов. Поэтому необходимо совершенствовать научные методы и способы повышения эксплуатационно-технологических свойств МЗКБ, прежде всего их трещиностойкости и долговечности.

Методы исследований

В процессе нагружения в бетонах при ударных и длительных нагрузках, как и при длительных статических нагрузках, скорость деформации изменяется для различных стадий, а именно, возникновения трещин, распространения трещин и после разрушения. В общем это зависит от динамических свойств бетона, времени воздействия и ряда других факторов.

В таблице 1 приведены составы смеси для обычного мелкозернистого и карбонатных бетонов. Карбонатный наполнитель был измельчен до удельной поверхности 350 м²/кг. В процессе испытаний на образцах - балках размером 10х10х40 см из обычного и карбонатного бетона оценивали деформации для различной нагрузки.

Следующее устройство (рис. 1) использовали для мгновенных и длительных испытаний. Гидравлический пресс использовали в качестве испытательной установки для оценки уровня мгновенных и устойчивых деформаций. Ступенчатая предварительная нагрузка для мгновенных и длительных испытаний составляла 500 Н. Электрические датчики измеряли начало трещины. Электроизмеритель наклеен на участки контрольных деформаций в нижней части испытательных балок.

Таблица 1. Составы и свойства обычного (производственного) и опытного бетонов

Составы бетона и свойства	Составы бетона		
	Производственный состав мелкозернистого бетона	МЗКБ № 1	МЗКБ № 2
	Состав, кг/м ³		
Цемент	650	336	472
Песок	1460		
Заполнитель из отсева дробления известняка	-	1528	1528
Вода	286	333	295
Молотый известняк	-	336	200
СП-1 (сухой)	-	2,52	5,04



Рис. 1. Испытательное устройство с образцом и электрическим измерителем для определения мгновенных и длительных напряжений

В эксперименте под ударной нагрузкой применяли чуть более длинные образцы-балки из железобетона обычного и карбонатного состава. Арматура состояла из основных стержней класса А300, продольных стержней диаметром 12 мм, поперечных диаметром 8 мм.

Для оценки эффекта деформации при ударе использовали специальное устройство для сброса (рис. 2). Ударный испытательный стенд представлял собой наконечник-груз весом 100 Н, качающийся удар со средней скоростью 0,2 секунды, а измерительный мостик был тем же устройством, которое использовалось для мгновенных и устойчивых деформаций. Рычаг вместе с грузом-наконечником фиксировался защелкой с застежкой, которая при нажатии отпускала рычаг и справлялась с ударной нагрузкой. Высота подъема рычага соответствовала чувствительности электрических датчиков для фиксации момента трещины, дальнейшее развитие которой контролировалось с помощью фото- и видеофиксации. Электрические тензометры были подключены к тензоэлектрическому измерительному прибору с гальванометром постоянного тока, подключенным к его сети в параллельной цепи.

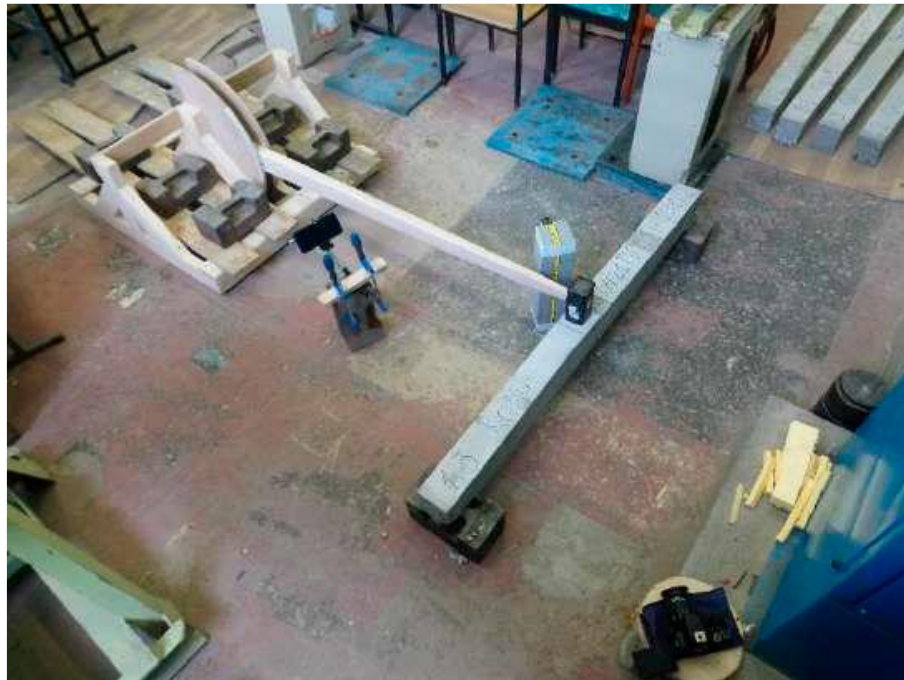


Рис. 2. Испытательное устройство для измерения ударных напряжений

Результаты и их обсуждение

Ниже приводится таблица 2 с полученными результатами испытаний.

Таблица 2. Трещинообразующие деформации для обычного и карбонатного бетона (МЗКБ) под нагрузкой

Приложение нагрузки		Трещинообразующие деформации, 10-3		
Вид нагрузки	Время нагружения	Обычный бетон	МЗКБ №1	МЗКБ №2
при ударной нагрузке	20 мкс	2,1	2,6	2,4
при кратковременной нагрузке	1 час	2,9	5,2	3,0
при длительной нагрузке	7 суток	3,2	5,6	3,3

Данная таблица хорошо характеризует характеристики разрушения карбонатного бетона (в балках) по сравнению с обычным бетоном по периодам приложения нагрузки. Некоторые деформации ползучести включены в полную меру деформаций, образующих трещины, от длительной нагрузки, как видно из таблицы.

Уровень трещинообразующих деформаций зависит от длительности приложения и интенсивности нагрузки. Для карбонатного бетона этот уровень несколько выше, чем для простого бетона, как видно из таблиц, и чем выше интенсивность и продолжительность нагрузки, чем медленнее растут значения трещинообразующих деформаций для обычного бетона, особенно в случае кратковременной нагрузки с одинаковым шагом нагрузки, чем для карбонатного бетона, значения деформаций растрескивания которого при увеличении продолжительности нагрузки увеличиваются незначительно, и затем к ним также добавляются пластические деформации ползучести. Карбонатный тонкоизмельченный наполнитель создает пластичные зоны, демпфирующие ход трещинообразующих деформаций; в верхней части канала трещины карбонатных бетонов создает большую площадь накопления упругой деформации, чем в обычных бетонах за счет того, что добавка с карбонатным наполнителем и

суперпластификатором охватывает микро- и мезозоны канала трещины в бетоне.

Изменение величины трещинообразующей деформации влияет и на картину трещины. Для обычного бетона это раскол с большой основной трещиной, а для карбонатного – формирование кластера с микротрещинами.

На заключительном этапе образцы нагружались до разрушения с трещиной, развивающейся перпендикулярно продольной оси образца (оба конца балки опирались на шарниры). На стадии развития трещин не было разрушений по наклонным участкам, в отличие от обычного бетона, который показал известную картину разрушения. На рис. 3 показан процесс разрушения образца карбонатного бетона.

На рис. 4 показано разрушения образца карбонатного бетона состава №2 (МЗКБ №2). В отличие от обычного бетона, который разрушается хрупко с минимальными значениями трещинообразующих деформаций, образцы на карбонатном бетоне разрушаются постепенно, имея большую площадь пластичности в верхней части основной трещины, которая ограничивает изменения трещинообразующих деформаций. Для обычного бетона эти участки являются менее пластичными, что снижает значения трещинообразующих деформаций.

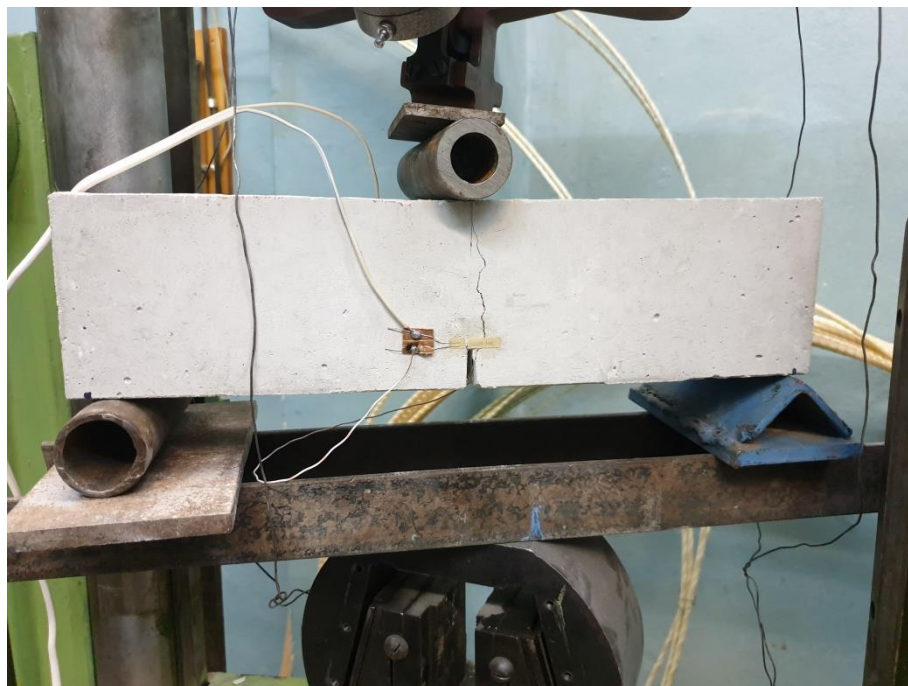


Рис. 3. Процесс разрушения образца карбонатного бетона



Рис. 4. Разрушение контрольного образца карбонатного бетона и его половина после разрушения с шероховатой развитой поверхностью

На половине образца после испытания (рис. 4, справа) проявляются узловые включения частиц наполнителя в мягкой матрице карбонатного микро-наполнителя. Эта шероховатая развитая поверхность является результатом вязкопластичных внутренних мезо- и микросмещений, сопровождающих процесс разрушения. Все они задерживают образование трещин в карбонатных бетонах. Поверхности разрушения в обычном бетоне являются более гладкими и представляющими меньшее сопротивление процессу развития трещин, чем в карбонатных бетонах.

Выводы

Карбонатный наполнитель пластифицирует цементную матрицу и окружающие агрегатные зоны и укрепляет контактные зоны между цементным камнем и заполнителем, способствует образованию микропластичных зон, поглощая удар и устойчивую энергию, тем самым увеличивая полные трещинообразующие деформации, делая карбонатный бетон более стойким к ударным нагрузкам.

Установлено, что введение измельченного известняка в смесь примерно взамен 50 % цемента способствует снижению локальных факторов напряжения, которые влияют на поведение бетона при разрушении. Между наполнителем и связующим сформирована более однородная и прочная композитная структура. Это повышает трещиностойкость карбонатного бетона и его динамическую прочность, что приводит к повышению эффективности и улучшению физико-механических свойств карбонатного бетона. За счет изменяющейся объемной пластической деформации матрицы, объемное деформационное сглаживание композитной

микроструктуры улучшает механические характеристики карбонатного бетона, особенно в долгосрочной перспективе, без значительных потерь технологических свойств на начальном этапе.

Более высокая устойчивость карбонатного бетона к трещинообразованию во многом обусловлена лучшей упаковкой частиц внутри бетонной матрицы и уменьшением пористости, что вызывает перенос микротрещин из воздушных и капиллярных областей в микрзоны и распад мезокрецин на внутренние микроструктурные ядра, лишение композитной структуры микропластических энергозатратных областей, что в итоге делает карбонатный бетон менее хрупким материалом, чем обычный бетон.

Литература

1. Белов В.В. Новые принципы определения состава высококачественного бетона / В.В. Белов, М.А. Смирнов // Вестник Тверского государственного технического университета. - Вып. 13 / Тверской гос. техн. ун-т. - Тверь, 2008. - С. 341-346.
2. Низина Т.А. Мелкозернистые дисперсно-армированные бетоны на основе комплексных модифицирующих добавок / Т.А. Низина, А.Н. Пономарев, А.С. Балыков//Строительные материалы, 2016. - С. 68-72.
3. Бердов Г.И., Ильина Л.В., Зырянова В.Н., Никоненко Н.И., Мельников А.В. Повышение свойств композиционных строительных материалов введением минеральных микронаполнителей// Стройпрофиль: Строительные технологии и бетоны №2, 2012. – С. 26-30.
4. Плугин А.А.. Применение карбонатных добавок в цементных составах для гидроизоляционных и реставрационных работ зданий и сооружений / А.А. Плугин, Т.А. Костюк, М.Г. Салия Д.А. Бондаренко // Сборник научных трудов института строительства и архитектуры МГСУ, 2012.- С. 224- 227.
5. G. De Schutter. Effect of limestone filler as mineral addition in self compacting concrete/ Belgium Magnel laboratory of concrete research/36 Conference on Our World in concrete & Structures, Singapore, 14-16/08/2011.
6. Коротких Д.Н. Определяющие соотношения показателей сопротивления разрушению цементных бетонов и параметров их структуры /Чернышов Е.М., Коротких Д.Н.// ВоронежГАСУ, Строительство и реконструкция, 2015.- С. 167-174.
7. Максимова И.Н. Комплексная оценка параметров качества структуры и механики разрушения цементного камня/ И.Н. Максимова, В.Т. Ерофеев, Н.И. Макридин, Ю.В. Полубарова // Известия высших учебных заведений. Строительство. Новосибирск: Новосибирский ГАСУ (Сибстрин). 2015. – С.14-22.
8. Белов В.В. Прочностные и деформативные свойства бетонов с карбонатными микронаполнителями/ В.В. Белов, С.Л. Субботин, П.В. Куляев// Строительные материалы, № 3, 2015.- С. 25-28.
9. Балыков А.С. Разработка составов высокопрочных мелкозернистых бетонов на природном и техногенном заполнителях и критериев оценки их эффективности /А.С. Балыков, Т.А Низина, Л.В. Макарова //Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Высокопрочные цементные бетоны: технологии, конструкции, экономика (ВПБ-2016), 2016.- С. 19.
10. R. Chaid, R. Jauberthiel et A. Boukhaled.Effet de l'ajoutcalcairesur la durabilite des betons/Lebanese Science Journal, Vol. 11, No. 1, 2010.

11. Pieter Desnerck, Geert De Schutter, Luc Taerwe. Stress-strain behavior of self-compacting concretes containing limestone fillers// Ernst & Sohn, Structural concrete 13, N2, Berlin, 2012.
12. Хозин В.Г., Сибгатуллин И.Р., Хохряков О.В., Красиникова Н.М. Производство ЦНВ из техногенных отходов – эффективный путь решения экологических и сырьевых проблем // КазаньГАСУ, Строительные материалы и изделия, 2012.- С. 190-192.
13. Лесовик В.С. Управление структурообразованием строительных композитов/ В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова// Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия. // Омск. 2011.- С. 74
14. Лесовик В.С. Использование композиционных вяжущих для повышения долговечности бетонной брусчатки/ В. С. Лесовик, М. С. Агеева, Ю. В. Денисова, А. В. Иванов// Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. № 4, 2011.- С. 52-54.
15. Ерофеев В.Т. Методика прогноза механических параметров бетонов методом численного моделирования / В. Т. Ерофеев, П. С. Ерофеев, А. И. Меркулов, Е. А. Митина, И. Н. Максимова, Д. А Меркулов. //Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред: материалы XXI международного симпозиума имени А. Г. Горшкова. Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). Москва, 2015. – С. 29-31.

СЕКЦИЯ 9
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЛИТЕЙНОГО
ПРОИЗВОДСТВА, СТАЛИ, СПЛАВЫ

УДК:621.742.22

ЛИНЕЙНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ В СОВРЕМЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЛИТЬЯ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И
АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ

Свинороев Ю.А.¹, Дядичев В.В.², Гутько Ю.И.¹, Менюк С.Г.²

¹Луганский государственный университет имени Владимира Даля, г. Луганск

²ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского»,
г. Симферополь

FOUNDRY BINDERS IN MODERN TECHNOLOGICAL CASTING
PROCESSES: TECHNOLOGICAL SAFETY AND ALTERNATIVE
SOLUTIONS

Svinoroev Yu.A.¹, Dyadichev V.V.², Gutko Yu.I.¹, Menyuk S.G.²

¹Lugansk State University named after Vladimir Dal, Lugansk

²V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol

Аннотация. Определили значимость стержневых технологий в технологической цепочке производства литья.

Установили, что удельный вес Cold-Box Amin процесса, в производстве литейных стержней, составляет примерно 85-87%, а в некоторых отраслях доходит до 96% (производство автомобильных двигателей), что объясняется сочетанием технологичности и прочностных характеристик, получаемых стержней. При этом компоненты применяемые в данной технологии являются дорогостоящими (259000 – 370000 руб./т), чрезвычайно токсичными и канцерогенными (1-й и 2-й классы опасности).

Формализовали основные черты современного уровня требований к технологическим процессам литья использующим связующие материалы.

Установили, что сложность проблемы состоит в том, что крупные литейные предприятия с массовым и крупносерийным производством, оснащены современным импортным оборудованием европейских производителей, которое спроектировано под процессы структурообразования на упомянутых выше фенольных связующих.

Показали, что наиболее эффективными способами повышения связующей способности являются методы предварительной обработки ЛСТ поверхностно активными материалами неионогенного типа и мехаханообработка ЛСТ на дезинтеграторных установках. В обоих случаях получали четко проявляющийся, устойчивый и повторяющийся

результат вне зависимости от вида (марки) и производителя лигносульфоната.

Ключевые слова: литейные связующие, процессы литья, технологическая безопасность, отечественная ресурсная база, технические лигносульфонаты, связующая способность.

The importance of core technologies in the technological chain of casting production was determined.

It was found that the specific weight of the Cold-Box Amin process in the production of casting rods is approximately 85-87%, and in some industries it reaches 96% (production of automobile engines), which is explained by the combination of manufacturability and strength characteristics of the rods obtained. At the same time, the components used in this technology are expensive (259,000 – 370000 rubles / ton), extremely toxic and carcinogenic (1st and 2nd hazard classes).

The main features of the modern level of requirements for technological casting processes using binding materials have been formalized.

It was established that the complexity of the problem lies in the fact that large foundries with mass and large-scale production are equipped with modern imported equipment from European manufacturers, which is designed for the processes of structure formation on the above-mentioned phenolic binders.

It has been shown that the most effective ways to increase the binding capacity are methods of pretreatment of LST with surface active materials of nonionic type and mechanical processing of LST on disintegrator installations. In both cases, a clearly manifested, stable and repetitive result was obtained, regardless of the type (brand) and manufacturer of lignosulfonate.

Keywords: foundry binders, casting processes, technological safety, domestic resource base, technical lignosulfonates, binding capacity.

Введение

В последние годы все чаще ведутся дискуссии о необходимости внедрения технологий обеспечивающих экологическую безопасность, ресурсоэффективность и импортнезависимость технологических процессов [1, 2, 3], особенно остро этот вопрос встал в последнее время в силу сложившихся политико-экономических обстоятельств.

Эти проблемы проявляют себя в машиностроении и металлургии, по – этому, актуальны для реализации подходы, или комплексы технических решений, которые бы позволяли снижать расходы использования ресурсов в максимальной степени [2, 3], а предпочтение отдается техническим решениям, в основе которых лежат отечественная ресурсная база. В этой связи необходимо проанализировать арсенал имеющихся возможностей в этом направлении.

Одной из существенных статей в себестоимости литья, занимают связующие материалы. Этот показатель может колебаться в широких пределах, от 20 до 70%, а в некоторых случаях, когда отливка из цветного тугоплавкого сплава и имеет сложную конфигурацию, а значит изготавливается преимущественно в литейных стержнях, то он может доходить до 80% от общей себестоимости отливки [2,4]. Поэтому, поиск путей снижения этой составляющей стоимости литья весьма актуален и существенен, а решение, реализующее эту задачу, будет формой ресурсосберегающей технологии. Концептуально оно может быть достигнуто за счет повышения уровня технологических свойств связующих материалов, в частности их связующей способности.

Второй проблемной составляющей этого вопроса, является природа используемого материала. В настоящее время в технологических процессах производства литья, на крупных предприятиях с массовым типом производства, доминируют смоляные связующие на фенольной основе. Такое состояние приводит к комплексу проблем для отечественных производителей отливок, а именно: высокая стоимость связующих, непосредственно их токсичность и токсичность выбросов от их применения на этапах технологического процесса, но главной угрозой является то что исходным сырьем для производства фенольных смол являются материалы импортируемые из стран европейского союза, а остановка импорта, в сложившихся условиях, может привести к непредсказуемым последствиям для предприятия.

Целью работы является комплексный анализ сложившейся ситуации и поиск альтернативных решений для обеспечения технологической безопасности отечественных литейных производств и различных машиностроительных предприятий с литейным производством.

Основная часть

Под технологической безопасностью понимается – обеспечение устойчивости высоких технологий, или просто рабочих технологий, при осложнениях, возникающих в связи с неблагоприятными тенденциями или конкретными событиями в государстве. Зависимость производства отливок от импорта, в части связующих материалов составляет предмет технологической угрозы для

литейного производства, а значит для машиностроения в целом, что является актуальной проблемой на данный момент[5].

Анализ состояния. Изучение практического применения литейных связующих в современных технологических процессах литья показало, что в технологиях производства отливок доминируют смоляные связующие. Для литейных форм Альфа-сет процесс (двухкомпонентное связующее на основе водорастворимой щелочной фенолоформальдегидной смолы резольного типа и сложноэфирного отвердителя) постепенно вытесняет ПГС- процесс(песчано-глинистые смеси), а для стержней Cold-Vox Amin процесс (Фенол-Уретан Cold-Vox – название связующих трехкомпонентных систем, состоящих из фенолоформальдегидной смолы, изоцианатного активатора и катализатора в газообразном состоянии на основе третичных аминов). Значимость стержневых технологий такова, что в профессиональной среде их название ассоциируется с технологией производства самой отливки, что объясняется значимостью этого процесса во всей сложной технологической цепочке производства литья. Удельный вес Cold-Vox Amin процесса, в производстве литейных стержней, составляет примерно 85-87%, а в некоторых отраслях доходит до 96% (производство автомобильных двигателей), что объясняется сочетанием технологичности и прочностных характеристик, получаемых стержней. При этом компоненты применяемые в данной технологии являются дорогостоящими (259000–370000 руб./т), чрезвычайно токсичными и канцерогенными (1-й и 2-й классы опасности). Экологическая и санитарно-гигиеническая безопасность обеспечивается технологическим оборудованием, производимым в странах ЕС, преимущественно в Германии, и жестким регламентом к соблюдению всех норм технологического процесса[2,3,6].

Данные связующие производятся на совместном российско-германском предприятии «Уралхимпласт – Хюттенес Альбертус» (г. Нижний Тагил), однако сырьем для их производства (на 100% продукции) являются материалы, поставляемые из Германии и стран ЕС [3].

На основании анализа специализированной информации (монографии, научные статьи, патенты, информация на сайтах профильных предприятий и организаций) [1,2,4,7]. произведена каталогизация существующих технологий изготовления литейных форм и стержней. Определен современный уровень требований к

технологиям данного профиля, состоящий в том, что литейные связующие на основе фенольных смол имеют универсальную технологичность, при высоких прочностных показателях, что обеспечивает высокое качество форм и стержней, а следовательно высокое качество производимых отливок [2, 6].

Важным, во многом определяющим, проблемным моментом является необходимость достижения современного уровня свойств, предлагаемыми к использованию связующими материалами на основе отечественной ресурсной базы. Как правило, в доводке этих показателей, до уровня соответствия современным требованиям, состоит предмет научных исследований в данной области знаний. Общая характеристика, отражающая современный уровень свойств, приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика современного уровня свойств литейных связующих материалов используемых для массового производства отливок в разнообразных технологических процессах литейного производства

№	Показатель	Содержание
1.	Производительность	Применяемый связующий материал должен обеспечивать высокую производительность процесса производства, что дает возможность полной автоматизации технологического процесса.
2.	Рабочие свойства литейных смесей (стержневых, формовочных)	Предполагается: <ul style="list-style-type: none"> - достаточная живучесть, для существующего на предприятии технологического оборудования, - низкая прилипаемость к оснастке при протяжке модели, обеспечивающая точный отпечаток без разнообразных дефектов, - высокая скорость отверждения после формообразования, удовлетворяющая технологическому ритму производства, - высокая манипуляторная прочность стержней, - низкая газотворность, - высокая зазопроницаемость, - возможность длительного хранения изготовленных стержней (в отдельных случаях), - обеспечение чистоты поверхности отливок после заливки и выбивки (отсутствие пригара), - облегченная выбиваемость, - высокая регенерируемость смесей.

3.	Точность	Обеспечение размерной и геометрической точности отпечатка модели, его сохранение в процессе отверждения, технологического ожидания процесса заливки, а также обеспечение, на этой основе получение годного литья, предполагающего минимальную механическую обработку в дальнейшем. В идеале, без дальнейшей механической обработки.
4.	Экологическая безопасность	Отсутствие токсичных и канцерогенных выбросов на этапах технологического процесса и в процессе термодеструкции связующего при заливке расплавленного металла в литейную форму.
5.	Обеспечение санитарно-гигиенических условий	Отсутствие резких запахов, и иных факторов воздействия на производственный персонал на рабочих местах литейного цеха, способных вызывать и генерировать с течением времени различные профессиональные заболевания, связанные с выполнением функциональных обязанностей сотрудника.
6.	Технологические	Отсутствие возникновения дефектов на поверхности оснастки, в процессе применения сой или иной литейной смеси на определенном типе связующего.
7.	Экономические	Низкая стоимость материалов и расходов на их хранения и условия применения. Низкие энергозатраты при использовании.
8.	Импортонезависимость	Для отечественных предприятий: минимальное использование импортных составляющих технологического процесса производства отливки, в идеале, полный отказ от импортных компонентов, переход на отечественную ресурсную базу.

Анализ оценки возможностей отечественной ресурсной базы для создания современных литейных связующих материалов и разработка на их основе технических решений по модернизации литейного производства направленной на повышение его технологической и экологической безопасности [7], а также обеспечение ресурсоэффективности, показывает перспективность связующих производимых на отечественной ресурсной базе [1,4].

Перспективными отечественными литейными связующими материалами способными конкурировать, при соответствующей

доводке технологических и прочностных свойств могли бы стать, из органических материалов – технические лигносульфонаты или иные лигнинсодержащие продукты [8,9]; из не органических – жидкое стекло, при условии применения разупрочняющих добавок, и разнообразные фосфатные связки (АФС, АХФС, АБФС и т.п.).

Эффективные технические решения в этой области, могут быть найдены на основе комбинированного использования перечисленных отечественных материалов с разнообразными масляными связующими и смолами, так же отечественного производства.

Сложность проблемы состоит в том, что крупные литейные предприятия с массовым и крупносерийным производством, оснащены современным импортным оборудованием европейских производителей, которое спроектировано под процессы структурообразования на упомянутых выше фенольных связующих. Такое ориентирование специализированного технологического оборудования исключает возможность применения отечественных материалов, поскольку это квалифицируется как нарушение технологического регламента, что влечет автоматическое снятие с сервисного обслуживания и другие санкции. Однако в сложившихся политико-экономических условиях целесообразно рассмотреть альтернативные импортным материалам связующие на отечественной ресурсной базе, способные, либо «встраиваться» в работу существующего оборудования, либо требующие создания новых конкурентных разработок, включающих: отечественное связующее – процесс структурообразования – специализированное оборудование. Первый путь является наиболее быстрым по времени, но менее перспективным в стратегическом плане.

В экономическом аспекте, отечественные материалы существенно дешевле и безопаснее. Например, применение технических лигносульфонатов (ЛСТ), как исходного для разработки материала, стоит от 4400 до 8000 руб./т (259000 – 370000 руб./т для импортных фенольных смол), что намного дешевле импортных фенольных смол.

В экологическом аспекте, продуктами термодеструкции на этапах технологического цикла являются вещества третьего и четвертого классов опасности (умеренно опасные или инертные). Это обуславливает перспективность применения данного материала, как основы для создания литейных связующих современного уровня.

Однако, при указанных положительных свойствах, лигносульфонатные материалы не находят своего потребителя в силу ряда причин, как субъективных, связанных с коммерческими моментами, так и объективных, в силу низкой связующей способности.

Рассмотрим, в качестве примера, приведение прочностных свойств отечественного лигносульфоатного материала, к современному уровню требований.

Известно, что литейном производстве все более широко находят применение различные прогрессивные методы повышения технологических свойств органических связующих, например, химическая активация, термическая обработка, воздействия различными физическими методами, включая ультразвуковую обработку, наложение электрических и магнитных полей, а также механическую или механохимическую активацию. В данном случае, под активацией понимается процесс какого-либо воздействия на объект, обеспечивающий переход связующего материала в иное состояние качества, позволяющее при меньшем объеме его применения обеспечивать в полной мере все функциональные требования (технологические нормативы). Как следует из информационных источников [1,8,9], разные способы воздействия имеют свои достоинства и недостатки, однако наиболее перспективными и эффективными из перечисленного арсенала являются физические методы воздействия, в частности механообработка, химическая и химико-термическая активация[8].

Пример. Применение химико-термической и термической активации ЛСТ, как инструмента повышения его связующей способности.

Как указывалось ранее, одной из главных причин, ограничивающих области применения технических лигносульфонатов (ЛСТ) в качестве связующих материалов в литейном производстве, является длительный цикл их отверждения. Как правило, он составляет, от 30 до 180 мин., главным образом, в зависимости от температуры сушки и массы объекта (литейный стержень или форма). Это приводит к тому, что ЛСТ используют преимущественно в технологических процессах, где отверждение стержней и форм осуществляется нагревом, как правило, конвективной сушкой.

Указанная длительность цикла отверждения объясняется природой связующего ЛСТ и прежде всего тем, что это водное

связующее (содержание влаги, согласно ТУ, колеблется в пределах от 49 до 53%), а это обуславливает длительный период испарения растворителя (влаги) в процессе сушки.

В то же время, ЛСТ являются продуктом делигнификации древесины в процессе сульфитной варки при производстве целлюлозы и на микроуровне представляют из себя полидисперсную коллоидную систему, состоящую из олигомерных цепей лигносульфоновых кислот. Это позволяет предположить, что при определённых условиях возможен процесс сшивки олигомерных цепей ЛСТ в линейный или пространственный полимер с образованием таких интегральных структур, которые бы приобретали высокие прочностные свойства за относительно короткий промежуток времени. Очевидно, что решение задачи поиска таких условий может позволить ускорить процесс отверждения ЛСТ и возможно повысить прочностные характеристики непосредственно литейных стержней и форм.

Сформулируем, каким принципам должны удовлетворять условия обеспечивающие образование полимерной цепи из олигомеров ЛСТ.

Во-первых, для образования устойчивых продольных или поперечных связей олигомерных молекул ЛСТ необходимо наличие в составе связующей композиции химически активных центров. В качестве подобных центров, обеспечивающих образование полимера, могут выступать различные функциональные группы, как присутствующие в системе (в составе ЛСТ), так и привнесённые в неё из вне.

Во-вторых, для активизации таких центров с целью инициирования химического взаимодействия, необходимо внешнее воздействие на систему, которое может заключаться в изменении (повышении) температуры. Очевидно, что условием эффективности такого воздействия будет характер его динамики. Резкое повышение температуры (термический удар) должно обеспечить инициирование требуемых процессов.

В-третьих, необходимо учесть, что при резком повышении температуры параллельно с процессами структурообразования будут развиваться процессы деструкции, поэтому термоудар должен носить кратковременный характер. Длительность цикла термического воздействия можно определить экспериментально.

В общем виде это представлено в таблице 2.

Таблица 2. Условия, обеспечивающие повышение связующей способности ЛСТ

№	Условия	Содержание процессов
1	Продольно поперечная сшивка олигомерных лигнинных цепей	Для образования устойчивых продольных или поперечных связей олигомерных молекул ЛСТ необходимо наличие в составе связующей композиции химически активных центров. В качестве подобных центров, обеспечивающих образование полимера, могут выступать различные функциональные группы, как присутствующие в системе (в составе ЛСТ), так и привнесённые в неё из вне.
2	Инициирование активных центров	Для активизации таких центров с целью инициирования химического взаимодействия, необходимо внешнее воздействие на систему, которое может заключаться в резком повышении температуры, условием эффективности такого воздействия будет характер его динамики.
3	Оптимальность температурной активации	При резком повышении температуры параллельно с процессами структурообразования будут развиваться процессы деструкции, поэтому термоудар должен носить кратковременный характер. Длительность цикла термического воздействия можно определить экспериментально.

Таким образом, идеология решения стоящей задачи состоит в химико-термической (в состав связующего дополнительно из вне вводятся добавки: отвердители и катализаторы) и термической (химически активные центры образуются за счет активации функциональных групп, которые находятся в составе связующего) активации ЛСТ.

В первом случае (термическая активация) процесс структурирования оканчивается гелеобразованием, так как, вероятно, в составе ЛСТ нет таких активных центров (функциональных групп), которые бы могли образовывать поперечные связи в структуре полимера. При таком механизме характер отверждения является обратимым, при этом возможно самопроизвольное разупрочнение образующейся структуры.

Во втором случае, наличие отвердителя в составе связующего приводит к формированию структур с образованием прочной трехмерной полимерной сетки, а катализатор, как показывают исследования, повышает скорость процесса отверждения (см. табл. 3.).

Установлено, что наиболее эффективно использовать в качестве отвердителей неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), а в качестве катализатора различные минеральные кислоты, в данном случае приводятся данные об использовании борной кислоты.

Анализируя полученные результаты (см. табл. 3) можно сказать, что использование термической и химико-термической активации приводит к значительному ускорению процессов отверждения ЛСТ, что видно при сравнительном анализе показателей прочности составов №1 и №2 (термическая активация), №3 и №4 (химико-термическая активация).

Исследовался процесс термической и термохимической активации ЛСТ. Процесс термической и термохимической активации состоял в резком термическом воздействии (термоударе) на связующую композицию (ЛСТ + модификатор) или материал (ЛСТ), с целью активизации реакционноспособных функциональных групп и центров, для инициирования процессов структурообразования связующего материала.

Таким образом, ускорялся процесс отверждения композиции, и создавались условия повышения её прочности за счет создания дополнительных поперечных связей при сшивке олигомерных молекул ЛСТ в результате поликонденсации или полимеризации (табл. 3).

Таблица 3. Термическая и термохимическая активация ЛСТ и композиций на их основе

№	Компоненты	№1	№2	№3	№4
1	2	3	4	5	6
1	Наполнитель, кварцевый песок марки 1К02Б, %	100	100	100	100
2	ЛСТ производства Пермского ЦБК, %	4.0	-	4.0	-
3	ЛСТ производства Сокольского ЦБК, %	-	4.0	-	4.0
4	Отвердитель НПАВ, %	-	-	0.27	0.27
5	Катализатор (порошкообразная борная кислота), %	-	-	0.22	0.22

Температура сушки 400°С

Продолжительность сушки, мин.	Прочность при растяжении, МПа			
1.5	-	-	-	-
2.0	-	-	0.29	-
2.5	0.31	-	0.50	0.49
3.0	0.34	-	0.87	0.88

Температура сушки 420°С

Продолжительность сушки, мин.	Прочность при растяжении, МПа			
1.5	-	-	0.51	0.47
2.0	0.33	-	0.62	0.54
2.5	0.37	-	1.69	1.49
3.0	0.47	0.29	2.28	2.01

Температура сушки 440 °С

Продолжительность сушки, мин.	Прочность при растяжении, МПа			
1	2	3	4	5
1.5	-	-	0.55	0.63
2.0	0.54	-	0.91	1.37
2.5	0.99	0.33	1.66	1.82
3.0	1.11	0.39	1.78	2.22

Исследования проводились на составах с различными типами ЛСТ – изготовленными по различным технологиям, в качестве

отвердителя использовался модификатор НПАВ, а в качестве катализатора борная кислота, которые наилучшим образом проявили себя на предварительном этапе испытаний.

Термоудар обеспечивался вводом стандартных образцов в печь нагретую до 400 – 440°С.

Результаты показали что, наиболее эффективным является процесс термохимической активации (см. состав 4, табл. 3.) для композиции ЛСТ (Сокольского ЦБК)-НПАВ, и процесс термоактивации для ЛСТ (Пермского ЦБК). Это объясняется различием в химическом составе ЛСТ, выпущенных различными комбинатами по различным технологиям (сульфитная и бисульфитная варки соответственно), что подтверждает тезис о том, что ЛСТ являются фрактальным объектом с непостоянной структурой и свойствами. Однако, полученные результаты говорят и то, что в любом случае можно стабилизировать и улучшить (повысить связующую способность) свойства ЛСТ (см. состав 1 и 4, табл. 3.).

Таким образом, наибольший эффект, как и предполагалось, достигается при высоких температурах 400–440°С, однако при этом наблюдается (в особенности для термоактивации) локализация влаги во внутренних областях исследуемых образцов.

Результаты исследований показывают, что применение методов химической и термохимической активации приводит к значительному сокращению цикла (до нескольких минут) отверждения стержневых и формовочных смесей с ЛСТ. Отрицательным моментом этого способа является неполная обратимость отверждения, что проявляется в самопроизвольном разупрочнении образцов с течением времени.

Возможен вариант комбинирования ЛСТ с другими связующими. Комбинирование ЛСТ с другими связующими материалами, в частности масляными типа УСК, КО, СКТ или синтетическими смолами типа КФ-О, КФ-МТ показало, что в этом случае наряду с выравниванием (стабилизацией) свойств и некоторым повышением связующей способности наблюдается ухудшение санитарно-гигиенических норм (запах) и экологических показателей (формальдегид, акролеин, бензапирен), происходит удорожание получаемых композиций. Это обусловлено, прежде всего, за счет тех материалов, которые используются в комбинации с ЛСТ. Комбинирование может быть использовано для обеспечения

необходимых технологических свойств, придания формовочным и стержневым смесям пластичности, текучести, формуемости и т.д. Стабилизация свойств и наблюдаемое повышение связующей способности происходит вследствие того, что используемые материалы сами обладают связующей способностью, как правило, наблюдается взаимосвязь между их содержанием в композиции и увеличением её связующей способности.

Основные результаты работы

В результате исследований установили, что:

1. наиболее эффективным способом повышения связующей способности и стабилизации свойств ЛСТ является процесс модифицирования;
2. наиболее высокоэффективным модификатором являются неионогенные ПАВ;
3. в любом случае можно тем или иным способом стабилизировать и улучшить (повысить связующую способность) свойства ЛСТ;
4. комбинирование ЛСТ с другими типами связующих рационально применять для регулирования технологических свойств, при этом, увеличение доли этих связующих в композиции ведёт к ухудшению санитарно-гигиенических норм.

Выводы

Таким образом, в результате проведения экспериментальных исследований установили:

Значимость стержневых технологий такова, что в профессиональной среде их название ассоциируется с технологией производства самой отливки, что объясняется значимостью этого процесса во всей сложной технологической цепочке производства литья.

Удельный вес Cold-Box Amin процесса, в производстве литейных стержней, составляет примерно 85-87%, а в некоторых отраслях доходит до 96% (производство автомобильных двигателей), что объясняется сочетанием технологичности и прочностных характеристик, получаемых стержней. При этом компоненты применяемые в данной технологии являются дорогостоящими (259000–370000 руб./т), чрезвычайно токсичными и канцерогенными (1-й и 2-й классы опасности).

Эффективные технические решения в этой области, могут быть найдены на основе комбинированного использования отечественных материалов с разнообразными масляными связующими и смолами, так же отечественного производства, а также за счет целенаправленной обработки улучшающей их характеристики.

Сложность проблемы состоит в том, что крупные литейные предприятия с массовым и крупносерийным производством, оснащены современным импортным оборудованием европейских производителей, которое спроектировано под процессы структурообразования на упомянутых выше фенольных связующих.

Показали, что наиболее эффективными способами повышения связующей способности являются методы предварительной обработки ЛСТ поверхностно активными материалами неионогенного типа и механообработка ЛСТ на дезинтеграторных установках. В обоих случаях получали четко проявляющийся, устойчивый и повторяющийся результат вне зависимости от вида (марки) и производителя лигносульфоната.

Доказали, что обработка ЛСТ НПАВ приводила к увеличению связующей способности композиции в абсолютном выражении с 0,3 – 0,5 МПа до 3.0 МПа и выше, что по показателю удельной прочности соответствует 0,5-0,6 МПа/% связующего в смеси, а это соответствует уровню высокоэффективных связующих данного типа, например, масляных КО, УСК, СКТ и синтетических смол (в частности КФ-0, КФ-МТ и др.).

Литература

1. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия. Справочник. / Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С. и др. – М.: Машиностроение 507стр., 2006
2. Мельников А.П., Кукуй Д.М. Современные тенденции развития технологии в литейном производстве// Литье и металлургия - №3 (47). 2008. С. 65-80
3. Буданов, Е. Н. Семь основных мифов и заблуждений относительно литейного производства / Е. Н. Буданов // Литейное производство. - 2009 - N 9 - С. 2-10
4. Холоднотвердеющие связующие и смеси для литейных стержней и форм: справочник. / Жуковский С.С. - М; Машиностроение, 2010. - 256 с
5. Соловьев Л.П., Булкин В.В., Шарапов Р.В. Существование человека в рамках техносферы/ Машиностроение и безопасность жизнедеятельности, 2012, №1.-С.31-39
6. П.Н.Доценко Изготовление отливок в стержневых формах. Опыт фирмы “Laempe” в оснащении литейных производств оборудованием и технологией.
7. <http://www.ruscastings.ru/work/168/2130/2132/6919>
8. Митрохина А.С., Макарова А.Е. Вредные факторы литейного производства/ Современные наукоемкие технологии №5, 2014. С. 103

9. Евстигнеев А.И., Петров В.В., Дмитриев Э.А., Беляев И.А. Химическая активация комплексного органического связующего на основе технических лигносульфонатов.// Литейное производство № 11, с.18-21, 2005
10. Falah Mustafa Al- Saraireh & Yuri Svinoroev Production of high quality casting binders from materials containing lignin / International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD) ISSN(P): 2249-6890; ISSN(E): 2249-8001; Published: Sep 22, 2020

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ЛИГНИНА С ПОВЫШЕННОЙ СВЯЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Свинороев Ю.А.¹, Дядичев В.В.², Гутько Ю.И.¹, Менюк С.Г.²

¹Луганский государственный университет имени Владимира Даля, г. Луганск

²ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»,
г. Симферополь

INVESTIGATION OF THE FEATURES OF THE USE OF FOUNDRY BINDING MATERIALS BASED ON TECHNICAL LIGNIN WITH INCREASED BINDING CAPACITY

Svinoroev Yu.A.¹, Dyadichev V.V.², Gutko Yu.I.¹, Menyuk S.G.²

¹Lugansk State University named after Vladimir Dal, Lugansk

²V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol

Аннотация. Провели оценку особенностей и возможностей практического применения ЛСТ, с повышенными прочностными свойствами в технологических процессах литья.

Рассмотрели возможные и наиболее вероятные технологии применения разработанного связующего материала на основе ЛСТ, в частности для процессов с конвективной сушкой, ориентированных на мелкосерийное и единичное производство; технологию получения стержней в нагреваемой оснастке, продувочные технологии; ХТС – технологий.

Сделали сравнительную оценку облицовочных формовочных смесей для формовки по сухому на основе ЛСТ обработанных методами высокоэнергетической механической активации.

Установили, что перспективным является поиск возможностей применения полученных результатов для приготовления ХТС и ЖСС. Поисковые эксперименты по созданию ХТС на основе модифицированных НП АВ ЛСТ показали перспективность такого направления, однако трудности, в данном вопросе, связаны с поисками эффективных отвердителей: не токсичных и позволяющих конкурировать по скорости отверждения с ХТС на смоляных связующих.

С точки зрения регенерации, практический опыт применения состава стержневой смеси для производства чугунного фасонного литья свидетельствует о том, что расширение применения связующих с ЛСТ увеличивает восстановительные свойства отработанных смесей на 12–14%.

Разработаны технологические режимы, реализующие различные способы повышения связующей способности ЛСТ (модифицирование НП АВ, высокоэнергетическая механическая активация их комбинация).

Предложенные способы повышения связующей способности ЛСТ могут быть практически применены в технологических процессах литья на

промышленных предприятиях, обеспечивая их ресурсоэффективность и экологическую безопасность, а также это позволит отказаться от импортных составляющих технологического процесса производства отливок.

Ключевые слова: отливки, связующие материалы, технические лигносульфонаты (ЛСТ), ресурсоэффективность, модифицирование, высокоэнергетическое механическое воздействие, связующая способность.

We evaluated the features and possibilities of practical application of LST, with increased strength properties in casting processes.

We considered the possible and most probable technologies for the application of the developed binder based on LST, in particular for processes with convective drying, focused on small-scale and single production; technology for obtaining rods in heated tooling, purging technologies; HTS technologies.

A comparative assessment was made of facing molding mixtures for dry molding based on LST treated with high-energy mechanical activation methods..

It was established that the search for the possibilities of applying the results obtained for the preparation of HTS and HSS is promising. Exploratory experiments on the creation of HTS based on modified NPAV LST have shown the prospects of such a direction, however, difficulties in this matter are associated with the search for effective hardeners: non-toxic and allowing to compete in curing speed with HTS on resin binders.

From the point of view of regeneration, the practical experience of using the composition of the core mixture for the production of cast iron molding indicates that the expansion of the use of binders with LST increases the reducing properties of waste mixtures by 12-14%.

Technological modes have been developed that implement various ways to increase the binding capacity of LST (modification of NPAV, high-energy mechanical activation of their combination).

The proposed methods of increasing the binding capacity of LST can be practically applied in the technological processes of casting at industrial enterprises, ensuring their resource efficiency and environmental safety, and it also allows to abandon the imported components of the technological process of casting production.

Keywords: castings, binding materials, technical lignosulfonates (LST), resource efficiency, modification, high-energy mechanical action, binding capacity.

Введение

По оценке экспертов примерно 70–80% их производства приходится на технологии литья в разовые песчаные формы, их отличительной особенностью есть использование связующих материалов [1]. В подавляющем большинстве случаев это материалы на фенольной основе, применение которых влечет негативные экологические последствия и не удовлетворительные санитарно-

гигиенические условия в литейных цехах. Проблема решается за счет применения различного специализированного оборудования по улавливанию и нейтрализации образующихся в процессе производства токсинов. Такой подход в полной мере не решает проблемы, поскольку является затратным и, по существу, выводит токсичные вещества за пределы производства, усугубляя экологическую обстановку в районах расположения подобных производств. По-видимому, проблема может быть решена в плоскости поиска, разработки и внедрения экологически чистых связующих материалов. При этом устраняется источник токсичных выбросов, а система очистки теряет свою актуальность, в результате этого повышается эффективность производства литья.

Анализ публикаций. Проблема поиска и практического применения новых связующих материалов, для повышения эффективности процессов литья, традиционна для литейного производства. Она являлась центральной в работах классиков – Берга П.П., Лясса А.М., Жуковского С.С., Илларионова И.Я., Дорошенко С.П., Семика А.П. и др., актуальна она и сейчас. В настоящее время особый акцент уделяется вопросам экологии [1, 2], при этом, в качестве альтернативы токсичным фенольным связующим материалам предлагаются решения на основе использования жидкостекольных и лигносульфонатных материалов, как наиболее экологически чистых [3, 4, 6, 7]. В этом контексте вопросы технологии, экономики и экологии увязываются в единое целое [8], определяя ресурсоэффективность всего процесса производства литья [5, 8].

Цель работы

Для повышения ресурсоэффективности литейных процессов провести оценку особенностей и возможностей практического применения в производстве отливок новых связующих материалов на основе технических лигносульфонатов, зачет применения эффективных способов увеличения их связующей способности, для технологических процессов: с конвективной сушкой; холодно-твердеющих смесей; в нагреваемой оснастке; продувкой горячими газами.

Основные результаты выполнения работы

Наиболее значимыми способами повышения связующей способности ЛСТ, с точки зрения успешного их использования в технологических процессах производства отливок, есть модифицирование неионогенными ПАВ и механоактивация [4,5,6]. Эти результаты открывают возможность расширить применение ЛСТ, со всем комплексом преимуществ и положительных эффектов: технических, технологических, экономических, экологических, определяющих интегральную эффективность процессов литья. Однако, практическое применения требует проведения адаптационных работ. Структура и содержание адаптационных исследований показана на рис. 1, она включает комплекс поисковых теоретических и экспериментальных исследований направленных на понимание направлений, способов решений и инструментов регулирования процессов для обеспечения получения качественного литья.

Наиболее важной, является первая из перечисленных выше задач, поскольку она задаёт все дальнейшие действия и получаемые результаты. Содержание работ по ее реализации будет состоять:

- в сравнении прочностных характеристик связующих (ЛСТ и применяемого литейного связующего материала);
- в экономическом обосновании целесообразности применения по всем аспектам технологического процесса (технологичность, экономичность, качество, экологичность, изменение условий труда и т.д.).



Рис. 1. Структура и содержание адаптационных исследований

Оценивая уровень полученных результатов [4,5] и сопоставляя их с требованиями существующих технологий применения связующих материалов, а так же учитывая специфику лигносульфонатных материалов, состоящую в том, что это связующее на водной основе, требующее теплового воздействия для отверждения, целесообразно проанализировать всю «систему координат: возможности ЛСТ – технологии смесеприготовления» (табл. 1.).

Таблица 1. Оценка особенностей и возможностей практического применения ЛСТ, с повышенными прочностными свойствами в технологических процессах литья

Технологии смешеприготовления и отверждения литейных стержней и форм	Чугунное литье	Стальное литье	Примечания
Технологии отверждения конвективной сушкой	1. Разработан и внедрен в производство состав стержневой смеси для производства мелкого чугуна фасонного литья (метод модифицирования) 2. Разработан экспериментальный состав формовочной смеси со сниженным содержанием связующего КО. Он обладает ускоренным циклом отверждения (метод высокоэнергетической механической активации)	1. Разработан и опробован состав стержневой смеси для производства мелкого стального литья (метод модифицирования). 2. Разработан экспериментальный состав формовочной смеси со сниженным содержанием связующего КО и ускоренным циклом отверждения (метод высокоэнергетической механической активации)	Экологический эффект, снижение вредных выбросов в окружающую среду, снижение себестоимости литья, за счет уменьшения использования связующего КО
Технологии отверждения в нагреваемой оснастке	Разработан состав стержневой смеси для производства стержней раструба (массой не более 10 кг) в изготовлении чугунных водонапорных и канализационных труб (метод модифицирования)	Исследований не проводилось	Экологический эффект, снижение вредных выбросов в окружающую среду, снижение себестоимости литья, за счет уменьшения использования карбомидо-формальдегидных смол (КФ –О, КФ - МТ)
Технологии отверждения с продувкой горячим газом	Разработан состав стержневой смеси для производства стержней раструба (любой массы) в изготовлении чугунных водонапорных и канализационных труб (метод модифицирования)	Исследований не проводилось	Снижение себестоимости литья, улучшение экологического состояния за счет применения модифицированных ЛСТ без использования смоляных связующих. Технологические трудности
Технологии ХТС	Проведены поисковые эксперименты для составов формовочных смесей (метод модифицирования)	Проведены поисковые эксперименты для составов формовочных смесей (метод модифицирования)	Трудность реализации в необходимости эффективных отвердителей
Технологии ЖСС	Исследований не проводилось	Исследований не проводилось	

Сводная, оценка возможностей практического применения ЛСТ, с повышенными прочностными свойствами в технологических процессах литья дает представление о возможностях и перспективах применения этого вида связующего материала в отдельных видах технологий литья. Следует отметить, что на сегодняшний день, результаты работы реализованы в технологи производства чугунного фасонного литья, при этом используется метод модифицирования ЛСТ НПАВ. Применение разработанной стержневой смеси такого типа, может быть использовано и для мелкого стального литья, проведенные лабораторные испытания показателей ее качества соответствуют требуемым нормативам, однако необходимы промышленные испытания. Доработка состава должна быть сосредоточена на вопросах обеспечения требуемой термостойкости для обеспечения качества стального литья.

Наиболее рационально начать внедрение с технологий, где ЛСТ применяются традиционно (технологии производства стержней и форм отверждаемых конвективной сушкой) для производства чугунного литья. Направлением усовершенствования в этом случае будет частичное или полное устранение из технологи масляных связующих типа КО или УСК. При этом, достаточно использовать способ модифицирования ЛСТ неионогенными ПАВ.

Рассмотрим более детально технологические процессы получения стержней с применением нагрева для их отверждения. Технология изготовления стержней в нагреваемой оснастке и с конвективной сушкой использует различные токсичные синтетические смолы, масляные связующие и их комбинации. Недостатком этого процесса является необходимость применения дорогостоящих и часто дефицитных связующих материалов, что приводит к повышению материальных затрат на стержневую смесь. Кроме того, в процессе производства стержней в рабочую зону и окружающую среду выделяется значительное количество токсичных соединений, создающих неблагоприятные санитарно-гигиенические условия труда [3]. Поэтому актуальна задача совершенствования технико-экономических и санитарно-гигиенических показателей этой технологии.

Поставленный вопрос, может быть решен различными путями:

- сочетанием синтетических смол с малотоксичными связующими;
- подбором специальных катализаторов горячего отверждения;

- созданием принципиально новых малотоксичных связующих на основе модифицированных ЛСТ со свойствами смол или масляных материалов [4, 5, 6, 9].

Первый и второй пути позволяют несколько сократить содержание токсичных смол в смесях, однако не решают проблему существенного улучшения санитарно-гигиенических условий труда. Поэтому создание малотоксичных связующих на основе ЛСТ со свойствами высокоэффективных связующих является действенным инструментом для решения комплекса вопросов, связанных с экономичностью – ЛСТ дешевле, экологичностью – ЛСТ чище, и санитарно-гигиеническими условиями труда в литейных цехах. Это открывает перспективу появления нового поколения стержневых смесей, отвечающих экологическим требованиям современного производства, и в комплексе обеспечивающих ресурсоэффективность всего технологического процесса.

Методы механоактивации ЛСТ целесообразно применять для улучшения показателей качества формовочных смесей. Установлено [6,9], что механоактивация приводит к увеличению связующей способности ЛСТ с 0,4 до 0,9 МПа, т.е. в два раза, что открывает возможность использовать этот эффект для совершенствования составов формовочных смесей, как для производства чугуна так и для производства стального литья (табл. 2.). Разработаны экспериментальные составы облицовочных формовочных смесей, для формовки по сухому. ЛСТ обрабатывались в рекомендованных режимах высокоэнергетических воздействий на дезинтеграторной установке УДА 100. данные составы формовочных смесей применяют как для производства литья из серого чугуна, так и для изготовления стальных отливок из углеродистой стали.

Экспериментально установлена возможность применения методов механоактивации ЛСТ для оптимизации состава формовочной смеси, при этом снижается содержание «чистого» песка, за счет увеличения применения регенерата (на 17-21%). При этом возможно уменьшение использования формовочной глины и изменение цикла отверждения.

Таблица 2. Сравнительная оценка облицовочных формовочных смесей для формовки по сухому на основе ЛСТ обработанных методами механоактивации

Компоненты состава:	Составы и показатели качества			
	Экспериментальные составы			Базовый состав смеси, соответствующие показатели качества
	1	2	3	
Кварцевый песок марки 1К02Б, Верхнеднепровский, %	30	35	40	42
Горелая земля после регенерации, %	53	48	43	38
Формовочная глина, %	3	3	3	6 – 8
ЛСТ, %	4	4	4	4 – 8
Древесные опилки, %	10	10	10	10
Показатели качества:				
<i>Влажность, %</i>	<i>6,9</i>	<i>6,8</i>	<i>6,9</i>	<i>6,0 – 7,0</i>
<i>Газопроницаемость, ед.</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>101</i>
<i>Прочность в сыром состоянии кгс/см²</i>	<i>0,25</i>	<i>0,27</i>	<i>0,31</i>	<i>0,27 – 0,33</i>
<i>Прочность в сухом состоянии, МПа</i>	<i>0,42</i>	<i>0,44</i>	<i>0,48</i>	<i>0,33 – 0,45</i>
<i>Продолжительность сушки, мин (при температуре 200⁰С)</i>	<i>30</i>	<i>30</i>	<i>30</i>	<i>45</i>

Уменьшается длительность отверждения, для сушки полуформ на базовом (применяющегося в производстве) составе смеси, он составляет 4,0 часа при температуре 200–220°С, на экспериментальном – 3 часа.

Установили, что применение метода высокоэнергетической механоактивации ЛСТ приводит к рационализации состава формовочной смеси: возможно снижение объёмов применения «чистого» формовочного песка за счет увеличения доли регенерата и сокращение использования формовочной глины в два раза. При этом продолжительность сушки может быть сокращена на 20–25%, однако для более точных суждений по этому поводу необходимы дополнительные промышленные испытания.

Приведенные результаты позволяют говорить о потенциальной возможности применения метода высокоэнергетической механоактивации ЛСТ для оптимизации составов формовочных смесей в производстве мелкого стального и чугунного литья.

Рассмотрим варианты особенностей ввода модификатора при дозировании его в состав ЛСТ. Рассмотрено несколько вариантов осуществления этого процесса (в емкости для хранения, в накопительных баках, в дозаторах). Общая схема проведения процесса модифицирования показана на рис. 2.

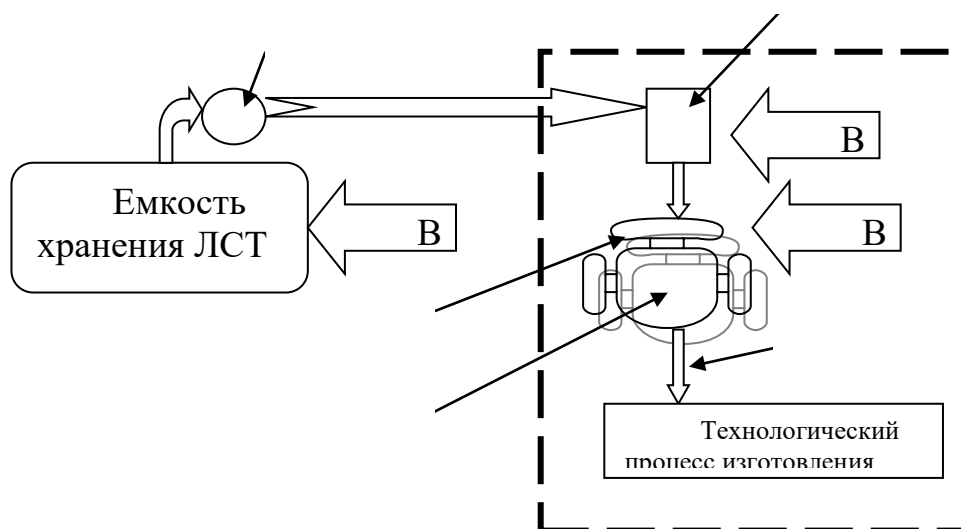


Рис. 2. Оценка особенностей и возможных схем модифицирования ЛСТ.

Где 1 – система подачи связующего в литейный цех; 2 – накопительный бак для связующего в литейном цеху; 3 – бегуны; 4 – дозаторы бегунов; 5 – подача смеси для изготовления форм и стержней.

Варианты особенностей модифицирования представленные на рисунке можно реализовать тремя способами:

- вариант 1 – в емкость хранения ЛСТ;
- вариант 2 – в накопительный бак в литейном цеху;
- вариант 3 – в дозатор бегунов.

Первый вариант целесообразно применять когда ЛСТ в полном объеме необходимо применять в модифицированном виде. Его недостатком являются технические неудобства при осуществлении процесса перемешивания и необходимости, при этом соблюдения температурных режимов.

Второй вариант, является наиболее приемлемым, поскольку на этом участке оптимальным образом можно реализовать условия необходимые для осуществления технологии модифицирования. Это обусловлено приемлемыми, для технического осуществления процесса объемами (баки от 400 л, до 2000 л) и условиями реализации процесса – перемешивание, подогрев.

Третий вариант, реализации целесообразен при реализации процесса модифицирования ЛСТ НПАВ в условиях единичного (ремонтного) производства, когда технологические процессы ведутся на не регулярной основе.

Результативная реализация процессов модифицирования требует регламентации его режимов.

Основываясь на накопленном экспериментальном материале установили оптимальные режимы модифицирования, которые приведены в таблице 3.

Таблица 3. Оптимальные режимы модифицирования

Характеристика	Показатель	примечание
Количество модификатора (НПАВ) в ЛСТ	8–10 %	
Параметры дозировки	Предварительный подогрев НПАВ до температуры 40–60°C; Предварительный подогрев ЛСТ 40–60°C	Предварительный подогрев ЛСТ 40–60°C, обязательные требования любого технологического процесса
Ввод НПАВ в ЛСТ	Температура 40–60°C	Перемешивание формирующейся связующей композиции
Выдержка связующей композиции	Длительность 15–20 мин	Необходимость протекания процессов гомогенизации
Дозировка в смеситель (бегуны)	В соответствие технологическому регламенту для данного процесса литья	Приготовление состава смеси

Основные результаты работы

Провели оценку особенностей и возможностей практического применения ЛСТ, с повышенными прочностными свойствами в технологических процессах литья.

Рассмотрели возможные и наиболее вероятные технологии применения разработанного связующего материала на основе ЛСТ, в частности для процессов с конвективной сушкой, ориентированных на мелкосерийное и единичное производство; технологию получения стержней в нагреваемой оснастке, продувочные технологии; ХТС – технологий.

Сделали сравнительную оценку облицовочных формовочных смесей для формовки по сухому на основе ЛСТ обработанных методами высокоэнергетической механической активации.

Установили, что поисковые эксперименты по созданию ХТС на основе модифицированных НПАВ ЛСТ показали перспективность такого направления, однако трудности, в данном вопросе, связаны с поисками эффективных отвердителей: не токсичных и позволяющих конкурировать по скорости отверждения с ХТС на смоляных связующих.

С точки зрения регенерации, практический опыт применения состава стержневой смеси для производства чугунного фасонного литья свидетельствует о том, что расширение применения связующих с ЛСТ увеличивает восстановительные свойства отработанных смесей на 12–14%.

Выводы

Разработка эффективных способов повышения связующей способности лигниносодержащих материалов, позволила создать новые малотоксичные материалы на основе ЛСТ, со свойствами высокоэффективных связующих, что позволяет исключать полностью или снижать применение фенольных смол и масляных связующих в 3–4 раза, а это открывает перспективу появления нового поколения стержневых смесей, отвечающих экологическим требованиям современного производства. Применение подобных связующих позволяет комплексно решать вопросы технологии (обеспечение качества отливок), экологии (устранение источников генерирования токсинов), экономики (снижение себестоимости литья за счет перехода на более дешевые связующие материалы, уменьшение

платы за выбросы), что в целом повышает ресурсоэффективность процессов литья.

Разработаны технологические режимы, реализующие различные способы повышения связующей способности ЛСТ (модифицирование НПАВ, механоактивация, их комбинация).

Таким образом, предложенные способы повышения связующей способности ЛСТ могут быть практически применены в технологических процессах литья на промышленных предприятиях, обеспечивая их ресурсоэффективность, экологическую безопасность и импортнезависимость.

Литература

1. Технология литейного производства: учебное пособие для практических занятий/А.И. Батышев, В.Д. Белов, К.А. Батышев, С.А. Сироткин, Л.Д. Смелянец, Ю.А. Свинороев, В.Д. Рябичев, Ю.И. Гутько. - Москва, Луганск: изд-во «Перо»/Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2022.-266с.
2. Инженерная экология литейного производства : Учебное пособие / [А. Н. Болдин, А. И. Яковлев, С. Д. Тепляков] ; под общ. ред. А.Н. Болдина. – М.: Машиностроение, 2010. – 352 с.
3. Литейные связующие в массовом производстве : каталог / [Суворов Б. Л., Оглоблина Р. И., Коравоев Е.С. и др.] – Свердловск : ВНИИОТ ВЦСПС, – 1987. – 36 с.
4. Falah Mustafa Al- Sarairoh & Yuri Svinoroev Assessment of casting binding materials based on modified technical lignosulfonates/ International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD) ISSN (P): 2249–6890; ISSN (E): 2249–8001 Vol. 10, Issue 2, Apr 2020, 335–346
5. Свинороев Ю.А. Разработка и применение новых экологически чистых связующих материалов на основе технического лигнина в производстве отливок: монография / Свинороев Ю.А. – Москва, Луганск: Изд-во «Перо»/Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2023.- 218 с.
6. Свинороев Ю. А. Применение высокоэнергетической механической обработки технических лигносульфонатов для повышения показателей их качества / Свинороев Ю.А., Гутько Ю. И. // Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология: международная научно-практическая конференция выставка, 19-21.11.12: материалы. – К.: ФТИМС НАН Украины. 2012. - С. 245-246.
7. Евстифеев Е. Н. Малотоксичная стержневая смесь на основе МЛС со свойствами смол / Евстифеев Е. Н., Нестеров А. А. // Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды: Межвуз. сб. науч. тр. – Ростов н/Д.: РГАСХМ, 2004. – Вып. 8 (междунар.)— С. 54-58.
8. Шинский О. И. Экология, техника и экономика литейного производства Украины / Шинский О. И. // 3-ий Международный промышленный инвестиционный форум : инвестиционный бюллетень - Запорожье: изд. Торгово-промышленная палата, 2012 г. - 34-36 с.
9. Технология литейного производства: учебное пособие для практических занятий / А.И. Батышев, В.Д. Белов, К.А. Батышев, С.А. Сироткин, П.Д. Смелянец, Ю.А. Свинороев, В.Д. Рябичев, Гутько Ю.И. – Москва, Луганск: Изд-во «Перо»/ Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2022 - 266 с.

СЕКЦИЯ 10 ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

УДК 621.77.019 – 621.787.4

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ PLASTIC DEFORMATION OF CARBON STEELS

Чудина Ольга Викторовна, докт. техн. наук, профессор,

МАДИ, Chudina_madi@mail.ru

Брингулис Павел, аспирант МАДИ

Аннотация. Проведены исследования микроструктуры и твердости сталей перлитного класса с различным содержанием углерода после пластического деформирования с различной степенью деформации. Показано, что с увеличением степени пластической деформации их твердость увеличивается, структурные изменения сопровождаются диффузионным перераспределением углерода от поверхности вглубь, в результате чего поверхность стали обедняется углеродом и основной вклад в упрочнение сталей вносят зернограничный и дислокационный механизмы.

Ключевые слова: пластическая деформация, микроструктура, твердость.

Введение

Пластическая деформация лежит в основе многих технологических способов обработки металлов давлением: прокатки,ковки,штамповки,прессования,волочения и т.д. В результате такого воздействия в металлическом изделии сохраняются деформации, которые оказывают влияние на механические свойства, повышается его твердость и прочность. Это явление, получившее название наклеп, является одним из важных технологических способов, позволяющих получать необходимые механические свойства металлов. Наклеп может быть поверхностным или сквозным. Поверхностный наклеп, повышая твердость поверхностного слоя, увеличивает его сопротивление износу. Вместе с тем, при таком наклепе на поверхности изделия создаются сжимающие напряжения, которые повышают усталостную прочность изделия. Сквозной наклеп также может повышать сопротивляемость изделия циклическим нагрузкам, но в меньшей степени, чем поверхностный, главным образом, за счет увеличения предела упругости [1].

Упрочнение металла в процессе пластической деформации объясняется увеличением числа дефектов кристаллического строения (дислокаций, вакансий, межузельных атомов) [1, 2]. Повышение плотности дефектов кристаллического строения затрудняет движение отдельных новых дислокаций, а, следовательно, повышает сопротивление деформации и уменьшает пластичность. Металлы с ГЦК решеткой упрочняются сильнее, чем металлы с ОЦК решеткой [1, 2, 3]. Наибольший вклад в уровень упрочнения вносят дислокации, так как возникающее при этом между ними взаимодействие тормозит дальнейшее их перемещение [4].

Однако, металл с наклепом теряет запас пластичности из-за увеличения плотности дислокаций, дробления и вытягивания зерен металла, что приводит к увеличению протяженности границ зерен, на которых сосредоточено большее число дислокаций, чем внутри зерна. Изменение ориентации зерен сопровождается искажением кристаллической решетки металла и, как следствие, в ней возникают значительные по величине микронапряжения. При больших значениях степени пластической деформации внутри зерен и между ними образуются поры, что в итоге приводит к разупрочнению металла [1].

Для достижения оптимальных механических свойств, сочетающих высокую прочность с некоторым запасом пластичности, в процессе обработки металла необходимо контролировать степень пластической деформации при наклепе.

В связи с этим, целью работы является исследование влияния степени пластической деформации на структуру и твердость конструкционных сталей с различным содержанием углерода.

Материалы и методы проведения исследования

Исследования проводили на образцах из сталей с различным содержанием углерода: 20 (0,2%С), 40 (0,4%С) и У8 (0,8%С). Обработку материалов давлением осуществляли пневматическим молотом МК4136.01 с различной степенью сжатия образцов: $\varepsilon = 25\%$, 50% , 75% . Твердость пластически деформированных образцов измеряли на твердомере ПМТ-3. Металлографические исследования микроструктуры образцов проводились на микроскопе Axiovert - 40 MAT.

Результаты исследования и их обсуждение

В условиях промышленного производства пластическую деформацию как упрочняющую обработку, как правило, применяют для металлов и сплавов, имеющих однофазную структуру. К таким сплавам относятся сплавы на основе меди, в частности однофазные латуни типа Л80 или деформируемые бронзы типа БрО5, сплавы на основе алюминия типа АМг2, некоторые стали ферритного и аустенитного классов. В процессе пластической деформации в них реализуются, хорошо изученные еще в середине прошлого столетия, классические механизмы пластической деформации, это скольжение, характерное для металлов с ОЦК решеткой, и двойникование, характерное для металлов с ГЦК решеткой [1, 2].

Процесс деформирования двухфазных сплавов более сложен из-за различия кристаллических решеток и критических напряжений сдвига каждой из фаз. На деформационное поведение и текстуру двухфазных материалов оказывают влияние также количество и характер распределения этих фаз в структуре.

В конструкционных сталях, имеющих многофазную структуру, значительное влияние на механизм деформации и способность к упрочнению при холодной пластической деформации оказывает характер легирования и фазовый состав сплава.

Конструкционные стали доэвтектоидного и эвтектоидного состава имеют в своей структуре перлит, состоящий из колоний параллельных пластин двух фаз. Продуктами эвтектоидного распада являются карбид железа (цементит) и твердый раствор углерода в α -железе с ограниченной растворимостью (феррит). Цементит как фаза с высоким модулем упругости, твердостью и прочностью определяет сопротивление внешней нагрузке, а феррит обеспечивает сплаву запас пластичности. При деформации пластинки цементита могут удлиняться, перерезаться или скалываться, что создает дополнительные препятствия для пластического течения. Кроме того, пластическая деформация инициирует перераспределение углерода между цементитом, ферритом и дефектами кристаллической решетки [5].

В работе [6] авторы исследовали влияние обработки давлением армко-железа и сталей 30Г2Р и 30ХГСН2А методами осадки, сдвигом под высоким квазигидростатическим давлением, равноканально-угловым прессованием, гидроэкструзией и перекрестной прокаткой. Результаты исследований влияния степени пластической деформации

на твердость и структуру сплавов свидетельствуют об одинаковом накоплении деформации в сплавах вне зависимости от метода обработки. Однако размеры структурных составляющих деформированных сплавов зависят от приложенного давления: деформация под давлением 6 ГПа приводит к заметно большему измельчению зерна (до 0,1 мкм), чем деформация под давлением 1–2 ГПа.

Результаты металлографических исследований микроструктур сталей с различным содержанием углерода представлены на рис. 1. Видно, что при пластической деформации сталей перлитного класса, состоящих из зерен феррита и перлита, волокнистая структура, характерная для однофазных металлов, не образуется. Вместе с тем, в зернах феррита имеются характерные для металлов с ОЦК решетки полосы скольжения. Во всех исследуемых сталях наблюдается значительное измельчение зерна, изменение формы и размеров цементитных пластин. Исследования поперечных шлифов (рис. 1) показали, что строение деформированного металла от поверхности вглубь неоднородно. Наибольшее изменение размеров и формы структурных составляющих происходит на поверхности образцов, подвергнутых воздействию деформирующего инструмента. Морфология зерен в сердцевине незначительно отличается от исходной. Вместе с тем металлографическими исследованиями сталей 20 и 45 установлено, что после пластической деформации количество перлита в приповерхностных участках становится меньше, а в сердцевине образцов больше, что указывает на диффузию углерода от поверхности вглубь.

В ходе проведенных экспериментальных исследований установлено, что с увеличением степени пластической деформации во всех сталях наблюдается повышение твердости. Наибольший прирост твердости достигается в стали с содержанием углерода 0,8%, подвергнутой пластическому деформированию со степенью деформации $\varepsilon = 25\%$ (рис. 2). С увеличением степени пластической деформации твердость этой стали снижается, что связано с дроблением пластин цементита и диффузией углерода в ферритную составляющую.

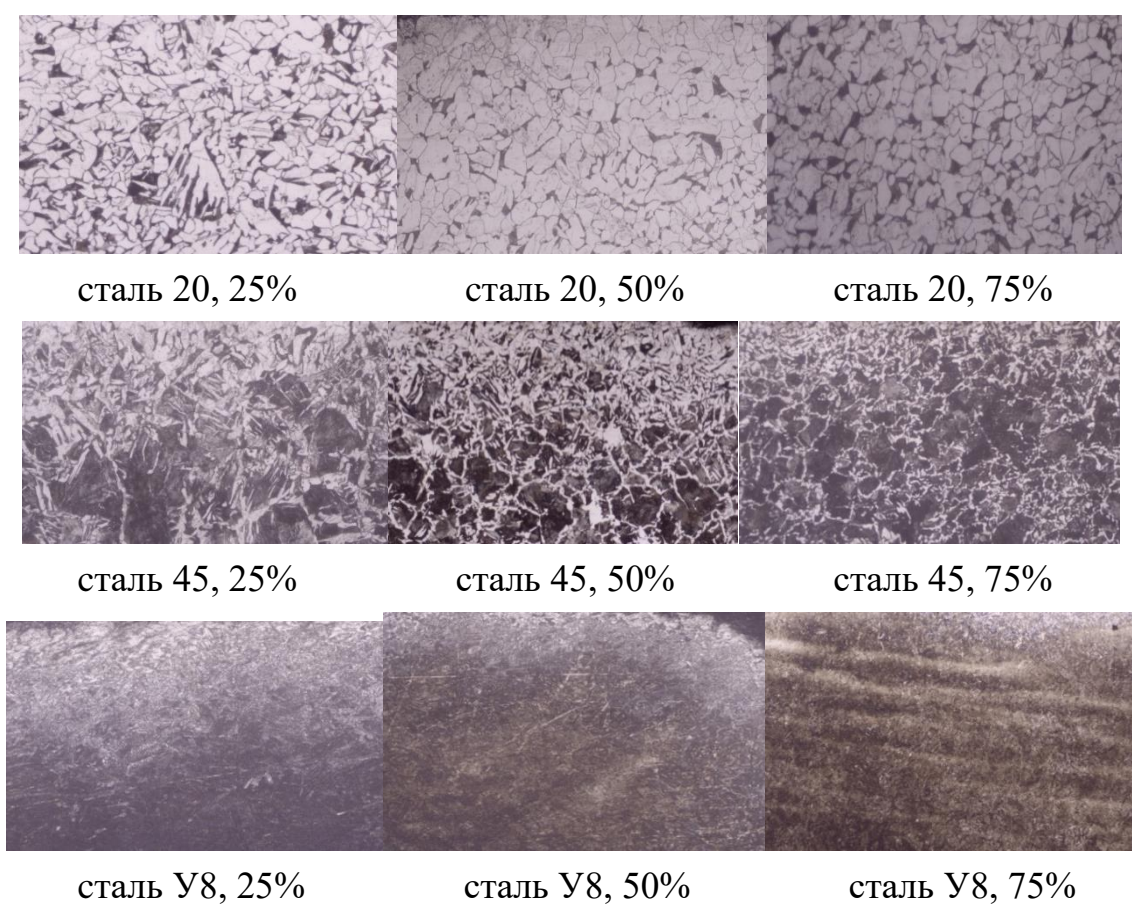


Рис. 1. Микроструктуры сталей 20, 45 и У8 после пластического деформирования с различной степенью деформации, x200

В среднеуглеродистых сталях прирост твердости после пластической деформации не такой значимый, как в высокоуглеродистых и составляет около 40%. Металлографическим анализом установлено, что при пластической деформации углеродистых сталей происходит диффузионное перераспределение углерода от поверхности вглубь, в результате чего поверхность стали обедняется углеродом, и основной вклад в упрочнение сталей вносят зернограницный и дислокационный механизмы.

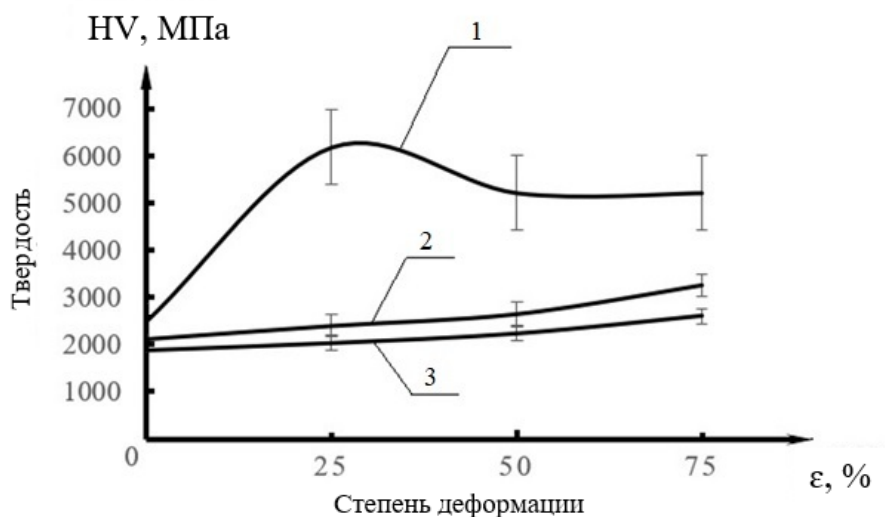


Рис. 2. Влияние степени пластической деформации на твердость сталей: 1 – У8, 2 – 45, 3 – 20

Таким образом, пластическая деформация сталей перлитного класса повышает их твердость. С увеличением содержания углерода прирост уровня упрочнения возрастает, при содержании углерода в стали 0,8% максимальное упрочнение достигается при степени пластической деформации 25%, при большей деформации наблюдается снижение твердости, что объясняется диффузией углерода в феррит. Показано, что при пластической деформации углеродистых сталей происходит диффузионное перераспределение углерода от поверхности вглубь, в результате чего поверхность стали обедняется углеродом, и основной вклад в упрочнение сталей вносят зернограницный и дислокационный механизмы.

Исследование выполнено при поддержке РФФ, Грант 22-29-00986

Литература

1. Матюнин В.М. *Металловедение в теплоэнергетике: учебное пособие для вузов.* – М.: Издательский дом МЭИ, 2008. – 328 с.
2. Лахтин Ю.М., *Металловедение и термическая обработка металлов. Учебник для вузов.* 5-е изд. перераб. и доп. – М.: ООО «ТИД Аз-Book», 2009. – 448 с.
3. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. *Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений.* – 4-е изд. переработанное. – М.: ООО «Издательский дом Альянс» - 528 с.
4. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. *Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий.* М.: Машиностроение, 2003. 384 с.
5. Счастливцев В.М., Терещенко Н.А., Яковлева И.Л., Чукин М.В. *Формирование аксиальной текстуры при волочении стали // Физическая химия.* 2014. Т. 459. №5. С. 574-577.
6. Дегтярев М.В., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Копылов В.И. *Установление соответствия между степенью деформации, твердостью и размерами элементов структуры железа и конструкционных сталей при большой деформации различными способами // Физическая мезомеханика.* 2013. Т.16. №6. С. 71-80.

РАВНОКАНАЛЬНОЕ УГЛОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ МЕДНОЙ ЗАГОТОВКИ ПО СХЕМЕ ПОЛУЧЕНИЯ ШАЙБЫ ГРОВЕРА

А.М. Иванов, С.Н. Махарова, Е.С. Александрова, А.В. Птицына

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр», Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН
677980 Якутск, ул. Октябрьская, 1
e-mail: iam53@mail.ru

Аннотация. Рассматриваются новая схема и устройство для равноканального углового прессования (РКУП) объемной металлической заготовки по схеме получения шайбы Гровера. Устройство изготовлено с реализацией схемы РКУП по изобретению. Проведено РКУП призматической медной заготовки. Представлены данные по микротвердости меди на различных участках заготовки после РКУП.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, медь, призматическая заготовка, микротвердость.

EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING OF A COPPER BILLET ACCORDING TO THE SCHEME OF OBTAINING A GROVER WASHER

A.M. Ivanov, S.N. Makharova, E.S. Aleksandrova, A.B. Ptisyna

Yakutsk Science Center Federal Research Center,
V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North
1 Oktyabrskaya Str., Yakutsk, 677980 Russia

Abstract. A new scheme and device for equal-channel angular pressing (ECAP) of a bulk metal billet according to the Grover washer production scheme are considered. The device is manufactured with the implementation of the ECAP scheme according to the invention. ECAP of a prismatic copper billet was carried out. Data are presented on the microhardness of copper in various parts of the billet after ECAP.

Keywords: equal-channel angular pressing, copper, prismatic billet, microhardness.

Введение

В области обработки материалов давлением с применением интенсивной пластической деформации (ИПД) наиболее перспективным направлением представляется реализация таких схем, которые бы позволяли одновременно упрочнять металлический материал и получать прототипы изделий, наиболее близкие к реальным. К тому же объединение операции упрочнения материала и

получение изделия в одном технологическом процессе и одном устройстве рационально с точки зрения технологичности, сокращения маршрута получения изделия и экономии материала. Как известно, в большинстве случаев, сначала упрочняют металлические материалы, а затем из них изготавливают само изделие. В таком случае технологическая цепочка неоправданно удлиняется, а расход материала существенно увеличивается.

С точки зрения достижения уникальных физико-механических свойств металлических материалов за счет изменения их структурно-фазового состояния нашли широкое применение методы ИПД [1–13 и др.]. Кручение под высоким давлением (КВД) обеспечивает высокую степень накопленной деформации в материале [1]. Широко используемая схема РКУП реализует простой сдвиг в месте пересечения каналов с вариацией угла их пересечения [2, 3]. РКУП по сравнению с КВД позволяет упрочнять металлический материал большего размера. Существуют различные вариации этого метода [3]. РКУП в многопроходной матрице с пятью углами сопряжения каналов соответствует классическому РКУП по маршруту С в пять проходов [4]. В так называемом РКУП в параллельных каналах реализуются две последовательные сдвиги в параллельных каналах за один проход в одной матрице (метод РКУП-ПК) [5, 6]. В этой работе отмечается достижение однородного распределения деформации по всей заготовке и однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Непрерывный процесс РКУП для обработки длинномерных прутков показан, в частности, в [7] при РКУП-К (комбинация РКУП и Conform-процесса). Существуют и другие альтернативные схемы РКУП.

Разработка эффективных схем РКУП, позволяющих расширить технические возможности метода, в частности, с получением детали или изделия, является актуальной научно-технической задачей.

Целью работы является применение разработанного устройства РКУП для упрочнения призматической медной заготовки по схеме получения шайбы Гровера и оценка его эффективности по микротвердости.

Равноканальное угловое прессование

Согласно изобретению [14], устройство для РКУП металлической заготовки для получения упрочненной заготовки в виде шайбы

Гровера содержит верхнюю полуматрицу с вертикальным каналом и нижнюю полуматрицу, при этом упомянутые верхняя и нижняя полуматрицы выполнены с дугообразным составным каналом в виде разорванного круга, проходящим через обе матрицы по винтовой линии с наклоном, начало и конец дугообразного канала расположены в разных плоскостях, а поперечное сечение вертикального и дугообразного каналов равно сечению металлической заготовки. Такая пространственная геометрия канала по винтовой линии с наклоном, способствует получению упроченной металлической заготовки в форме шайбы Гровера.

Схема устройства для РКУП металлической заготовки представлена на рис. 1.

Для РКУП призматической металлической заготовки в вертикальный канал 3 верхней полуматрицы 1 устанавливают заготовку 4 из металлического материала, которая под воздействием пуансона 5 продавливается в дугообразный винтовой канал 6. Заготовка 4, перемещаясь из вертикального канала 3 в дугообразный винтовой канал 6 с углом наклона α , деформируется в месте пересечения каналов как при равноканальном угловом прессовании. Для получения шайбы Гровера металлическая заготовка продавливается по дугообразному винтовому каналу под углом α .

Методика исследований

Исследуемый материал – техническая медь по химическому составу (в %): 99,1 Cu, 0,427 Zn, 0,132 Pb, <0,01 Sn, <0,005 P, 0,0028 Mn, 0,0054 Fe, 0,126 Ni, 0,0587 Si, <0,005 Mg, 0,0063 Cr, 0,0013 Al, 0,0077 S, <0,001 As, <0,01 Be, 0,0011 Ag, 0,0238 Co, 0,0235 Bi, <0,002 Cd и 0,0062 Zr соответствует марке М4. Химический анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре «Foundry-Master» фирмы «Worldwide Analytical Systems AG (WASAG, Германия)».

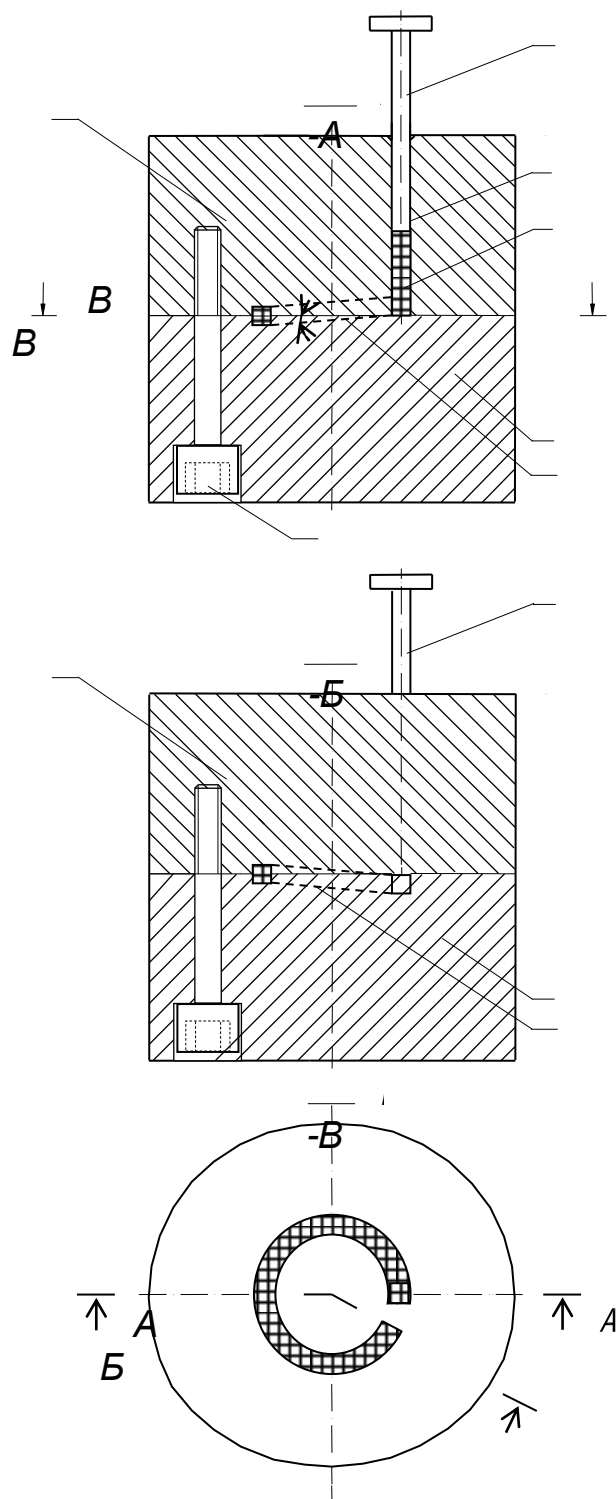


Рис. 1. Схема устройства для РКУП призматической заготовки (1 и 2 – верхняя и нижняя полуматрицы, соответственно, 3 – вертикальный канал, 4 – заготовка, 5 – пуансон, 6 – канал, 7 – винт).

РКУП при комнатной температуре были подвергнуты призматические заготовки из меди с поперечным сечением 4×4 мм и длиной 26 мм на созданном устройстве (рис. 2). Оснастка

представляет из себя составную матрицу, в которой выполнен составной дугообразный винтовой канал под углом $\alpha=3^{\circ}55'$ к плоскости состыковки полуматриц. Угол пересечения вертикального канала с винтовым каналом составляет 90° . При продавливании заготовки в месте пересечения каналов реализуется сдвиговая деформация. РКУП выполнялось с помощью универсальной испытательной машины «Инстрон-1195» (Великобритания) с усилием 100 кН. Для уменьшения поверхностного трения заготовки о стенки канала использовалась смазка Росойл-Ангелина с добавками графитовых чешуек.



Рис. 2. Вид устройства в разобранном виде для РКУП призматической металлической заготовки с получением шайбы Гровера.

Измерения микротвердости проводили методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н и времени выдержки 10 сек. Значения микротвердости рассчитывали по известной формуле.

Результаты исследований

При РКУП нагружение призматической заготовки выполняли до того момента, пока примерно её половина не продавится в дугообразный винтовой канал. Затем разбирали оснастку и извлекали заготовку (рис. 3). На рис. 4 указаны зоны на поверхности отдельных частей заготовки, подготовленных для измерения микротвердости.



Рис. 3. Призматическая заготовка из меди, извлеченная из разборной матрицы устройства.

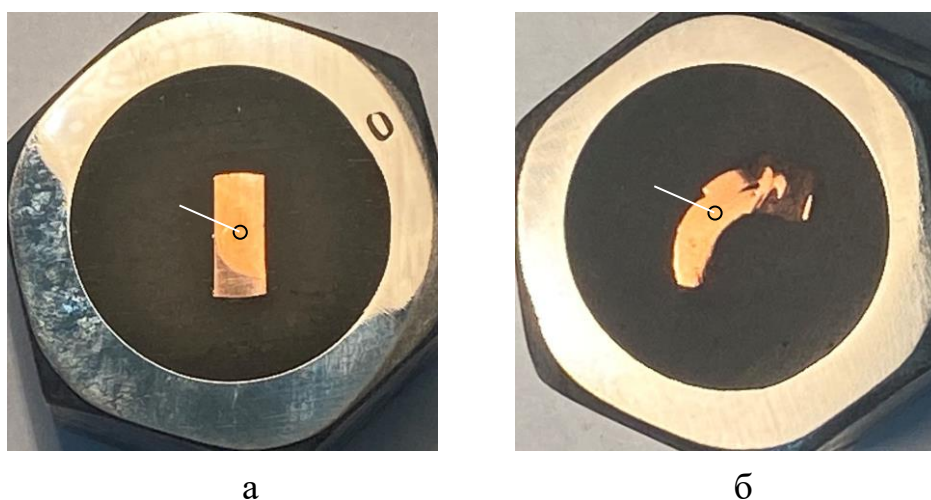


Рис. 4. Образцы из медной заготовки после РКУП для измерения микротвердости:
 а – вертикальный участок, б – дугообразный участок.
 Данные по микротвердости меди приведены в таблице 1.

Таблица 1. Микротвердость меди на различных зонах заготовки

Зона	Hv, МПа
Вертикальный участок, зона 1	910
Дугообразный участок, зона 2	1015

Как видно из таблицы 1, в результате РКУП значение микротвердости Hv меди в зоне 2 дугообразного участка заготовки

повышается в $\sim 1,12$ раз по сравнению со значениями H_v в зоне I вертикального участка, в котором происходит осадка заготовки.

Выводы

Таким образом, на примере призматической медной заготовки показана возможность РКУП и получения шайбы Гровера с одновременным упрочнением материала с помощью данного устройства.

Благодарности и источники финансирования

Работа выполнена в рамках проекта № 0297-2021-003 Программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Литература

1. Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М.: Изд-во иностранной литературы, **1955**.
2. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, **1994**.
3. Валиев Р.З., Жилиев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб.: Эко-Вектор, **2017**.
4. Nakashima K., Horita Z., Nemoto M., Landdon T.G. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains. *Mater. Sci. Eng.: A*. **2000**, 281 (1), 82-87.
5. Liu Z.Y., Liang G.X., Wang E.D., Wang Z.R. The effect of cumulative large plastic strain on the structure and properties of a Cu-Zn alloy. *Mater. Sci. Eng.: A*. **1998**, 242 (1), 137-140.
6. Raab G.I. Plastic flow at equal channel angular processing in parallel channels. *Mater. Sci. Eng.: A*. **2005**, 410-411 (1), 230-233.
7. Raab G.I., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform, *Mater. Sci. Eng.: A*. **2004**, 382 (1-2), 30-34.
8. Zhu Y.T., Jiang H., Huang J., Lowe T.C. A new route to bulk nanostructured metals. *Metall. Mater. Trans. A*. **2001**, 32, 1559-1562.
9. Salishchev G.A., Valiakhmetov O.R., Galeyev R.M. Formation of submicrocrystalline structure in the titanium alloy VT8 and its influence on mechanical properties. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28 (11), 2898-2902.
10. Лотков А.И., Гришков В.Н., Дударев Е.Ф., Гирсова Н.В., Табаченко А.Н. Формирование ультрамелкозернистого состояния, мартенситные превращения и неупругие свойства никелида титана после «abc»-прессования. *Вопросы материаловедения*. **2008**, 53 (1), 161-165.
11. Stolyarov V.V. Features of deformation behavior at rolling and tension under current in TiNi alloy. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2010**, 25, 194-202.
12. Park K-T., Park L., Kim H.J., etc., Analysis on dynamic tensile extrusion behavior of UFG OFHC Cu in 2014 IOP Conf. Ser.: *Mater. Sci. and Eng.* **2014**, 63 012144 (<http://iopscience.iop.org/1757-899X/63/1/012144>).
13. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Орлов Д.В., Сынков С.Г. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации. Донецк: Фирма ТЕАН, **2003**.
14. Иванов А.М., Паршин Г.М., Иванов Д.В. Устройство для равноканального углового прессования металлической заготовки с получением шайбы Гровера. Заявка на предполагаемое изобретение № 2022133971 А от 23.12.2022.

СЕКЦИЯ 12 ХИМИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ДВИЖЕНИЕ ЦИЛИНДРА ПО МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ СЛОЯ ЖИДКОСТИ

О. Г. Завьялов

Аннотация. Рассмотрена структура сил, действующих на цилиндр с учетом смазочного слоя, нанесенного на металлическую поверхность. Получена замкнутая система дифференциальных нелинейных уравнений движения цилиндра по металлической поверхности. Решены вопросы устойчивости движения цилиндра по поверхности.

Ключевые слова: смазочный слой, голономная система, позиционные силы, гироскопические силы, диссипативные силы, тензор скоростей деформации.

Введение

Движение цилиндра по металлической поверхности с учетом слоя жидкости в качестве смазочного вещества существенно отличается от качения цилиндра по сухой поверхности, без слоя жидкости. [1–3]. При решении задач качения цилиндра по поверхности необходимо решать следующие задачи гидродинамической теории смазки:

– развитие гидродинамической теории смазки роторов с учетом нестационарного пространственного течения смазки при любом движении ротора;

– выяснение структуры сил, действующих со стороны смазочного слоя на ротор при нестационарном течении смазки, и учет упругих, демпфирующих, гироскопических и инерционных сил смазочного слоя, а также нестационарных расходов смазки;

– разработка метода синтеза подобных конструкций с учетом принципов гидродинамической теории смазки, имеющих заданные интегральные характеристики смазочного слоя.

Решение этих задач позволяет записать замкнутую систему дифференциальных нелинейных уравнений движения ротора и дополнительных уравнений, которые необходимо рассматривать при решении задач гидродинамической теории смазки.

В данной работе рассматривается структура сил смазочного слоя при качении цилиндра по металлической поверхности.

Цель работы – исследовать структуру сил, действующих со стороны смазочного слоя на цилиндр, движущийся по металлической поверхности.

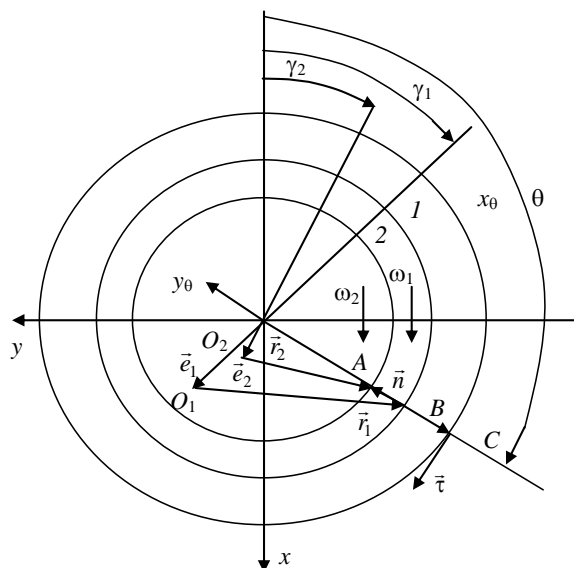


Рисунок 1. Поперечное сечение цилиндров (опоры и ротора)

Постановка и решение задачи

Твердое тело в произвольных опорах представляет собой голономную механическую систему, на которую действует главный вектор \vec{F} и главный момент \vec{M} внешних заданных сил и реакций \vec{F}_p и \vec{M}_p . Все обобщенные силы в уравнениях движения могут быть записаны в виде $G_i = G_i^{(1)} + G_i^{(2)} + G_i^{(3)}$, где $G_i^{(1)}$ зависят от обобщенных координат q_k и называются позиционными силами; $G_i^{(2)}$ относятся к диссипативным силам; $G_i^{(3)}$ относятся к гироскопическим силам, которые могут быть порождены не только кориолисовым ускорением [3]. В качестве обобщенных координат могут быть приняты координаты, определяющие положение центра масс тела, и три эйлеровых угла.

В матричном виде уравнения возмущенного движения тела вблизи равновесного положения записываются следующим образом:

$$A\Delta\ddot{q} + B\Delta\dot{q} + \tilde{A}\Delta\dot{q} + C\Delta q + E\Delta q = X(t) \quad (1)$$

Слагаемое $A\Delta\ddot{q}$ является инерционным членом, элементы матрицы A учитывают не только массу твердого тела, но также присоединенную массу жидкости (смазки). Слагаемое $B\Delta\dot{q}$

представляет собой демпфирующий член, элементы матрицы B определяются при решении задач гидродинамической теории смазки. Слагаемое $\tilde{A}\Delta\dot{q}$ является гироскопическим членом с кососимметрической матрицей \tilde{A} . Слагаемое $C\Delta q$ — жесткостный член, элементы матрицы C определяются при решении задач гидродинамической теории смазки. Наконец, член $E\Delta q$ является квазигироскопическим членом с кососимметрической матрицей. Матрица-столбец X учитывает прочие возмущения, в том числе внешние.

Рассмотрим структуру сил, действующих на твердое тело со стороны смазочного слоя. В сечении цилиндров (ротора и опоры), перпендикулярных их осям, изображены контуры 2 и 1 (рисунок). Цилиндры вращаются с угловыми скоростями ω_2 и ω_1 , соответственно. Кроме того, их оси подвижны и параллельны друг другу в каждый момент времени. Положение контура 2 определяется вектором \vec{e}_2 и углом γ_2 , а контура 1 — вектором \vec{e}_1 и углом γ_1 .

Функции времени $\omega_i = \omega_i(t)$; $\vec{e}_i = \vec{e}_i(t)$; $\gamma_i = \gamma_i(t)$ ($i=1, 2$) заранее неизвестны и подлежат определению.

Запишем векторные равенства

$$\vec{e}_2 + \vec{r}_2 = \vec{R} + \vec{h}_2; \quad \vec{e}_1 + \vec{r}_1 = \vec{R} + \vec{h}_1 \quad (2)$$

Умножим каждое из равенств (2) скалярно на единичный вектор \vec{n} в точке C и найдем уравнения контуров 2 и 1:

$$h_2 = \vec{h}_2 \vec{n} = (\vec{e}_2 + \vec{r}_2 - \vec{R}) \vec{n}; \quad h_1 = \vec{h}_1 \vec{n} = (\vec{e}_1 + \vec{r}_1 - \vec{R}) \vec{n}. \quad (3)$$

Запишем скалярные произведения векторов, входящих в равенства (3):

$$\vec{e}_2 \vec{n} = e_2 \cos(\theta - \gamma_2); \quad \vec{e}_1 \vec{n} = e_1 \cos(\theta - \gamma_1); \quad \vec{r}_2 \vec{n} = -r_2; \quad \vec{r}_1 \vec{n} = -r_1; \quad \vec{R} \vec{n} = -R. \quad (4)$$

С учетом (4) уравнения контуров 2 и 1 примут следующий вид:

$$h_2 = e_2 \cos(\theta - \gamma_2) - r_2 + R; \quad h_1 = e_1 \cos(\theta - \gamma_1) - r_1 + R.$$

Пусть толщина слоя определяется равенством [4]

$$h = (\vec{h}_2 - \vec{h}_1) \vec{n} = e_2 \cos(\theta - \gamma_2) - e_1 \cos(\theta - \gamma_1) - r_2 + r_1.$$

Обозначим $r_2 - r_1 = \delta$, ($r_1 > r_2$) и запишем толщину слоя в следующем виде:

$$h = \delta[1 + \chi_2 \cos(\theta - \gamma_2) - \chi_1 \cos(\theta - \gamma_1)],$$

где $\chi_2 = \frac{e_2}{\delta}$; $\chi_1 = \frac{e_1}{\delta}$ — относительные эксцентриситеты цилиндров.

Точка O для полярных координат является особой точкой, поэтому положение двух цилиндров удобнее определять декартовыми координатами:

$$x_2 = e_2 \cos \gamma_2; \quad y_2 = e_2 \sin \gamma_2; \quad x_1 = e_1 \cos \gamma_1; \quad y_1 = e_1 \sin \gamma_1.$$

Тогда толщину слоя можно записать в следующем виде:

$$h = \delta[1 + (\chi_2 \cos \theta \cos \gamma_2 - \sin \theta \sin \gamma_2) - \chi_1 (\cos \theta \cos \gamma_1 - \sin \theta \sin \gamma_1)] = \delta[1 + (\xi_2 - \xi_1) \cos \theta + (\eta_2 - \eta_1) \sin \theta],$$

где $\xi_i = \frac{x_i}{\delta}$; $\eta_i = \frac{y_i}{\delta}$ — безразмерные декартовы координаты.

Компоненты скоростей для точек A и B цилиндров имеют следующий вид:

$$u_2 = \omega_2 r_2 + \delta[\dot{\chi}_2 \sin(\theta - \gamma_2) - \chi_2 \dot{\gamma}_2 \cos(\theta - \gamma_2)];$$

$$v_2 = -\delta[\omega_2 \chi_2 \sin(\theta - \gamma_2) - \dot{\chi}_2 \cos(\theta - \gamma_2) - \chi_2 \dot{\gamma}_2 \sin(\theta - \gamma_2)] \quad \text{при } y_\theta = h_2;$$

$$u_1 = \omega_1 r_1 + \delta[\dot{\chi}_1 \sin(\theta - \gamma_1) - \chi_1 \dot{\gamma}_1 \cos(\theta - \gamma_1)];$$

$$v_1 = -\delta[\omega_1 \chi_1 \sin(\theta - \gamma_1) - \dot{\chi}_1 \cos(\theta - \gamma_1) - \chi_1 \dot{\gamma}_1 \sin(\theta - \gamma_1)] \quad \text{при } y_\theta = h_1.$$

Исходное уравнение для определения гидродинамического давления в тонком слое вязкой жидкости имеет следующий вид [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x_\theta} = & 6\mu \frac{1}{(h_2 - h_1)^3} \left[(u_2 + u_1)(h_2 - h_1) - 2q + 2 \int_0^x \left[(v_2 - v_1) - u_2 \frac{\partial h_2}{\partial x_\theta} + u_1 \frac{\partial h_1}{\partial x} \right] dx_\theta \right] - \\ & - \frac{\rho}{(h_2 - h_1)^2} \left[(u_2 + u_1)(h_2 - h_1) - 2q + 2 \int_0^x \left[(v_2 - v_1) - u_2 \frac{\partial h_2}{\partial x_\theta} + u_1 \frac{\partial h_1}{\partial x_\theta} \right] dx_\theta \right] (v_2 - v_1) - \\ & - \frac{\rho}{h_2 - h_1} \left[\frac{dq}{dt} - u_2 \frac{\partial h_2}{\partial x_\theta} + u_1 \frac{\partial h_1}{\partial x_\theta} \right] - \frac{\partial}{\partial t} \int_0^x \left[(v_2 - v_1) - u_2 \frac{\partial h_2}{\partial x_\theta} + u_1 \frac{\partial h_1}{\partial x_\theta} \right] dx_\theta + \frac{\rho}{h_2 - h_1} (u_2 v_1 - u_1 v_2). \end{aligned} \quad (5)$$

С учетом приведенных равенств уравнение (5) преобразуется следующим образом:

$$\frac{\partial p}{\partial x_0} = 6\mu \frac{1}{h^3} \left[(u_2 + u_1)h - 2q + 2 \int_0^{x_0} \dot{h} dx_0 \right] \left(1 - \frac{1}{6\nu} (v_2 - v_1)h \right) - \frac{\rho}{h} \left[\dot{q} - \int_0^{x_0} \dot{h} dx_0 - u_2 \dot{h}_2 + u_1 \dot{h}_1 + (u_2 v_1 - u_1 v_2) \right]. \quad (6)$$

Вычислим функции, входящие в уравнение (6):

$$\begin{aligned} \ddot{h} &= \delta \left[(\ddot{\xi}_2 - \ddot{\xi}_1) \cos \theta + (\ddot{\eta}_2 - \ddot{\eta}_1) \sin \theta \right]; \\ \dot{h}_2 &= \delta \left(\dot{\xi}_2 \cos \theta + \dot{\eta}_2 \sin \theta \right); \\ \dot{h}_1 &= \delta \left(\dot{\xi}_1 \cos \theta + \dot{\eta}_1 \sin \theta \right). \end{aligned}$$

В качестве характерной скорости выберем скорость вращения цилиндра ω_2 , а также допустим, что

$$r_1 \approx R; \quad r_2 = r_1 - \delta \approx r_1; \quad \frac{\omega_1}{\omega_2} = \Omega.$$

Уравнение для распределения давления запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial \theta} &= \frac{6\mu\omega_2 R^2}{\delta^2} \left\{ (1 + \Omega) \left[1 - 2(\Delta\xi_2 - \Delta\xi_1) \cos \theta - 2(\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1) \sin \theta \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2q}{\delta\omega_2 R} \left[1 - 3(\Delta\xi_2 - \Delta\xi_1) \cos \theta - 3(\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1) \sin \theta \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\omega_2} \left[(\Delta\dot{\xi}_2 - \Delta\dot{\xi}_1) \sin \theta - (\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) \cos \theta + (\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) \right] \right\} + \\ &+ \frac{1}{6} \frac{\delta^2 \omega_2}{\nu} \left[(1 + \Omega) \left(\Delta\xi_2 - \Omega\Delta\xi_1 - \frac{\Delta\dot{\eta}_2}{\omega_2} + \frac{\Delta\dot{\eta}_1}{\omega_2} \right) \sin \theta - (1 + \Omega) \left(\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1 + \frac{\Delta\dot{\xi}_2}{\omega_2} - \frac{\Delta\dot{\xi}_1}{\omega_2} \right) \cos \theta - \right. \\ &- \frac{2q}{r_2 \delta \omega_2} \left[\left(\Delta\xi_2 - \Omega\Delta\xi_1 - \frac{\Delta\dot{\eta}_2}{\omega_2} + \frac{\Delta\dot{\eta}_1}{\omega_2} \right) \sin \theta \right] - \frac{2q}{r_2 \delta \omega_2} \left[\left(\Delta\eta_2 - \Omega\Delta\eta_1 + \frac{\Delta\dot{\xi}_2}{\omega_2} - \frac{\Delta\dot{\xi}_1}{\omega_2} \right) \cos \theta \right] - \\ &\quad \left. - \frac{\dot{q}}{r_2 \delta \omega_2} \frac{1}{\omega_2} \left[1 - (\Delta\xi_2 - \Delta\xi_1) \cos \theta - (\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1) \sin \theta \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\omega_2^2} \left[(\Delta\ddot{\xi}_2 - \Delta\ddot{\xi}_1) \sin \theta - (\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) \cos \theta + (\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{\omega_2} (\Delta\dot{\xi}_2 \cos \theta + \Delta\dot{\eta}_2 \sin \theta) - \Omega \frac{1}{\omega_2} (\Delta\dot{\xi}_1 \cos \theta + \Delta\dot{\eta}_1 \sin \theta) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_2} \left[\left(\Omega\Delta\xi_1 \sin \theta - \Omega\Delta\eta_1 \cos \theta - \frac{\Delta\dot{\xi}_1}{\omega_2} \cos \theta - \frac{\Delta\dot{\eta}_1}{\omega_2} \sin \theta \right) \right] - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_2} \left[\Omega \left(\Delta\xi_2 \sin \theta - \Delta\eta_2 \cos \theta - \frac{\Delta\dot{\xi}_2}{\omega_2} \cos \theta - \frac{\Delta\dot{\eta}_2}{\omega_2} \sin \theta \right) \right] \right] \right\}. \quad (7) \end{aligned}$$

В уравнении (7) введем два основных параметра. Один из них

$$\frac{6\mu\omega_2 r_2^2}{\delta^2 p_0} = \Lambda$$

является безразмерным параметром гидродинамического давления. Второй параметр

$$\frac{\delta^2 \omega_2}{\nu} = \text{Re}$$

представляет собой число Рейнольдса для тонкого вязкого слоя жидкости.

Отношение $\bar{p} = \frac{p}{p_0}$ является безразмерным гидродинамическим давлением.

Число Рейнольдса для тонкого слоя жидкости лежит в диапазоне $\text{Re} < 1$; это указывает на то, что течение в тонком слое обычно бывает ламинарным.

Параметр Λ одинаков для сжимаемых и несжимаемых сред, однако в случае несжимаемых сред гидродинамическое давление линейно зависит от него.

Введем безразмерное время $\tau = \omega_2 t$ и в дальнейшем дифференцирование по безразмерному времени

$$\frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{1}{\omega_2} \frac{\partial}{\partial t}$$

будем обозначать точкой над обозначением переменной.

С учетом введенных безразмерных параметров уравнение (7) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \theta} = \Lambda \left\{ (1 + \Omega) - 2Q + 2(\Delta \dot{\eta}_2 - \Delta \dot{\eta}_1) - 2[(1 + \Omega)(\Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) - 3Q(\Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) + \right. \\ \left. + (\Delta \dot{\eta}_2 - \Delta \dot{\eta}_1)] \cos \theta - 2 \left[(1 + Q)(\Delta \eta_2 - \Delta \eta_1) - 3Q(\Delta \eta_2 - \Delta \eta_1) - (\Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) \right] \sin \theta + \right. \\ \left. + \frac{\text{Re}}{6} \left[(\Delta \ddot{\eta}_2 - \Delta \ddot{\eta}_1) - \dot{Q} + (1 + \Omega)(\Delta \dot{\xi}_2 - \Omega \Delta \dot{\xi}_1 - \Delta \dot{\eta}_2 - \Delta \dot{\eta}_1) \sin \theta \right] - \right. \\ \left. - (1 + \Omega)(\Delta \eta_2 - \Omega \Delta \eta_1 + \Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) \cos \theta - 2Q \left[(\Delta \dot{\xi}_2 - \Omega \Delta \dot{\xi}_1 - \Delta \dot{\eta}_2 + \Delta \dot{\eta}_1) \sin \theta - \right. \right. \\ \left. \left. - (\Delta \eta_2 - \Omega \Delta \eta_1 + \Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) \cos \theta \right] + \dot{Q} \left[(\Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) \cos \theta + (\Delta \eta_2 - \Delta \eta_1) \sin \theta \right] + \right. \\ \left. + \left[(\Delta \ddot{\xi}_2 - \Delta \ddot{\xi}_1) \sin \theta - (\Delta \ddot{\eta}_2 - \Delta \ddot{\eta}_1) \cos \theta + \left[(\Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) (1 + \Omega) \cos \theta + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (\Delta \dot{\eta}_2 - \Delta \dot{\eta}_1) (1 + \Omega) \sin \theta - \Omega (\Delta \dot{\xi}_2 - \Delta \dot{\xi}_1) \sin \theta + \Omega (\Delta \eta_2 - \Delta \eta_1) \cos \theta \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

На основе уравнения (8) рассмотрим структуру сил, действующих со стороны слоя смазки на твердое тело. Ограничимся случаем полного охвата ротора смазкой, который имеет место для быстроходных роторов, вращающихся с большой угловой скоростью ω_2 .

Положение 1. Решение любой гидродинамической задачи для опор скольжения начинается с определения расходов смазки. Так как рассматривается плоская задача, необходимо найти расход Q . Остальные расходы равны нулю [2].

Допустим, что давление p является периодической однозначной функцией с периодом 2π и запишем следующее условие:

$$\int_0^{2\pi} \frac{\partial p}{\partial \theta} d\theta = p(2\pi) - p(0) = 0 \quad (9)$$

В условие (9) подставим (8) и получим

$$2\pi \left\{ \Lambda \left[1 + \Omega - 2Q + 2(\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) + \frac{\text{Re}}{6} (\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) - \dot{Q} \right] \right\} = 0$$

Для нахождения Q приходим к дифференциальному уравнению

$$\dot{Q} + \frac{12}{\text{Re}} Q = (\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) + \frac{12}{\text{Re}} (\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) + \frac{6}{\text{Re}} (1 + \Omega) \quad (10)$$

Общее решение уравнения (10) имеет вид

$$Q = Ce^{-\frac{12}{\text{Re}}t} + \int e^{-\frac{12}{\text{Re}}(t-\tau)} \left[(\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) + \frac{12}{\text{Re}} (\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) + \frac{6}{\text{Re}} (1 + \Omega) \right] d\tau$$

Интегрируя по частям, придем к следующему решению уравнения:

$$Q = Ce^{-\frac{12}{\text{Re}}t} + (\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) + \frac{1 + \Omega}{2}$$

При $t \rightarrow \infty$ можем принять

$$Q = (\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) + \frac{1 + \Omega}{2}$$

Расход смазки Q может быть подсчитан, если известны функции времени

$$\Delta \xi_i = \Delta \xi_i(t); \quad \Delta \eta_i = \Delta \eta_i(t).$$

Если же эти функции нулевые, т. е. центры ротора и внешнего цилиндра неподвижны, а сами они вращаются, то

$$Q = \frac{1 + \Omega}{2}.$$

В размерном виде это равенство имеет вид

$$Q = \frac{q}{r_2 \omega_2 \delta} = \frac{1 + \frac{\omega_1}{\omega_2}}{2} \quad \text{ИЛИ} \quad q = \delta r_2 \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}.$$

Положение 2. Определение гидродинамического давления не дает возможность найти главный вектор сил, действующий на твердое тело со стороны смазки. Сначала необходимо определить напряженное состояние в каждой точке тонкого вязкого слоя. Рассмотрим матрицу, образованную из компонент тензора скоростей деформации:

$$\dot{E} = \begin{pmatrix} \dot{e}_{xx} = \frac{\partial v_x}{\partial x_\theta} & \dot{e}_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y_\theta} + \frac{\partial v_y}{\partial x_\theta} \right) & \dot{e}_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x_\theta} \right) \\ \dot{e}_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial x_\theta} + \frac{\partial v_x}{\partial y_\theta} \right) & \dot{e}_{yy} = \frac{\partial v_y}{\partial y_\theta} & \dot{e}_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y_\theta} \right) \\ \dot{e}_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x_\theta} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) & \dot{e}_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y_\theta} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) & \dot{e}_{zz} = \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}.$$

Так как течение жидкости принято плоским, то все производные по координатам z должны быть исключены и, кроме того, предполагается, что $v_z = 0$. В матрице \dot{E} сохраним только компоненты по координате y_θ , направленной по толщине слоя:

$$\dot{E} = \begin{pmatrix} \dot{e}_{xx} = 0 & \dot{e}_{xy} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial y_\theta} \\ \dot{e}_{yx} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial y_\theta} & \dot{e}_{yy} = \frac{\partial v_y}{\partial y_\theta} \end{pmatrix}.$$

В соответствии с принятой гипотезой для тонкого слоя необходимо учесть следующие компоненты тензора напряжений:

$$\sigma_{xx} = -p; \quad \sigma_{xy} = \mu \frac{\partial v_x}{\partial y_0}; \quad \sigma_{yy} = -p + 2\mu \frac{\partial v_y}{\partial y_0}.$$

Вектор \bar{p}_n будет иметь вид

$$\bar{p}_n = \sigma_{yy} \bar{n} + \sigma_{xy} \bar{\tau}.$$

Вектор напряжения $\bar{p}_\tau = \sigma \bar{\tau}$ можно представить в следующем виде:

$$\bar{p}_\tau = \sigma_{xx} \bar{\tau} + \sigma_{xy} \bar{n}.$$

Положение 3. Определив напряженное состояние в каждой точке смазочной среды, можем перейти к вычислению главного вектора сил, действующих на твердое тело. Для этого сначала заметим, что вектор нормали \bar{n} является вектором нормали к двум контурам 1 и 2, т. к. все условия существования тонкого слоя выполнены.

На контур 1 действуют следующие компоненты главного вектора:

$$p_x = l r_2 \int_0^{2\pi} p_{nn} \cos \theta \, d\theta; \quad p_y = l r_2 \int_0^{2\pi} p_{nn} \sin \theta \, d\theta,$$

где l — длина опоры.

Величина p_{nn} является периодической однозначной функцией θ . Поэтому, интегрируя равенство по частям, получим следующие равенства:

$$p_x = -l r_2 [p_{nn} \sin \theta] \Big|_0^{2\pi} + l r_2 \int_0^{2\pi} \frac{\partial p_{nn}}{\partial \theta} \sin \theta \, d\theta;$$

$$p_y = l r_2 [p_{nn} \cos \theta] \Big|_0^{2\pi} - l r_2 \int_0^{2\pi} \frac{\partial p_{nn}}{\partial \theta} \cos \theta \, d\theta.$$

Рассмотрим структуру сил, действующих на цилиндр 2. Матрица

$$\begin{pmatrix} 0 & -\pi \Lambda(1+\Omega)(\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1) \\ \pi \Lambda(1+\Omega)(\Delta\xi_2 - \Delta\xi_1) & 0 \end{pmatrix},$$

составленная из компонент этих сил, является квазигироскопической. Эта сила перпендикулярна вектору смещения тел и впервые была обнаружена Зоммерфельдом.

Матрица, составленная из компонент сил

$$\begin{pmatrix} -2\pi \Lambda(\Delta\dot{\xi}_2 - \Delta\dot{\xi}_1) & 0 \\ 0 & -2\pi \Lambda(\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) \end{pmatrix},$$

является диссипативной.

В теории смазки обнаруживаются силы, линейно зависящие от ускорений движения твердых тел:

$$\begin{pmatrix} -2\pi \frac{\text{Re}}{6}(\Delta\ddot{\xi}_2 - \Delta\ddot{\xi}_1) & 0 \\ 0 & -2\pi \frac{\text{Re}}{6}(\Delta\ddot{\eta}_2 - \Delta\ddot{\eta}_1) \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Компоненты сил, образующие матрицу

$$\begin{pmatrix} 0 & -\pi \Lambda \frac{\text{Re}}{6}(1+\Omega)(\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) \\ \pi \Lambda \frac{\text{Re}}{6}(1+\Omega)(\Delta\dot{\xi}_2 - \Delta\dot{\xi}_1) & 0 \end{pmatrix},$$

определяют гироскопическую силу, перпендикулярную вектору скорости. Одновременно сила с компонентами (10) является подъемной, аналогичной подъемной силе, возникающей при обтекании крыла потоком воздуха в теории Н. Е. Жуковского.

Компоненты сил, образующие матрицу

$$\begin{pmatrix} \pi \Lambda \Omega \frac{\text{Re}}{6}(\Delta\xi_2 - \Delta\xi_1) & 0 \\ 0 & -2\pi \Lambda \Omega \frac{\text{Re}}{6}(\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1) \end{pmatrix},$$

определяют упругую силу. Такую силу впервые обнаружили Н. Т. Полецкий и А. К. Никитин [1], рассматривая более полные уравнения, чем уравнения Рейнольдса.

Помимо этих основных сил, появляются дополнительные силы, выраженные матрицами

$$\begin{pmatrix} 0 & -\pi \Lambda_v (\Delta\eta_2 - \Omega\Delta\eta_1) \\ \pi \Lambda_v (\Delta\xi_2 - \Omega\Delta\xi_1) & 0 \end{pmatrix}; \quad (12)$$

$$\begin{pmatrix} -\pi \Lambda_v (\Delta\dot{\xi}_2 - \Delta\dot{\xi}_1) & 0 \\ 0 & -\pi \Lambda_v (\Delta\dot{\eta}_2 - \Delta\dot{\eta}_1) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Матрицы (12) и (13) появились из-за учета сдавливающих эффектов в смазочном слое.

Заключение

Структура сил, действующих со стороны смазочного слоя на ротор в опоре скольжения, носит сложный характер. Учет инерционных членов в уравнениях движения смазки позволяет обнаружить дополнительные силы, действующие в смазочном слое. Уменьшая относительный зазор и массу цилиндра, а также увеличивая радиус и длину цилиндрической опоры, можно сделать равновесное положение цилиндра в устойчивым.

Условие устойчивости идеально отбалансированного цилиндра является одновременно условием устойчивости неуравновешенного цилиндра. Этот результат относится как к абсолютно жестким, так и к гибким роторам при движении по поверхности.

Обозначения

\vec{F} — главный вектор внешних сил; \vec{M} — главный момент внешних сил; ω_1, ω_2 — угловые скорости внешнего и внутреннего цилиндров, соответственно; $\Omega = \omega_1 / \omega_2$ — отношение угловых скоростей; r_1, r_2 — радиусы внешнего и внутреннего цилиндров, соответственно; h — толщина смазочного слоя; χ_1, χ_2 — относительные эксцентриситеты внешнего и внутреннего цилиндров, соответственно; q — обобщенные координаты; ξ, η — безразмерные декартовы координаты; p — давление в смазочном слое; p_0 — внешнее давление; \bar{p} — безразмерное гидродинамическое давление; t — время; τ — безразмерное время; μ — динамический коэффициент вязкости; Q — расход смазки; u, v — скорости цилиндров; Λ — безразмерный гидродинамический параметр.

Литература

1. Никитин А.К., Ахвердиев К.С., Остроухов Б.И. Гидродинамическая теория смазки и расчет подшипников скольжения, работающих в стационарном режиме. – М.: Наука. – 1981.
2. Кельзон А.С., Циманский Ю.П., Яковлев В.И. Динамика роторов в упругих опорах. – М.: Наука. – 1982.
3. Завьялов Г.А., Бургвиц А.Г. Устойчивость движения валов в подшипниках жидкостного трения // Известия ВУЗов. Машиностроение. – 1964, 148
4. Завьялов Г.А., Завьялов О.Г., Павлова Ю.В. Основы геометрии тонкого слоя. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2003.
5. Сипенков И.Е., Филиппов А.Ю., Болдырев Ю.Я. и др. Прецизионные газовые подшипники. – С.-Петербург: Изд-во Гос. научн. центра РФ «ЦНИИ “Электроприбор”». – 2007.

СЕКЦИЯ 13
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
И МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 621.771.013

**ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-
ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СТЕНКИ
ПОДШИПНИКОВЫХ ТРУБ В ПРОЦЕССЕ ХОЛОДНОЙ
ПОПЕРЕЧНО-ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ**

Юлия Николаевна Сходцева¹, Андрей Владимирович Иванов²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

e-mail: skhodtseva@bmstu.ru, avivanov@bmstu.ru

Аннотация. Работа посвящена трехмерному конечно-элементному моделированию процесса получения холоднодеформированных подшипниковых труб малого диаметра методом поперечно-винтовой прокатки трубной заготовки (гильзы) на оправке в трех валках планетарного стана. В результате моделирования было исследовано напряженно-деформированное состояние заготовки и рассмотрены факторы, оказывающие влияние на микроструктуру и пластичность металла, определены энергетические параметры прокатки.

Ключевые слова. Поперечно-винтовая прокатка, моделирование, метод конечных элементов, напряженно-деформированное состояние, микроструктура материала.

Актуальность исследования

Существуют методы холодной обработки металлов давлением (ХОМД), при которых после обработки пластичность материала повышается, а микроструктура получается мелкозернистой и равноосной, в результате чего, в ряде случаев, не требуется проведения операций термообработки. К таким методам ХОМД можно отнести поперечно-винтовую прокатку (ПВП), при реализации которой возникают значительные конечные сдвиговые деформации за счет суммирования большого числа дробных деформаций, а в очаге деформации преобладают касательные напряжения. Как отмечено во многих трудах отечественных и зарубежных исследователей, например в [1–3], именно наличие значительных касательных напряжений в очаге деформации определяет микроструктуру материала и его пластичность

Применяя данный способ прокатки можно создать оптимальные схемы напряженно-деформируемого состояния прокатываемого изделия с целью достижения наиболее благоприятных условий технологического процесса прокатки путем выбора количества валков стана, калибровки валков, режимов обжатий и др. факторов [4, 5].

Цель работы состояла в численном исследовании возможных факторов, приводящих к измельчению микроструктуры трубной заготовки из стали ШХ15 при прокатке на стане холодной планетарной ПВП в клетке с планетарно-дифференциальным приводом валков [6]. Было выполнено конечно-элементное моделирование процесса холодной ПВП труб на оправке в среде программного конечно-элементного комплекса ANSYS, интегрированного с модулем расчета нелинейной динамики и высокоградиентных процессов LS-DYNA [7, 8].

Анализ полученных результатов

На рисунке 1 показано положение заготовки на заключительной стадии прокатки в планетарной клетке поперечно-винтовой прокатки, а также расположение и нумерация узлов на внешней и внутренней поверхностях гильзы, в которых анализировалось НДС заготовки.

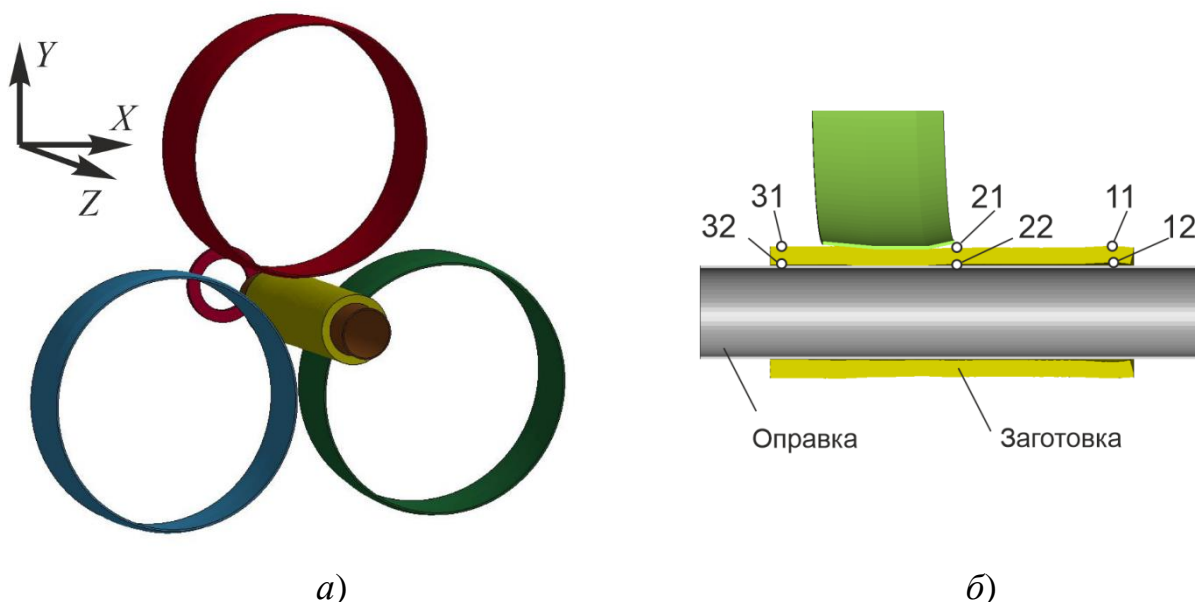


Рис. 1. Положение заготовки на заключительной стадии ПВП (а) и положение узлов на внешней и внутренней поверхности заготовки для анализа НДС (б)

Особенностью процесса прокатки на планетарном стане ПВП является неподвижность заготовки. При этом, прокатка ведется с большими обжатиями стенки гильзы на оправке вхолдную.

На рисунке 2 показаны графики изменения накопленной деформации в исследуемых узлах гильзы. Наличие такой неоднородной деформации приводит к различию механических свойств получаемой трубы по ее длине, что требует проведения дополнительных мероприятий по выравниванию свойств на переднем и заднем концах заготовки.

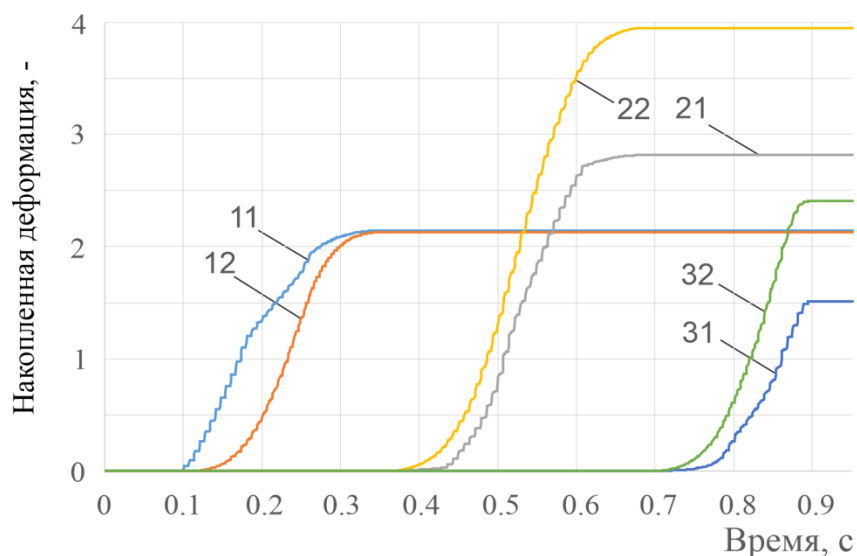


Рис. 2. График изменения накопленной пластической деформации в исследуемых узлах гильзы (см. рисунок 1)

Полученные выводы подтверждаются данными по изменению температуры в заготовке во время прокатки (Рисунок 3).

Графики изменения температуры в исследуемых узлах повторяют графики накопленной деформации, т.к. разогрев определяется, в основном, степенью деформаций сдвига.

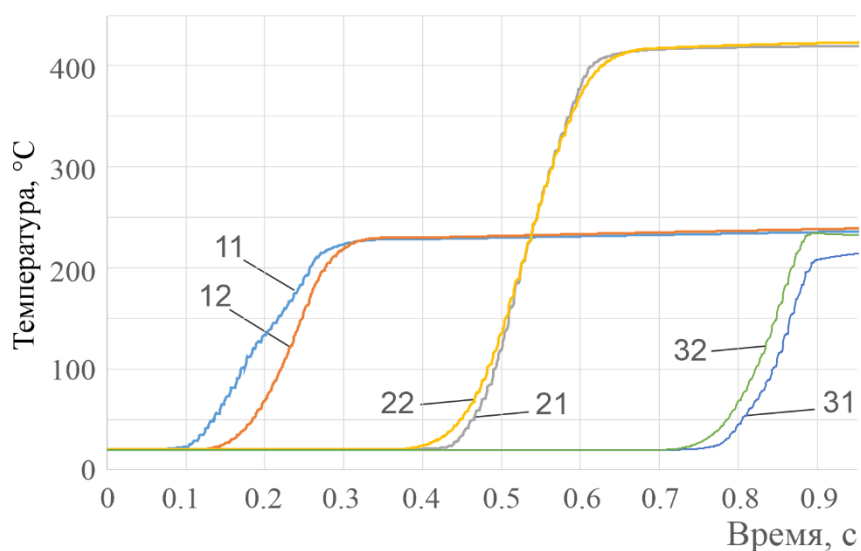


Рис. 3. График изменения температуры в исследуемых узлах гильзы (см. рисунок 1)

Сделанный вывод о приоритетном влиянии сдвиговых деформаций на НДС заготовки при ПВП подтверждается анализом графиков изменения интенсивности напряжений (по Мизесу) (Рисунок 4) и полей распределения касательных напряжений в очаге деформации (Рисунок 5).

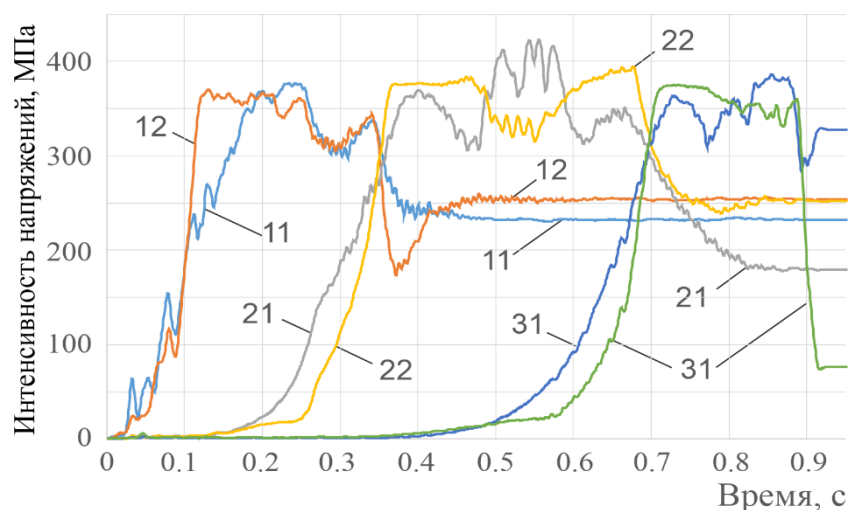


Рис. 4. График изменения интенсивности напряжений в исследуемых узлах гильзы (см. рисунок 1)

Картина распределения касательных напряжений τ_{xy} в поперечном сечении заготовки представлена на рисунке 5.

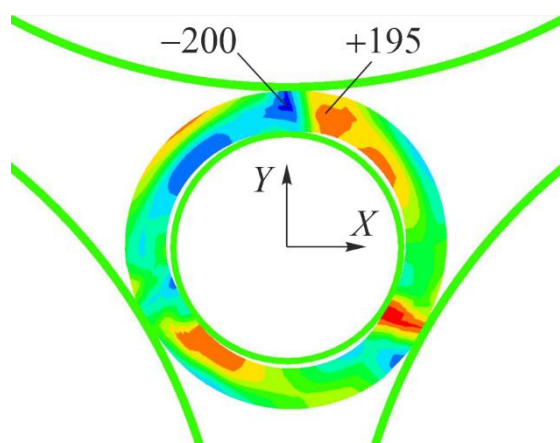


Рис. 5. Распределение касательных напряжений в поперечном сечении заготовки

Из рисунка 5 видно, что в объеме металла, расположенном под валками, действуют знакопеременные касательные напряжения τ_{xy} величиной порядка 200 МПа. Отношение величины касательных напряжений в очаге деформации к интенсивности напряжений находится на уровне 0,57. Это говорит о том, что касательные напряжения достигают своей наибольшей величины, что наблюдается при чистом сдвиге – самом благоприятном напряженном состоянии, при котором происходит дробление зерна металла и измельчение кристаллической структуры. Более того, при ПВП такое воздействие на зерно металла происходит многократно за счет множественных входов элементарного объема в зону очага деформации, что в итоге положительно сказывается на микроструктуре получаемых труб. Количество таких входов в очаг деформации определяется числом валков, углом подачи и калибровкой валков.

На основании полученных результатов расчета НДС заготовки холодной ПВП на планетарном стане можно сделать вывод, что разогрев заготовки во время прокатки связан в большей мере с величиной накопленной деформации, а не с интенсивностью напряжений, что говорит о возникновении значительных сдвиговых деформаций, которые измельчают кристаллическую структуру. Подтверждением этого факта служит оценка величин касательных напряжений, которые в очаге деформации достигают наибольших значений.

Литература

1. Панов Е. И. Пластическое деформирование литейных заэвтектических силуминовых сплавов с высоким содержанием кремния ($Si > 17\%$). Монография/ Е. И. Панов. – М.: Metallurgizdat, 2012. 286 с.
2. Bogatov A.A., Panov E.I. Effect of stress-strain state during helical rolling on metal and alloy structure and ductility // Metallurgist, Vol. 57, Nos. 5–6, September, 2013 (Russian Original Nos. 5–6, May–June, 2013)
3. Stefanik A. и др. Theoretical And Experimental Analysis Of Aluminium Bars Rolling Process In Three-High Skew Rolling Mill // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. Т. 60. № 2
4. Комкова Т.Ю. Создание, разработка и исследование нового способа стана для получения точных холоднодеформированных труб малого диаметра: Дис. канд. техн. наук: 05.03.05 / Комкова Татьяна Юрьевна. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1995. 148 с.
5. Комкова Т.Ю., Соколова О.В. Исследование параметров безоправочного поперечно-винтового редуцирования подшипниковых труб малого диаметра с целью получения мелкозернистой структуры. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 5. С. 17-21.
6. А.С. 1680425 СССР, МКИ В21Н 7/14. Стан поперечно-винтовой прокатки / О.В. Соколова, Т.Ю. Комкова, Ю.И. Казача, Н.С. Коптелкина и др. опубл. 30.09.91 г. Бюл. №36.
7. Hallquist J.O. LS-DYNA User's Manuals. Livermore Software Technology Corporation, Livermore, 1999-2017.
8. Иванов А.В., Восканьянц А.А. Конечно-элементное моделирование процесса поперечно-винтовой прокатки сплошной заготовки на основе эйлерова описания движения сплошной среды: Сб. тр. Пятой конф. Пользователей программного обеспечения CAD-FEM GmbH (Москва, 21-22 апреля 2005 г.) / Под ред. А.С. Шадского. М.: Полигон-пресс, 2005. С. 227-237.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ

А.М. Лыков, В.А. Башкатова

Московское высшее общевойсковое командное училище

Москва, Россия.

e-mail: alykov49@mail.ru

Аннотация. Проведен анализ термических условий в процессе алюминотермитной сварки рельсов. Определенно влияние температуры металла и степени предварительного подогрева рельсов на эти условия, в т. ч. на скорость охлаждения сварного шва, определяющей структуру металла в шве. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений геометрических параметров сварного шва дало удовлетворительное соответствие.

Приведены результаты теоретических расчетов (температуры, скорости ее изменения) плазменного упрочнения стальных изделий и экспериментальных исследований характеристик упрочненного слоя на примере гребней бандажей локомотивных колес. Полученные данные расчетов по геометрическим характеристикам упрочненного слоя и структуре металла удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Постановка проблемы

Улучшение качества сварных соединений крупногабаритных изделий, применяемых на железнодорожном транспорте (рельсы, элементы стрелочного перевода, конструктивные элементы вагонной тележки и др.), в военной технике в автономных (полевых условиях), является актуальной задачей настоящего времени. Кроме того, важным является и улучшение эксплуатационных показателей конструктивных элементов из стали военной и железнодорожной техники, подверженных интенсивному износу. Настоящая работа посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям процессов алюминотермитной сварки рельсов и плазменного упрочнения стальных изделий на примере плазменного упрочнения гребней железнодорожных колес. Результаты работы могут быть полезными и использоваться на железнодорожном транспорте, в т. ч. железнодорожными войсками, а также на предприятиях железнодорожного транспорта и предприятиях, производящих специальную технику.

Цели и задачи при решении проблемы при алюминотермитной сварке

Целью исследований является выяснение влияния (теоретически) параметров процесса и в первую очередь температуры заливаемого в сварной шов металла на температурные условия в системе сварной шов- рельс, которые определяют структуру металла в шве и околошовной зоне (ОШЗ) и соответственно влияют на его физико-механические характеристики, а также сравнение расчетных геометрических характеристик сварного шва с экспериментальными данными.

Алюминотермитная сварка стальных изделий

На качество сварного шва по данной технологии влияет много факторов: качество исходной шихты – алюминотермита; качество тиглей; качество литевых форм; технологические параметры процесса. В этой связи совершенствование данного процесса осуществляется как в направлении улучшения качества оборудования [1,2], так и технологических приемов сварки [3]. Теоретические исследования процесса алюминотермитной сварки рельсов представлены в работах [4-6]. Одним из направлений улучшения технологии является использование технологии, в которой в сварной шов заливается металл заданного состава, а его разогрев осуществляется термитной смесью. При этом соблюдается автономность процесса, т.е. возможность сварки в полевых условиях [7, 8]. Кроме того, по данной технологии возможно сваривать легированные стали, цветные металлы и керамические материалы.

Температура металла, который заливается в шов, может варьироваться путем добавления в исходную шихту дополнительного металла, а также другими способами. Следует заметить, что добавление в исходную шихту около 3 кг металла снижает адиабатическую температуру горения шихты приблизительно на 500°C.

На термические условия проведения процесса сварки рельсов оказывает влияние также режим предварительного прогрева свариваемых торцов рельсов (интенсивность, продолжительность, уровень температур прогрева). При неблагоприятных температурных режимах, в сварном шве могут образовываться дендритные структуры, которые негативно влияют на его физико-механические характеристики, что приводит к несоответствию их техническим

условиям. В настоящей работе проведен анализ влияния температуры металла, заливаемого в шов, и степени предварительного прогрева торцов свариваемых рельсов. Процесс сварки рельсов включает в себя следующие стадии: прогрев торцов рельсов, заливка в шов металла с температурой T_0 , которая выше температуры его плавления ($T_n=1536^\circ\text{C}$), оплавление торцов рельсов, кристаллизация сварного шва, остывание системы шов-ОШЗ.

Результаты расчетов. Для получения предварительных результатов по влиянию технологических параметров на термические условия процесс сварки рассматривался в одномерной постановке ($T(x,\tau)$, где x -координата, τ -время). При этом для расчета температуры $T(x,\tau)$ в расплаве и материале рельса использовалась программа [9], которая применялась и для расчета процесса наплавки материалов [10, 11]. Металл заливаемый в сварной шов имел начальную температуру T_0 . Задача рассматривалась как осесимметричная, т.е. ось симметрии ($x=0$) находится на равном удалении 12,0 мм от торцов рельсов (зазор между рельсами составляет 24 мм). По этой причине при координате $x=0$ обеспечивалась идеальная теплоизоляция, т.е. $\partial T/\partial x=0$. Предварительный подогрев торцов рельсов моделировался начальным распределением температуры в рельсе в виде $T(x,0)=T_n \cdot e^{-kx}$. Коэффициент k определяет степень предварительного прогрева рельса (до заливки металла в шов). После кристаллизации расплава в шве (температура металла менее 1536°C) расчет термических условий проводился с использованием зависимостей полученных в [12] для остывания полупространства с начальным распределением температуры, полученным в процессе кристаллизации системы шов-ОШЗ.

Зона термического влияния определялась как расстояние от оси симметрии, на котором температура в рельсе достигает температуры аустенитного превращения (720°C для стали с содержанием углерода 0,8 %) минус 0,5 толщины сварного шва.

Результаты расчетов. На рис.1 представлено распределение температуры в рельсе при интенсивности предварительного прогрева $k=11,5$ (соответствует нагреву торцов рельсов перед сваркой до температуры плавления в течении 500 секунд) и для $k=35,9$. На рис. 2 приведены температуры в расплаве и в рельсе в зависимости от

координаты для различного времени процесса плавления-кристаллизация для $\kappa=11,5$ при начальной температуре металла, заливаемого в шов, равной 2300°C . Движение фронта плавления во времени приведено на рис. 3, из которого видно, что торец рельса оплавляется на глубину 6 мм, а процесс кристаллизации заканчивается через 58 с. Распределение температуры в шве и рельсе после кристаллизации расплава для различных моментов времени приведено на рис.4. При этом зона термического влияния составляет 62 мм ($80-12-6=62$ мм, рис. 5, кривая 3). При данных технологических параметрах процесса скорость охлаждения в диапазоне температур $300-800^{\circ}\text{C}$ составляет 0,02-0,35 К/с (рис. 5). Увеличение начальной температуры металла T_0 до 2800°C приводит к увеличению времени кристаллизации до 142 с, при этом зона термического влияния увеличивается незначительно (до 67 мм) и практически не изменяются скорости охлаждения для вышеприведенного диапазона температур. Напротив, с уменьшением степени предварительного прогрева рельса ($\kappa=35,9$) при температуре расплавленного металла 2800°C зона термического влияния уменьшается до 14 мм ($30-12-4$ мм, рис. 6, кривая 4). Скорости охлаждения (после кристаллизации расплава) возрастают практически на порядок и составляют 0,2-2,0 К/с (рис. 6), что должно положительным образом влиять на структуру металла в шве и в рельсе с соответствующим увеличением твердости металла, а соответственно и сопротивлением его износу. При предварительном прогреве рельса ($\kappa=35,9$) при низких температурах заливаемого в шов металла ($T_0 = 2300^{\circ}\text{C}$) оплавление торца рельса не происходит (не происходит процесс сварки).

Экспериментальные исследования. Измерение температур, скоростей охлаждения расплава и металла в процессе алюминотермитной сварки крайне сложно контактными методами, вследствие высоких значений температуры (более 2500°C). Применение бесконтактных методов оптической пирометрии также невозможно. В этой связи приобретают значимость, в т.ч. и практическую, расчетные методы исследования нестационарных температурных полей в шве и ОШЗ. Корректность полученных данных возможно оценить путем сравнения расчетных и экспериментальных значений ширины сварного шва и зоны термического влияния.

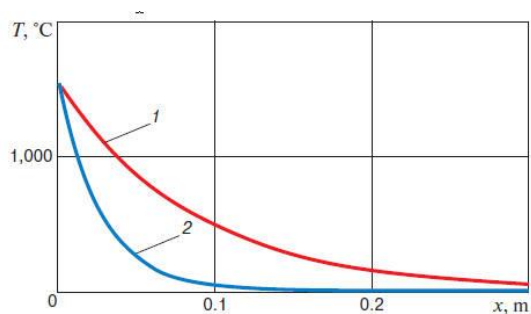


Рис. 1 Начальное распределение температуры в рельсе при различной интенсивности прогрева: 1- $\kappa=11,5$; 2- $\kappa=35,9$.

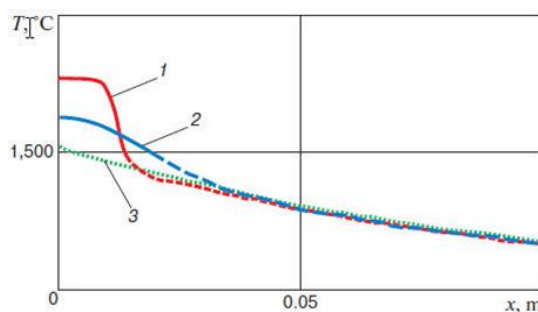


Рис. 2 Температура в расплаве (сплошные линии) и в рельсе (прерывистые линии) в различные моменты времени от начала процесса ($T_0=2300^\circ\text{C}$, $\kappa=11,5$): 1-0,2; 2-10; 3-58 с.

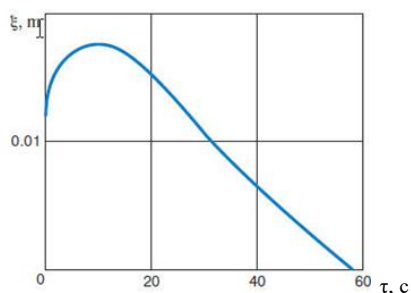


Рис.3 Движение фронта плавления в зависимости от времени ($T_0=2300^\circ\text{C}$, $\kappa=11,5$).

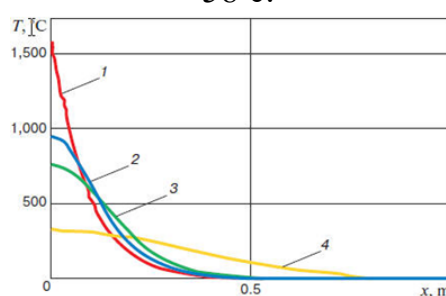


Рис. 4 Распределение температуры в шве и рельсе (после кристаллизации расплава) в различные моменты времени ($T_0=2300^\circ\text{C}$, $\kappa=11,5$): 1-0; 2-5,8; 3-13,3; 4-125 мин.

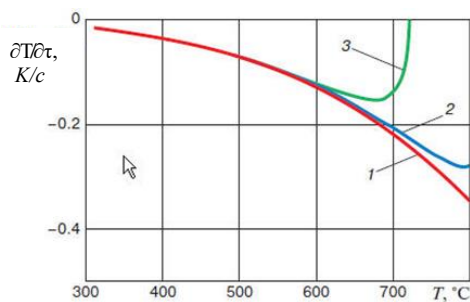


Рис. 5. Скорость охлаждения металла в шве и рельсе (после кристаллизации расплава) в зависимости от температуры на различном расстоянии от оси симметрии ($T_0=2300^\circ C$, $\kappa=11,5$): 1–1,0; 2–60; 3–80 мм

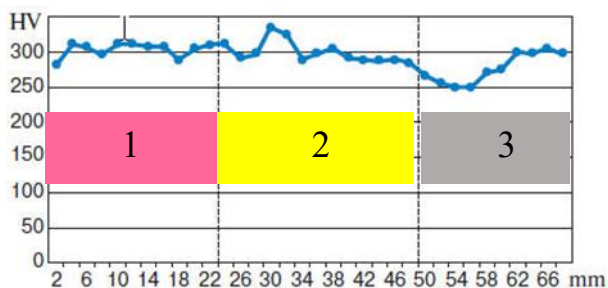


Рис 7. Твердость и геометрические характеристики сварного шва и зоны термического влияния (ЗТВ). 1 – Сварной шов; 2 – ЗТВ; 3 – Основной металл.

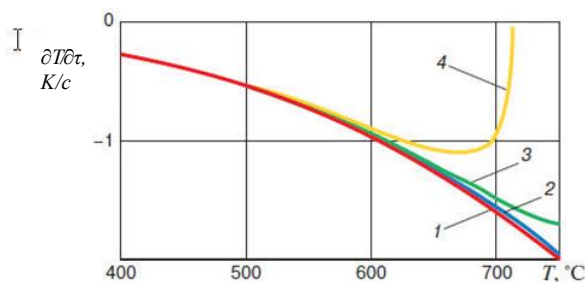


Рис. 6. Скорость охлаждения металла в шве и рельсе (после кристаллизации расплава) в зависимости от температуры на различном расстоянии от оси симметрии ($T_0=2800^\circ C$, $\kappa=35,9$): 1–1,0; 2–20; 3–25; 4–30 мм.

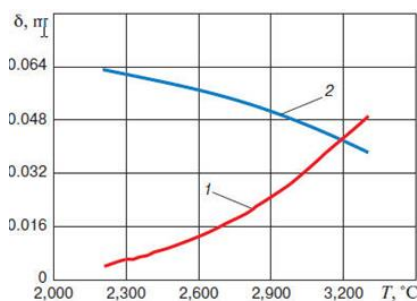


Рис. 8. Глубина оплавления торца рельса (1) и размер зоны термического влияния (2) в зависимости от температуры расплава T_0 ($\kappa=11,5$).

При испытаниях технологий алюминотермитной сварки, проведенных в Комплексном отделении «Сварка» ОАО ВНИИЖТа на соответствие техническим условиям ТУ 0921-127-01124323-2005, ширина сварного шва рельсов, полученного по технологии фирмы «Снага» составляет для головки рельсов 70 мм, шейки 40 мм, у основания подошвы 55 мм. Геометрические характеристики сварного шва, сваренного по технологии фирмы «Электротермит» (Германия) соответственно составляют 77, 40, 52 мм. Ширина сварного шва в головке рельса практически в 2 раза превышает этот параметр в шейке и в подошве. Такое значение ширины сварного шва в головке обусловлено нахождением над головкой рельса дополнительной массы металла и шлака в течение всего процесса кристаллизации

системы шов-рельс. Зона термического влияния (от границы шва) составляет по технологии фирмы «Снага» 36-41 мм, а по технологии «Электротермит» 17-18 мм.

Геометрические характеристики сварного шва, полученные в наших исследованиях, проведенных совместно с КО «Сварка» ОАО ВНИИЖТа при сварке по технологии и на оборудовании фирмы «Снага» приведены на рис.7, из которого видно что ширина сварного шва в подошве рельса составляет приблизительно 44 мм (22x2, рис. 7), а зона термического влияния составляет 28мм (50–22 мм). На рис.8 приведены рассчитанные значения глубины оплавления торца рельса и зона термического влияния в зависимости от температуры металла T_0 при значительном предварительном подогреве рельсов перед сваркой ($k=11,5$). При этом ширина сварного шва для $T_0 = 2400^\circ\text{C}$ составляет 44 мм ((10+12)x2 мм), что удовлетворительно согласуется со значениями для шейки и подошвы рельсов, полученными при сварке в реальных условиях по вышеназванным технологиям. Рассчитанная зона термического влияния для $T_0 = 2400^\circ\text{C}$ составляет около $60-22=38$ мм (рис. 8), что на 10 мм превышает размер зоны термического влияния, полученный при сварке по технологии фирмы «Снага». Такое расхождение в величине зоны термического влияния обусловлено теплообменом рельса с окружающей средой. Учитывая допущения, принятые в расчетах процесса алюминотермитной сварки, соответствие реальных и рассчитанных параметров системы шов-ОШЗ можно считать удовлетворительным.

Цели и задачи при решении проблемы плазменного упрочнения стальных изделий

Целью исследований является выяснение влияния (теоретически) параметров процесса (величина удельного теплового потока, время его воздействия) на температурные условия в поверхностном слое стали (температура, скорость охлаждения) и структуру упрочненного слоя и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными на примере упрочнения гребней локомотивных колес. Плазменное упрочнение гребней локомотивных колес применяется для увеличения срока их службы и используется на сети железных дорог РФ с конца 90-х годов прошлого века. Плазменное упрочнение используется на железнодорожном транспорте за рубежом, например, при упрочнении гребней колес высокоскоростных поездов

«SHINKANSEN» в Японии. Тем не менее, до настоящего времени не выработано окончательного мнения об оптимальных характеристиках упрочненного слоя, обеспечивающего максимальную безопасность при эксплуатации колес с упрочненным слоем и соответственно о технологических параметрах плазменного упрочнения. Плазменное упрочнение стали заключается в интенсивном нагреве поверхности до температур выше температуры аустенитного превращения колесной стали 2 и последующего отвода тепла в массу материала, в результате чего в поверхностном слое образуются структуры металла с повышенной твердостью и соответственно подверженные меньшему износу, что приводит к увеличению ресурса всего колеса.

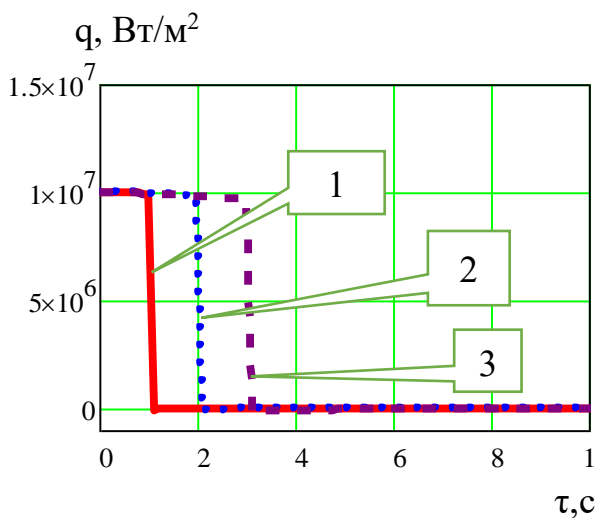


Рис. 9. Значения удельных тепловых потоков в зависимости от времени. 1-1с, 2-2с, 3-3с. $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

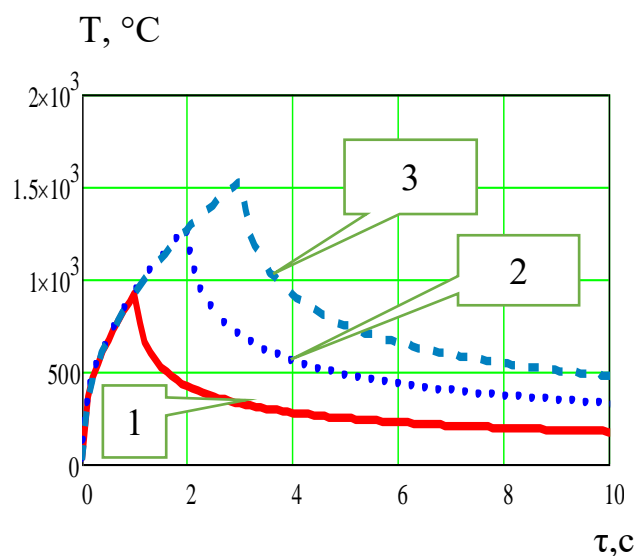


Рис. 10. Температура поверхности стали в зависимости от времени воздействия теплового потока. 1-1с, 2-2с, 3-3с. $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

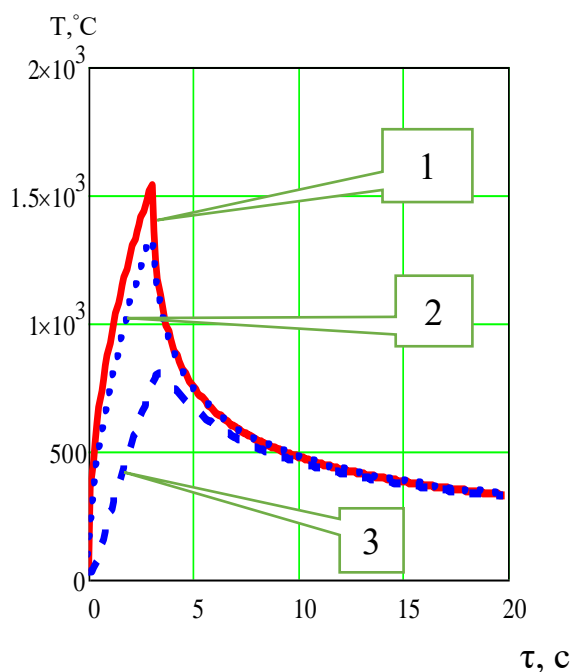


Рис 11. Изменение температуры во времени на различной глубине от поверхности.

1- 0,0; 2-1,0; 3-4,5мм. $\tau_0=3$ с. $q=1 \cdot 10^7$

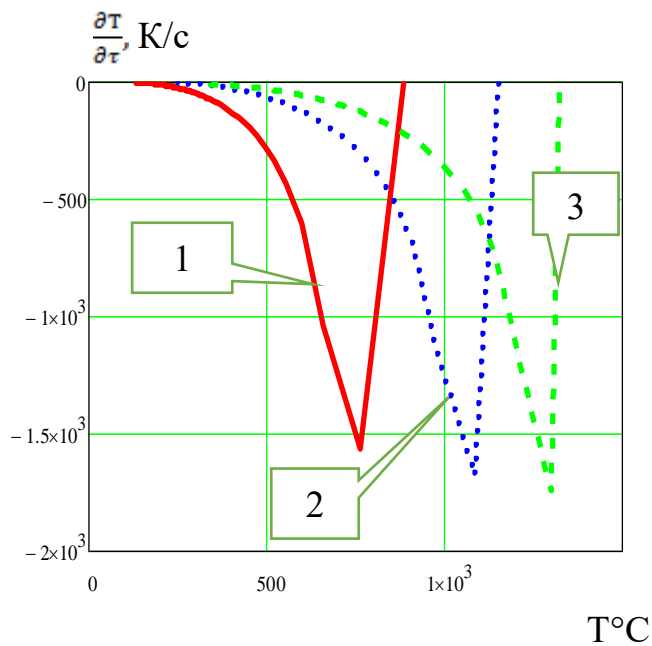


Рис. 12 Скорость охлаждения поверхности в зависимости от ее температуры при различном времени воздействия теплового потока: 1-1с, 2-2с, 3-3с. $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

Расчет процесса упрочнения проводился в одномерной постановке распространения тепла в массу материала от плазменного источника нагрева с использованием программы [9].

На рис. 9 приведены значения удельных тепловых потоков в зависимости от времени воздействия с учетом теплоотвода поверхностью нагрева за счет конвекции и излучения, которые не оказывают значительного влияния на температурные условия в массе материала, т.к. составляют 3-5% от удельного теплового потока от плазменного источника нагрева. При реализации процесса упрочнения нагрев поверхности осуществляют до температуры близкой к температуре плавления стали (1500°C). При удельном тепловом потоке $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м² такая температура достигается за время теплового воздействия 3с (рис. 10).

Из рис.11 видно, что глубина проникновения изотермы начала аустенитного превращения колесной стали 2 (750°C) составляет 4,5 мм, т.е. толщина упрочненного слоя должна составлять приблизительно 4,5 мм. При этом скорость охлаждения поверхности стали достигает более 1500 К/с (рис. 12).

На рис. 13 и 14 изменение температуры поверхности представлено на неизотермической диаграмме охлаждения колесной стали 2. На рис. 13 изменение температуры во времени приведено для различных удельных тепловых потоков и различного времени воздействия одиночного теплового импульса прямоугольной формы различной продолжительности, значения которых определены из условия достижения поверхностью температуры плавления.

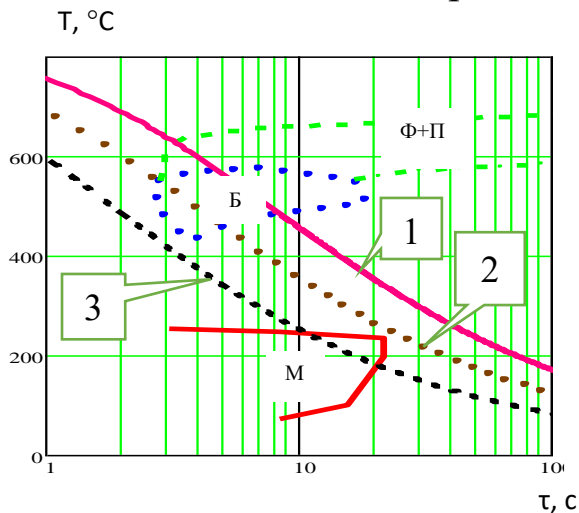


Рис. 13. Охлаждение поверхности стали при упрочнении различными удельными тепловыми потоками при различных временах его воздействия: 1 – $q=0,6 \cdot 10^7$ Вт/м², $\tau_0=7$ с; 2 – $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м², $\tau_0=3$ с; 3 – $q=2,0 \cdot 10^7$ Вт/м², $\tau_0=1$ с.
М – мартенсит, Б – бейнит, Ф+П – феррит + перлит

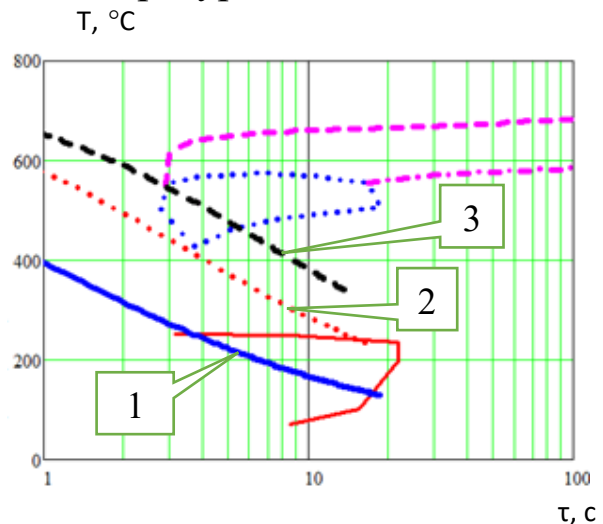


Рис. 14. Охлаждение поверхности стали при упрочнении с различными временами теплового воздействия: 1 – $\tau_0=1$ с; 2 – $\tau_0=2$ с; 3 – $\tau_0=3$ с. $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м².

На рис. 14 закалка осуществляется при $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/м² и различном времени воздействия, т.е. скорости движения плазменного генератора относительно поверхности обработки. Глубина аустенитного превращения стали (толщина упрочненного слоя составляет: 0,5; 2,5; 3,5 мм соответственно для $\tau_0=1$ с, 2 с и -3 с (рис. 14). При $q=2,0 \cdot 10^7$ Вт/м² и времени воздействия $\tau_0=1$ с на поверхности должен образовываться 100% мартенсит (рис. 13). При более мягких режимах упрочнения на поверхности получают высокодисперсные структуры перлита в виде бейнита, троостита, сорбита. При значениях теплового потока $q=0,6 \cdot 10^7$ Вт/м² и $\tau_0=7$ с закалка не происходит.

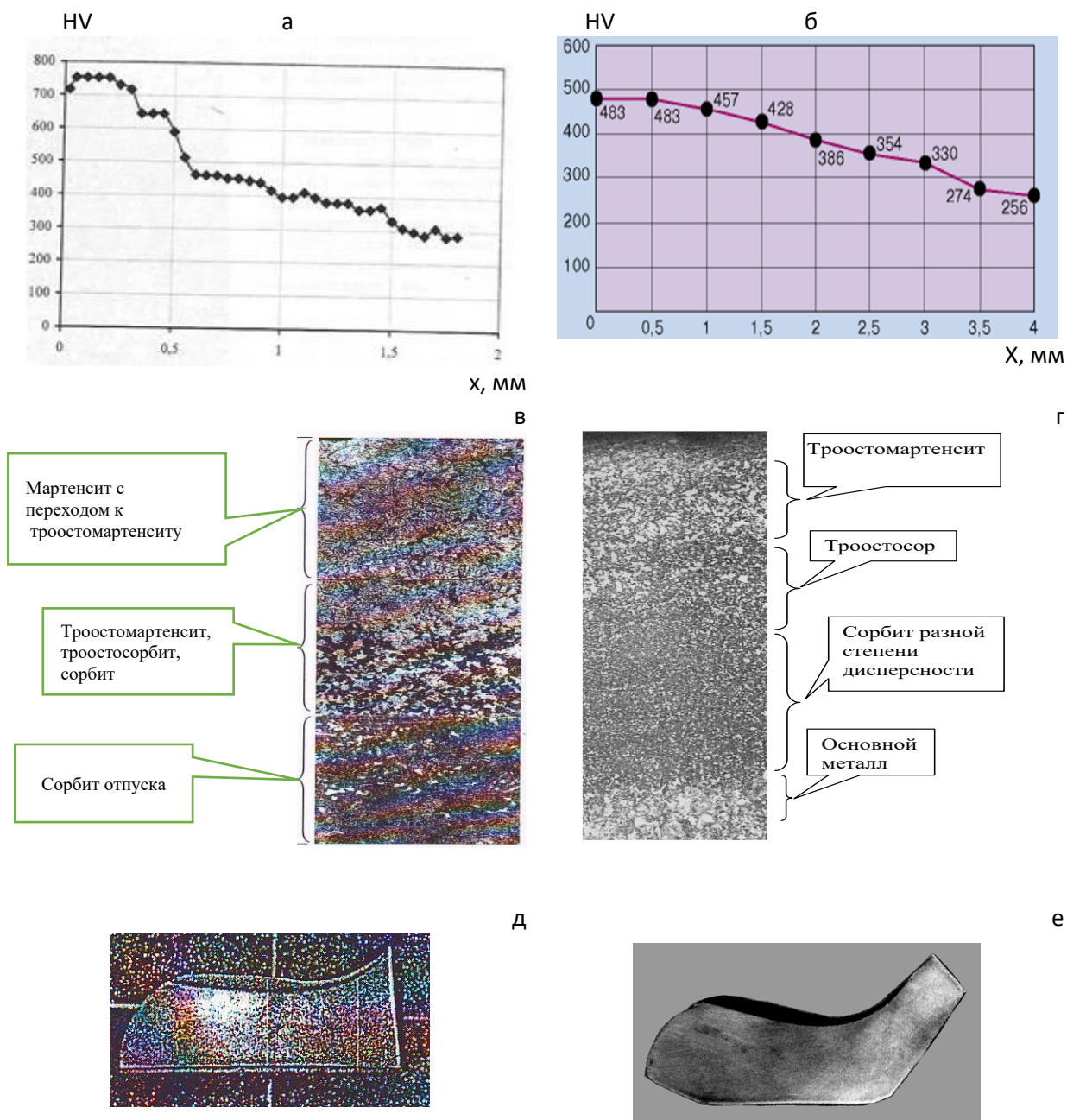


Рис. 15. Свойства упрочненного слоя при различных режимах упрочнения. Микротвердость (а) и твердость (б) упрочненного слоя в зависимости от его глубины. Микроструктура упрочненного слоя на различной глубине (в) и (г). Макроструктура упрочненного слоя (д) и (е). Упрочнение электрической дугой прямого действия- а, в, д. Упрочнение вынесенной электрической дугой- б, г, е.

Экспериментальные исследования. На рис. 15 представлены экспериментальные данные по упрочнению электрической дугой прямого действия (реализуются более высокоинтенсивные тепловые потоки) и вынесенной электрической дугой, управляемой магнитными полями (более мягкое тепловое воздействие). При упрочнении электрической дугой прямого действия толщина

упрочненного слоя составляет 1,5 мм (рис.15а) и структура на поверхности представлена 100%-ным мартенситом (рис. 15 в), а при упрочнении вынесенной электрической дугой около 4 мм (рис. 15 б) и структурой состоящей из смеси мартенсита и более пластичной составляющей троостита (рис. 15 г).

В работе [14] показано, что наличие 100%-ого мартенсита приводит к высоким напряжениям в системе упрочненный слой-основной металл в т. ч. окружным, максимальные значения которых (1320 МПа) близки к пределу прочности для колесной стали 2. Это приводит на практике к образованию трещин в бандаже в процессе эксплуатации с непредсказуемыми последствиями. Подтверждением вышесказанного является образования трещин в бандажах локомотивных колес при упрочнении по различным технологиям на высокую твердость с получением соответствующих структур в слое на различных железных дорогах РФ. В тоже время при эксплуатации локомотивных колес, упрочненных вынесенной электрической дугой на предприятиях Дальневосточной железной дороги (ОАО «РЖД») с умеренной твердостью 450-650 HV (без 100%-ого мартенсита на поверхности), за много лет их эксплуатации трещин не наблюдалось.

Выводы

Поставленная проблема решена, а именно:

1. Проведенный теоретический анализ термических условий в шве и околошовной зоне в процессе алюминотермитной сварки рельсов показал удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных значений геометрических параметров шва и околошовной зоны.

2. Процесс алюминотермитной сварки, проводимый со снижением степени предварительного прогрева рельсов перед сваркой при одновременном увеличении температуры заливаемого в шов расплава металла, с целью улучшения структуры металла и соответственно прочностных и эксплуатационных показателей сварного шва, может быть применен на практике при сварке рельсов.

3. Проведен теоретический анализ влияния технологических параметров плазменного упрочнения стали на примере упрочнения гребней бандажей локомотивных колес, в котором показано влияние удельного теплового потока и времени его воздействия на поверхность обработки (скорости движения плазматрона) на температурные условия в поверхностном слое. При этом

спрогнозировано получение различных структур закалки от «жестких», например, мартенсита до более «мягких» в виде троостомартенсита, которые обеспечивают безопасную эксплуатацию колесных пар с плазменным упрочнением.

4. Полученные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при упрочнении гребней бандажей локомотивных колес (глубина упрочненного слоя, структура металла в упрочненном слое).

Литература

1. Инг Мелиса Э, Мур Дин Т, Флейхерти Дэвид. Автономный тигель и воспламенитель для сварочного аппарата. Патент РФ 2302325 от 10.07.2007 МПК В23К23/00.
2. Яничко Штефан, Грешова Марта. Литейная форма для алюминотермитной сварки рельсов. Патент РФ 97113787 от 21.08.1997 МПК В23К23/00
3. Карабанов В.И., Ивакин Н.И., Алешин А.И., Троицын И.В. Гвоздев И.Е. Способ алюминотермитной сварки рельсов. Патент РФ 2163184 от 16.03.2000. МПК В23К23/00.
4. Королев Р.А., Воронина О.Н. Расчетное обоснование технологических параметров сварки рельсов алюминотермитным способом. Научно-технические проблемы развития Московского мегаполиса. Тезисы докладов. ИМАШ РАН. М. 2002. с.66.
5. Воронин Н.Н., Королев Р.А. Обоснование основных технологических параметров алюминотермитной сварки рельсов. Сварка на рубеже веков.
6. Тезисы докладов научно-технической конференции 20-21 января 2003. М. МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2002. с. 40.
7. Прохоров Н.Н., Воронин Н.Н., Королев Р.А. Математическое моделирование тепловых процессов при алюминотермитной сварке. Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением. Сборник научных трудов МГВМИ. М.2005. Вып.5 с.318-323.
8. Лыков А.М., Кульчицкий В.А. Способ алюминотермитной сварки рельсов и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2574144 от 29.09.2014г. Опубликовано 10.02. 2016. Бюллетень №4. Lykov A.M., Kulchitsky V. A. Method of aluminothemic welding of rails and apparatus for performance thereof. Евро-патент 3202522. Дата выдачи 16.12.2020 г..
9. Лыков А.М. Программа для расчета термических процессов модификации поверхности материалов. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. №2018617509 от 25.06.2018г.
10. Лыков А.М., Науменко Н.Н. Плавление материалов периодическим тепловым потоком. Физика и химия обработки материалов. 1995. № 2. с.107-115.
11. Lykov A.M., Karamian K.A., Naumenko N.N. Calculation of Plasma Deposition Process. International Conference Plasma Physics and Plasma Technology. Contributed papers, Minsk, Belarus, September 17-21, 2012, V. 2. p.861- 864
12. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М. Высшая школа. 1967. С.593.
13. Лыков А.М., Науменко Н.Н. Плазменная модификация поверхности материалов. Минск, Издательство «Ковчег», 2012, ISBN 978-975-7055-18-0. 160с
14. Киселев С.Н., Киселев А.С., Саврухин А.В., Кузьмина Г.Д., Неклюдов А.Н., Лыков А.М. Требования к технологии плазменного упрочнения железнодорожных колес с позиции обеспечения безопасной эксплуатации. Ремонт, восстановление, модернизация. 2009. №11. С.15-20

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБИНЫ РЕЗАНИЯ В ЦИКЛЕ ПЛОСКОГО ШЛИФОВАНИЯ С ЧПУ

Акинцева А.В.¹, Павлов С.А.², Переверзев П.П.³

^{1,2,3}ЮУрГУ, Челябинск

¹*akintsevaav@susu.ru*, ²*semion.pavlov@yandex.ru*, ³*pereverzevpp@susu.ru*

Аннотация. В данной статье рассмотрена модель расчета глубины резания в цикле плоского шлифования с учетом переменных технологических факторов. Приведено описание процесса формообразования обрабатываемой поверхности в автоматическом ступенчатом цикле плоского шлифования путем расчета текущих значений глубины резания, величины снимаемого припуска, технологического размера на протяжении всего процесса обработки. Расчет глубины резания в предложенной модели ведется в зависимости от программной скорости поперечной и продольной подач, а также скорости стола станка, значения которых ступенчато изменяются на протяжении съема припуска; податливости технологической системы; геометрических параметров зоны контакта круга с заготовкой; прочностных свойств обрабатываемого металла и степени затупления зерен круга. Модель расчета глубины резания является основой модели формообразования технологического размера и его погрешности на операции плоского шлифования.

Ключевые слова: плоское шлифование с ЧПУ, глубина резания, сила резания, податливость технологической системы, циклы программных подач, формообразование, технологический размер.

MODEL DEPTH OF CUT IN THE CNC SURFACE GRINDING CYCLE

Akintseva A.V.¹, Pavlov S.A.², Pereverzev P.P.³

SUSU, Chelyabinsk

¹akintsevaav@susu.ru, ²semion.pavlov@yandex.ru, ³pereverzevpp@susu.ru

Abstract. This article considers a model for calculating the depth of cut in a flat grinding cycle, taking into account variable technological factors. The description of the process of shaping the machined surface in the automatic step cycle of flat grinding by calculating the current values of the depth of cut, the value of the allowance to be removed, the technological size throughout the entire machining process is given. The calculation of the depth of cut in the proposed model is carried out depending on the program speed of the transverse and longitudinal feeds, as well as the speed of the machine table, the values of which change in steps during the removal of the allowance; compliance of the technological system; geometric parameters of the contact zone of the wheel with the workpiece; strength properties of the metal being processed and the degree of blunting of the grains of the circle. The model for calculating the depth of cut is the basis of the model for shaping the technological size and its error in the operation of flat grinding.

Keywords: surface grinding with CNC, depth of cut, cutting force, compliance of the technological system, program feed cycles, shaping, technological size.

Введение

Плоское шлифование является завершающей операцией обработки плоских поверхностей, к которым предъявляются весьма жесткие требования по точности и качеству (Ra 0,63...0,32 мкм, квалитет 6...9). При этом объем плоскошлифовальных операций от общего числа шлифовальных операций, выполняемых на машиностроительных предприятиях, составляет в среднем 25...30%. Сложность проектирования плоскошлифовальных операций заключается в необходимости настройки трех различных видов подач: скорости перемещения стола, скорости врезной подачи и поперечной подачи. Различное сочетание подач дает возможность реализовать на операции разные стратегии съема припуска. Варианты траектории движения шлифовального круга по обрабатываемой поверхности формируют различные стратегии съема припуска при плоском шлифовании. Все перечисленное выше (наличие трех подач и различных стратегий съема припуска) в значительной мере сказывается на точности и качестве обрабатываемых плоскостей.

На текущий момент проектирование операций шлифования (впрочем, как и других операций механической обработки)

осуществляется на производствах при помощи САМ/САD-систем различных производителей. Данные системы при назначении режимов резания базируются на оцифрованных нормативах, составленных в советский период на основе статистических данных, полученных для универсального оборудования. В результате производительность операций механической обработки, выполняемых на современных станках с ЧПУ, оказывается заниженной до уровня технических возможностей универсального оборудования. Отдельного внимания заслуживает и тот момент, что в САМ/САD-системах отсутствует возможность (инструмент) осуществлять прогнозирование стабильности задаваемых чертежом показателей точности и качества обрабатываемой поверхности при изготовлении партии детали по назначенным при помощи САМ/САD-систем режимам резания. Таким образом, на предприятиях вынуждены проводить экспериментальную проверку назначенных при помощи данных систем режимов резания путем обработки ряда пробных деталей, что накладывает дополнительные и временные затраты на подготовительный этап производства.

Разработка адекватной и достоверной аналитической модели расчета глубины резания позволит исследовать фундаментальные взаимосвязи механизма формирования погрешностей размера, формы и расположения поверхностей в условиях воздействия на процесс съема припуска нестабильных возмущающих факторов при переменных значениях управляющих параметров операции механической обработки деталей на металлорежущих станках с ЧПУ. В результате станет возможным прогнозирование стабильности показателей точности и качества обрабатываемой поверхности при изготовлении партии деталей.

Проведем анализ работ [1–5], посвященных прогнозированию параметров точности и качества обрабатываемой поверхности на плоскошлифовальных операциях. Имеется крайне небольшое количество работ, направленных на рассмотрение вопроса прогнозирования погрешности обработки. Например, в работе [1] на основании статистических методов учитывается влияние упругих деформаций технологической системы на отклонения формы и взаимного расположения обрабатываемых плоским шлифованием поверхностей. Также на данный момент отсутствуют работы, посвященные моделированию погрешности плоскошлифовальной обработки в цикле совместного управления тремя подачами.

Подавляющее большинство исследований направлено на повышение качества обрабатываемой поверхности [2-3 и др.] или производительности процесса [4-5 и др.]. В работах [2-3] описан процесс формирования высотных параметров шероховатости для нескольких наиболее используемых в промышленности марок сталей. Работы [4-5] также затрагиваются вопрос моделирования шероховатости обрабатываемой поверхности. В дальнейшем в работах [4-5] данные модели шероховатости используются, как ограничения при проектировании высокопроизводительной операции плоского шлифования. При этом в работах [4-5] отсутствует моделирование изменения глубины резания, технологических размеров обрабатываемой поверхности и т.п. В результате становится невозможным прогнозирование точности обработки и использование данного момента, как ограничивающего фактора при повышении производительности операции. В работах [4-5] отсутствуют какие-либо гарантии, что проектируемые таким образом «высокопроизводительные» операции выполняют требования чертежа по точности. В результате можно сказать, что на данный момент отсутствуют аналитические модели расчета глубины резания для операций плоского шлифования с ЧПУ при ступенчатом изменении программной скорости поперечной и продольной подачи, а также скорости стола станка.

Моделирование глубины резания в цикле плоского шлифования с ЧПУ

Рассмотрим основные этапы моделирования глубины резания в цикле управления тремя подачами, которое позволит описать формирование обрабатываемой поверхности на операциях плоского шлифования с ЧПУ. В основе данного моделирования находится силовая зависимость, которая задает взаимосвязь между силой резания и режимами резания, глубиной резания, физико-механическими свойствами обрабатываемого материала, характеристикой и размерами шлифовального инструмента, степенью затупления круга и др. технологическими параметрами.

Радиальная составляющая силы резания оказывает первоочередное влияние на точность обработки. Поэтому в данной работе нам понадобится математическое выражение только для нахождения радиальной составляющей силы резания [6]:

$$P_{yz,i} = M_1 F_{z,i} + M_2 \sqrt{F_{z,i}}, \quad (1)$$

где $P_{yz,i}$ – радиальная составляющая силы резания на i -м ходе стола z -й ступени, Н; $F_{z,i}$ – фактическая радиальная подача на i -ом ходе стола z -й ступени, мм/ход; M_1 , M_2 – поправочные коэффициенты, находящиеся по формулам:

$$M_1 = \frac{1,86 V_{\text{стола}} T \sigma_i}{V_{\text{круга}} \pm V_{\text{стола}}}, \quad (2)$$

$$M_2 = \frac{\sigma_i \eta T \sqrt{D}}{3}, \quad (3)$$

где T – ширина шлифования, мм; $V_{\text{стола}}$ – скорость движения стола, м/мин; η – степень затупления круга; D – диаметр круга, мм; σ_i – среднее значение интенсивности напряжений, Н/мм²; $V_{\text{круга}}$ – скорость круга, м/с.

В работе [6] можно более подробно ознакомиться с разработанной нашим научным коллективом моделью силы резания, возникающей на операциях плоского шлифования.

Наличие радиальной составляющей силы резания и податливости технологической системы (ТС) приводит к тому, что фактическое значение радиальной подачи отличается от программного на величину упругих деформаций и определяет глубину резания (фактическую величину снимаемого припуска). На рис. 1 представлена схема, показывающая графическую взаимосвязь накопленных значений фактической и программной радиальных подач. Запишем на основании рис. 1 уравнения, отражающие зависимость между накопленной фактической радиальной подачей, глубиной резания, накопленной программной радиальной подачей и упругими деформациями ТС («размерная цепочка» на рис. 1 выделена красным цветом):

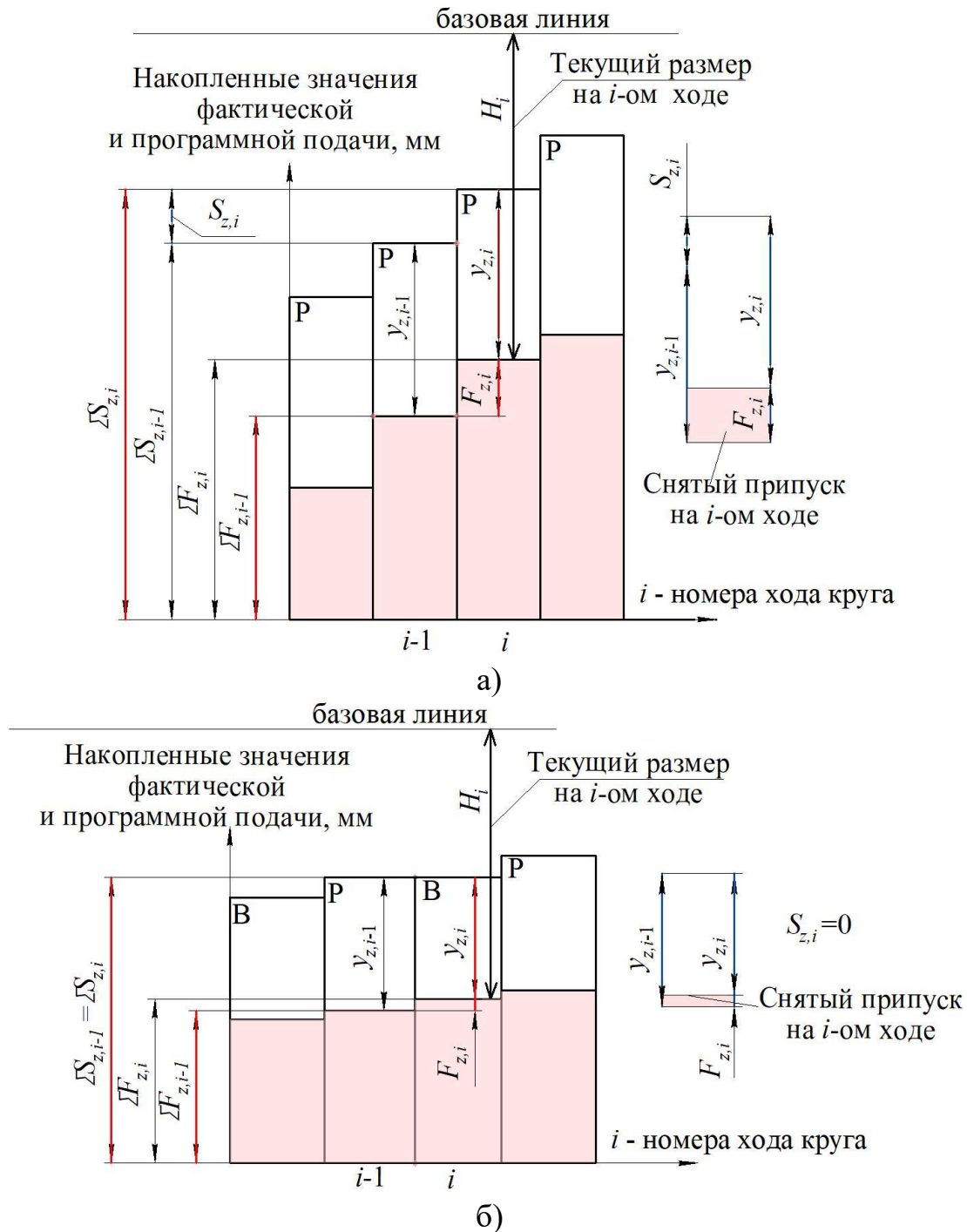
$$\Sigma S_{z,i} = \Sigma F_{z,i} + F_{z,i} + y_{z,i}, \quad (4)$$

$$y_{z,i} = P_{yz,i} j, \quad (5)$$

где $y_{z,i}$ – упругая деформация ТС на i -м ходе стола, мм; j – податливость технологической системы, м/Н; $\Sigma S_{z,i}$ ($\Sigma F_{z,i}$) – накопленная программная (фактическая) радиальная подача на i -м ходе стола z -й ступени, мм.

С учетом формул (1) и (5) проведем преобразование формулы (4), выразив фактическую радиальную подачу на каждом ходе стола с заготовкой:

$$F_{z,i} = \left[\frac{\sqrt{(jM_2)^2 + 4(1+jM_1)(\sum S_{z,i} - \sum F_{z,i-1})} - jM_2}{2(1+jM_1)} \right]^2 \quad (6)$$



Р – рабочий ход / В – выхаживающий ход

Рисунок 1. Графическое представление взаимосвязи накопленных значений фактической и программной радиальных подач для случаев Р-Р (а) и Р-В (б) в цикле плоского шлифования

Математическое выражение (7) отражает связь между глубиной резания, силой резания, режимами резания, упругими деформациями ТС, характеристикой круга, физико-механическими свойствами обрабатываемого материала и др. основными технологическими параметрами, в том числе переменными технологическими условиями (степенью затупления круга, колебанием припуска в партии заготовок и др.). В результате чего становится возможным расчет при заданных условиях обработки изменения глубины резания в ступенчатом цикле трех программных подач на операции плоского шлифования с ЧПУ.

В работе [7] получена формула (8), которая также, как и формула (6) позволяет рассчитывать изменения глубины резания в ступенчатом цикле изменения трех подач на операциях плоского шлифования с ЧПУ. В основе данной формулы (8) находится другая «размерная цепочка», которая отражает зависимость глубины резания, программной радиальной подачи и упругие деформации ТС (на рис. 1 выделена синим цветом):

$$S_{z,i} + y_{z,i-1} = F_{z,i} + y_{z,i}, \quad (7)$$

$$F_{z,i} = \left[\sqrt{\left[\frac{jM_2}{2(1+jM_1)} \right]^2 + \frac{S_{z,i} + jM_1 F_{z,i-1} + jM_2 \sqrt{F_{z,i-1}}}{1+jM_1} - \frac{jM_2}{2(1+jM_1)}} \right]^2, \quad (8)$$

где $S_{z,i}$ ($F_{z,i}$) – программная (фактическая) радиальная подача на i -м ходе стола z -й ступени, мм/ход.

Несмотря на то, что формулы (6) и (8) получены на основании различных «размерных цепочек», которые отражают закономерность процесса формирования глубины резания на i -м ходе стола в течение всего цикла плоского шлифования, они являются взаимозаменяемыми и позволяют производить проверку проводимых расчетов. Сходимость результатов, полученных по разным выражениям, является доказательством их достоверности. Отметим также, что данные формулы (6) и (8) позволяют учитывать исходные неровности исходной заготовки и различные стратегии съема припуска.

В дальнейшем, зная значения величины глубины резания на каждом ходе стола с заготовкой, можно провести расчет

накопленного значения величин фактически снятого припуска F_{sum} через суммирование значений всех подач на глубину на i -м ходе z -й ступени, а также технологического размера $H_{z,i}$ при формообразовании обрабатываемой поверхности

$$F_{sum} = \sum_{z=1}^Z \sum_{i=1}^I F_{z,i}, \quad (9)$$

$$H_{z,i} = H_0 - \sum_{z=1}^Z \sum_{i=1}^I F_{z,i}, \quad (10)$$

где Z – максимальное число ступеней цикла; I – максимальное число ходов стола с заготовкой на z -ой ступени; H_0 – максимальный размер заготовки, мм.

Отметим, что прогнозирование стабильности показателей точности и качества обрабатываемой поверхности при изготовлении партии деталей невозможно без учета разброса возможных исходных размеров заготовки, учитывающих точность ее изготовления, которая формируется на предшествующих операциях (учет отклонения от плоскостности, параллельности и др. показатели точности). Моделирование съема металла с обрабатываемой поверхности заготовки, описываемой разбросом возможных высотных размеров, осуществляется в цифровом пространстве из-за наличия большого количества обрабатываемых данных с учетом стратегии съема припуска и ряда переменных технологических факторов (например, степени затупления круга).

Заключение

В данной статье рассмотрены основные этапы моделирования изменения глубины резания в цикле плоского шлифования с учетом переменных технологических факторов. Установлена взаимосвязь между величиной снимаемого припуска, глубиной резания, технологическим размером и основными технологическими факторами, оказывающими влияние на процесс обработки с учетом влияния ряда переменных технологических параметров, возникающих при обработке партий деталей. Модель позволяет рассчитывать изменение текущих размеров обрабатываемой поверхности с учетом исходных размеров заготовки и стратегий съема припуска, что дает возможность проводить проверку на

стабильность показателей точности и качества обрабатываемой поверхности с учетом влияния переменных технологических факторов, возникающих при изготовлении партии деталей. Это позволит на предприятиях отказаться от экспериментальной проверки проектируемых циклов параметров режимов резания, сократить временные и материальные затраты на подготовительный этап производства, сделать еще один шаг на пути цифровизации и автоматизации машиностроительных предприятий Российской Федерации.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00792.

Литература

1. Воронов С.А., Вэйдун М.А. Математическое моделирование процесса плоского шлифования // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2017. – №4. – С. 85-94.
2. Ильиных, А.С. Формирование качества поверхности при плоском шлифовании торцем круга // Технология машиностроения. – 2011. – №4.– С. 19-22.
3. Дианов А.А., Татаркин Е.Ю., Терентьев В.А. Образование волнистости при плоском прерывистом шлифовании периферией круга / Ползуновский Вестник. – 2009. – №1-2. – С. 127-131.
4. Shipulin L.V., Shmidt I.V. Three-Stage Cycle in Plane Grinding by the Wheel Periphery // Russian Engineering Research. – 2020. – vol. 40. – pp. 347-350. DOI: 10.3103/S1068798X20040218
5. Николаенко А.А. Моделирование обеспечения точности обработки при плоском глубинном шлифовании периферией круга // Технология машиностроения. – 2011. – №5. – С. 57-59.
6. Акинцева А.В., Переверзев П.П. Аналитическая модель силы резания, возникающая в процессе плоского шлифования // Машиностроительные технологические системы: сб. трудов межд. Конф. ДГТУ. – 2022. – 232-238с.
7. Акинцева А.В., Переверзев П.П. Модель расчета текущего значения глубины резания в автоматическом ступенчатом цикле программной подачи на операции плоского шлифования с ЧПУ // Вестник МГТУ им. Носова. – 2022. – Т.20 – №3. – С. 103-111.

СЕКЦИЯ 14

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОХЛАЖДАЮЩИХ СВОЙСТВ ЗАКАЛОЧНЫХ СРЕД

Н.В. Богданова¹, А.А. Кузьмин¹, С.Г. Баранов¹

¹ ФГБУ ВО «ГУМРФ им. адмирала С.О. Макарова», Санкт-Петербург,
Российская Федерация

Аннотация. Формирование в процессе термообработки структуры металла, отвечающей заданным свойствам детали, обеспечивается оптимальной скоростью охлаждения и зависит от характеристик охлаждающей среды. Поэтому задача выбора более экономичной закалочной среды, отвечающей технологическим требованиям производства, является актуальной. Сравнительная оценка охлаждающих свойств закалочных сред должна производиться единым стандартизированным методом.

Исследования охлаждающей способности некоторых марок закалочных масел были проведены с учетом требований стандартов ISO 9950 и ASTM D 6200-01 на установке «IVF SMART QUENCH» корпорации «IVF» (Швеция).

Испытания охлаждающих свойств закалочных масел Волтес 16 и Волтес 26 проводилось в сравнении с уже применяемыми маслами Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26.

Также оценивались характеристики закалочных масел Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 в состоянии «до эксплуатации» (отобранных из накопительных емкостей) и в состоянии «в процессе эксплуатации» (отобранных непосредственно из закалочных баков).

На основании полученных результатов рекомендованы для дальнейшего практического использования закалочные среды Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 производства ООО «ТНК смазочные материалы» г.Рязань.

В работе использованы методы статистической обработки данных с определением характеристик стабильности технологических процессов - индексов надежности и пригодности.

Ключевые слова. Закалочные среды, охлаждающая способность, скорость охлаждения, кривые охлаждения, масла, методы испытаний, оборудование.

Введение (Introduction)

Структура металла и соответственно необходимые свойства большинства деталей обеспечиваются, в том числе и их термической обработкой. Скорость охлаждения при закалке – одна из важнейших характеристик, формирующих заданные свойства изделия, зависит от

охлаждающих свойств закалочной среды или от ее охлаждающей способности. Оптимальные параметры охлаждающей способности среды формируют требуемое соотношение твердости поверхности и сердцевины детали, минимальный уровень возможных деформаций и брака.

Определение характеристик закалочных сред актуально сегодня для большинства судостроительных предприятий страны.

Высокие требования к качеству деталей судовых двигателей и технических средств, а соответственно и к качеству их термообработки ставят перед заводами-изготовителями жесткие требования по выбору закалочных сред с требуемыми характеристиками.

Мировая макроэкономическая ситуация определяет выбор приобретаемых закалочных сред в пользу отечественных производителей при оптимальном сочетании цены и качества.

Предприятие-изготовитель деталей, приобретая закалочную среду должно быть уверено, что она обладает заданными охлаждающими свойствами. Это особенно важно при смене поставщика – изготовителя закалочной среды.

Многokратное использование в технологическом процессе может привести к изменению характеристик закалочной среды, свойств обрабатываемых деталей и снижению качества изделий. Поэтому определение и контроль охлаждающей способности являются важными задачами, как для потребителей закалочных сред, так и для их изготовителей [1, 2]

Контроль физико-химических характеристик (вязкости, плотности и т.д.) не в полной мере отражает закалочные свойства среды и носит косвенный характер [3]. Максимальной информативностью отличается метод анализа кривых охлаждения в исследуемой среде предварительно нагретого датчика с термопарой [4].

Основными методами определения охлаждающей способности с помощью анализа кривых охлаждения являются:

- метод серебряного цилиндрического образца диаметром 16 мм и длиной 48 мм [5], разработанный в Горном институте (Нанси, Франция) или диаметром 8 мм и длиной 24 мм [6], разработанный в Техническом центре промышленной механики CETIM (Centre Techniqus des Industries Mecaniques, Senlis);

- метод цилиндрического образца диаметром 12,5 мм и длиной 60 мм из сплава инконель 600 [7];
- метод серебряного шарика по Розе [8].

В 1995 году Техническим комитетом Международной Федерации по термической обработке материалов для стандартизации метода определения охлаждающей способности закалочных сред был разработан международный стандарт ISO 9950:1995 [9]. Позднее вышел еще ряд нормативных документов, таких как ASTM D 6200-01, ASTM D 6482-99, NFT 60.178 [10, 11].

В процессе исследований кривых охлаждения закалочных сред появилось множество оценок и интерпретаций полученных результатов испытаний. В работе [12] сделан сравнительный анализ методик оценки кривых охлаждения и отмечена важность оценки относительной степени закалки.

Представленные исследования были проведены с целью оценки возможности замены используемых в производстве масел Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 на более экономичные закалочные масла Волтес 16 и Волтес 26. Также были определены характеристики закалочных масел Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 в состоянии «до эксплуатации» (отобранных из накопительных емкостей) и в состоянии «в процессе эксплуатации» (отобранных непосредственно из закалочных баков).

Методы и материалы (Methods and Materials)

Охлаждающая способность закалочных масел определялась на установке «IVF SMART QUENCH» корпорации «IVF» (Швеция), соответствующей стандартам ИСО 9950 и АСТМ 6482 и широко используемой в мире [13].

Установка «IVF SMART QUENCH» включает устройство получения данных ("ручное устройство") (1), рабочую тест пробу (2), электропечь для нагрева тест пробы (3), химический стакан с держателем (4), кейс (для ручного устройства, тест пробы, батарейного зарядного устройства, приемопередатчика, аппаратного ключа и кабеля) (5), устройство перемешивания для испытания полимерных закалочных сред (6), термометр для измерения температуры тестируемой среды (7), компьютер для построения кривых охлаждения, расчета параметров охлаждения, хранения результатов испытаний (8), принтер (9). Кроме того, в содержимое установки входит эталонное масло «Bellini FM» для тестирования

рабочих тест проб и эталонная тест проба для тестирования «Bellini FM». Внешний вид установки представлен на рис. 1.

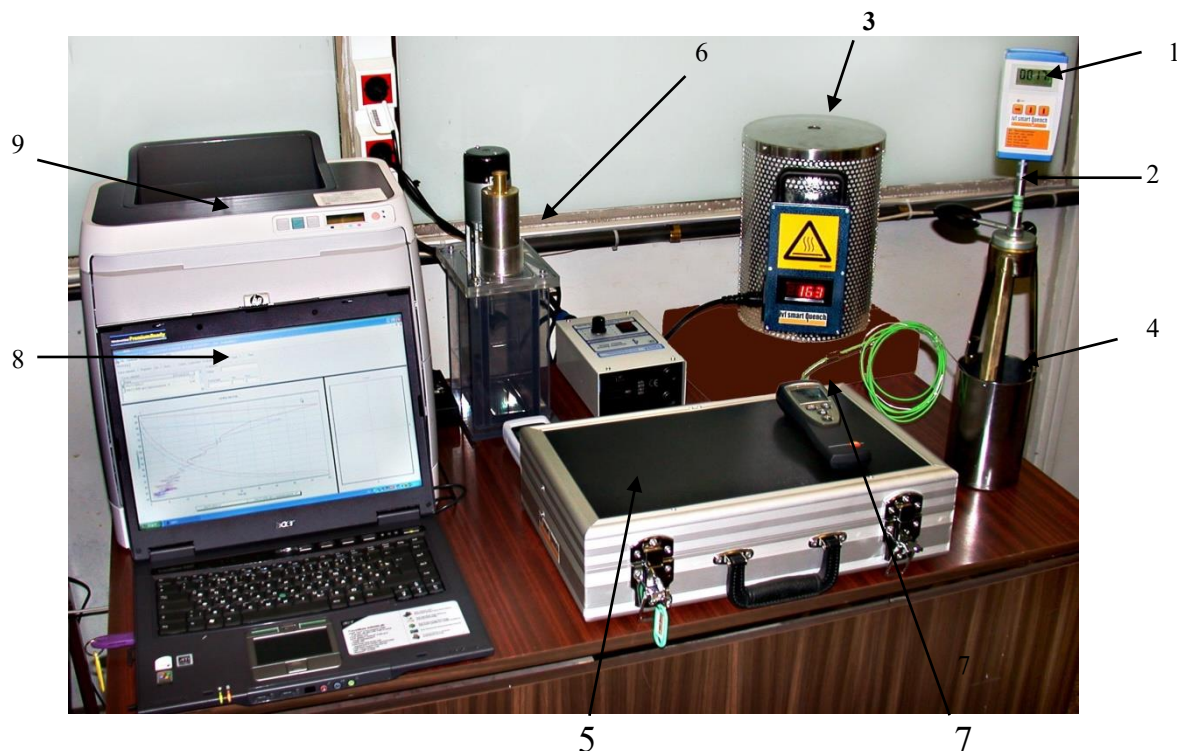


Рис. 1. Внешний вид установки для определения охлаждающей способности закалочных сред

Определение свойств закалочных сред заключается в нагреве тест пробы в печи до 855°C и переносе ее в емкость с тестируемой средой. Ручное устройство коммутируется с тест пробой. Оно может сохранять до 6 результатов, которые переносятся в компьютер. Устройство позволяет вводить до 15 команд процесса испытания: время испытания, порядковый номер испытания, номер ручной тест пробы, стартовая температура, частота дискредитации (количество считываний в секунду), коэффициенты калибровки для комнатной и высокой (850°C) температур и др.

С помощью установки определялись основные показатели охлаждающей способности закалочных сред, соответствующие требованиям стандартов ISO 9950:1995 и ASTM D 6200-01:

- CRmax - максимальная скорость охлаждения, $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$;
- T(CRmax)-температура, соответствующая максимальной скорости охлаждения, $^{\circ}\text{C}$;
- CR300 - скорость охлаждения при 300°C , $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$;
- Time600 - время охлаждения до 600°C , сек;
- Time400 - время охлаждения до 400°C , сек;

- Time200 – время охлаждения до 200°C, сек.

Кроме того определялись дополнительные показатели:

- T_{vp} – температура перехода из фазы пара в фазу кипения, °C;

- T_{cp} – температура перехода из фазы кипения в фазу конвекции, °C;

- CR550 – скорость охлаждения при 550°C, °C/сек;

- $t(CR_{max})$ – время достижения максимальной скорости охлаждения, сек;

- HP-IVF (oil) – комплексный показатель охлаждающей способности для масел.

Расчет комплексного показателя производился по формуле (1), предложенной корпорацией «IVF»:

$$HP-IVF \text{ oil} = 91.5 + 1,34 \cdot T_{vp} + 10.88 \cdot CR550 - 3.85 \cdot T_{cp} \quad (1)$$

Определение как основного показателя скорости охлаждения при 300°C, так и дополнительного при 550°C крайне важно для оценки охлаждающей способности закалочных сред, так как они отражают свойства сред в температурных областях мартенситного (250 – 300 °C) и перлитного (550°C) превращений.

Желательно, чтобы закалочная среда обладала максимальной охлаждающей способностью на начальном этапе в области температур перлитного превращения и минимальной – на втором этапе в области температур мартенситного превращения. Это позволит исключить возможность образования продуктов не мартенситного распада в начале охлаждения и предотвратит коробление и трещинообразование на завершающем этапе [14,15].

Точность получаемых результатов подтверждалась метрологической проверкой рабочей тест пробы, используемой при испытании закалочных сред. Проверка заключалась в испытании тест пробы в эталонном масле Bellini FM при 70°C и сравнении результата со свидетельством, поставляемом корпорацией «IVF» с каждой рабочей тест пробой.

Показатели отклонений для времени охлаждения до 600, 400 и 200°C не должны превышать +/- 1 сек, +/-2 сек и +/-3 сек соответственно, а для максимальной скорости охлаждения +/-3%.

Результаты (Results)

3.1. Результаты испытания охлаждающей способности закалочных масел Волтес 16 и Волтес 26 производства ОАО «Волгохимнефть» в сравнении с используемыми маслами Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 производства ООО «ТНК смазочные материалы»

На рис. 2, 3 и в таблицах 1, 2 приведены результаты сравнительных испытаний новых закалочных масел Волтес 16 и Волтес 26 в сравнении с используемыми маслами Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26

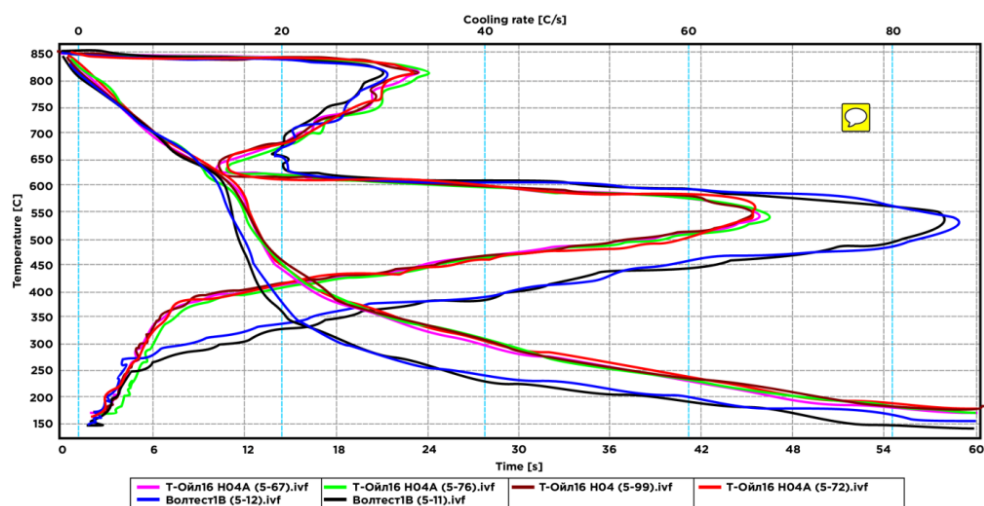


Рис. 2. Результаты сравнительных испытаний охлаждающей способности закалочных масел Волтес 16 в сравнении с Термо Ойл 16

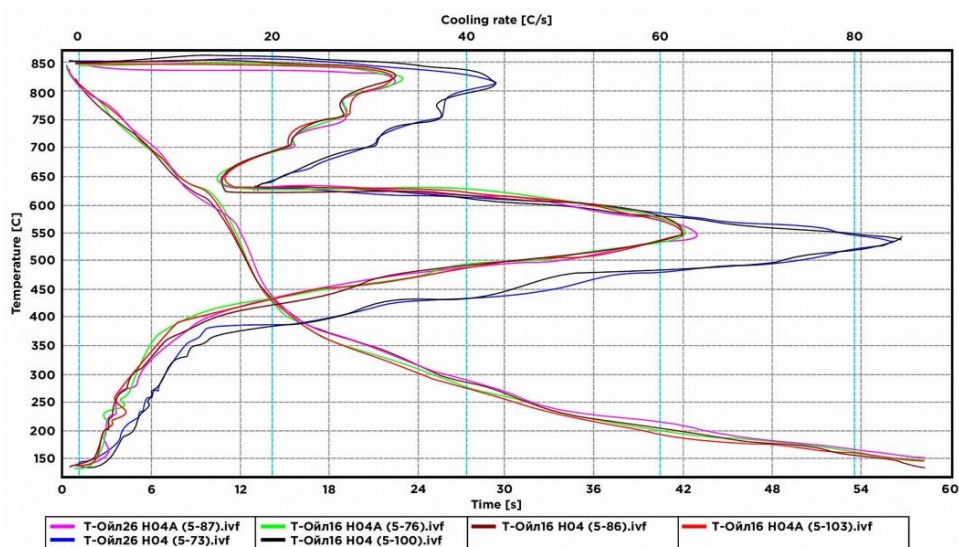


Рис. 3. Результаты сравнительных испытаний охлаждающей способности закалочных масел Волтес 26 в сравнении с Термо Ойл 26

Таблица 1. Результаты сравнительных испытаний охлаждающей способности закалочных масел Волтес 16 в сравнении с Термо Ойл 16

Property	Unit	Волтес 16 (5-11)	Волтес 16 (5-12)	Т-Ойл 16 Н04 (5-72)	Т-Ойл 16 Н04 (5-73)	Т-Ойл 16 Н04 (5-74)	Т-Ойл 16 Н04 (5-75)
Maximum Cooling rate (MCR)	C/s	85,47	86,59	66,13	67,47	67,78	66,9
Temp.at MCR	C	533,23	529,28	550,54	546,25	537,86	540,87
Temp at Start of Boiling	C	628,69	630,85	625,3	622,77	621,69	621,36
Temp at Start of Convection	C	267,85	292,8	367,3	388,13	356,63	359,15
CR at 300°C	C/s	14,58	10,17	6,34	6,37	6,09	6,56
Time to 600°C	S	10,62	10,35	11,18	10,98	11,08	11,26
Time to 400°C	S	13,65	13,36	16,19	16,2	15,78	16,16
Time to 200°C	S	36,4	39,92	49,91	50,17	48,55	49,09
Theta 1	C	628,08	630,59	625,71	623,28	621,72	622,34
Theta 2	C	342,32	348,21	409,66	413,67	402,91	407,13
HP-IVF (oils)		806,77	728,1	235,01	164,35	284,72	268,21
HP-IVF (polymers)		366,63	324,41	154,52	153,67	155,9	157,25

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний охлаждающей способности закалочных масел Волтес 26 в сравнении с Термо Ойл 26

Property	Unit	Волтес 26 (5-21)	Волтес 26 (5-22)	Т-Ойл 26 Н04 (5-62)	Т-Ойл 26 Н04 (5-63)	Т-Ойл 26 Н04 (5-64)	Т-Ойл 26 Н04 (5-65)
Maximum Cooling rate (MCR)	C/s	88,13	86,06	62	65,2	63,3	65,2
Temp.at MCR	C	539,76	542,37	560	559	555	547
Temp at Start of Boiling	C	638,48	636,74	629	637	627	625
Temp at Start of Convection	C	285,93	284,81	397	381	371	386
CR at 300°C	C/s	14	14,87	6,3	6,3	6,0	6,2
Time to 600°C	S	10,16	10,41	11,3	11	11,7	11,5
Time to 400°C	S	13,19	13,49	17,5	18,9	17,3	18,8
Time to 200°C	S	37,27	38,3	52,5	52	51,6	51,2
Theta 1	C	639,31	638,3	629	636	627	626
Theta 2	C	349,64	347,38	425	424	416	414
HP-IVF (oils)		797,79	778,07	78	178	189	152
HP-IVF (polymers)		385,18	388,85	138	151	143	148

3.2. Результаты испытания охлаждающей способности опытных проб закалочных масел Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 в состоянии «до эксплуатации» (отобранных из накопительных емкостей) и в

состоянии «в процессе эксплуатации» (отобранных непосредственно из закалочных баков)

На рис. 4 и в таблице 3 приведены результаты контроля охлаждающей способности закалочного масла Термо Ойл 16 в состоянии «перед эксплуатацией»

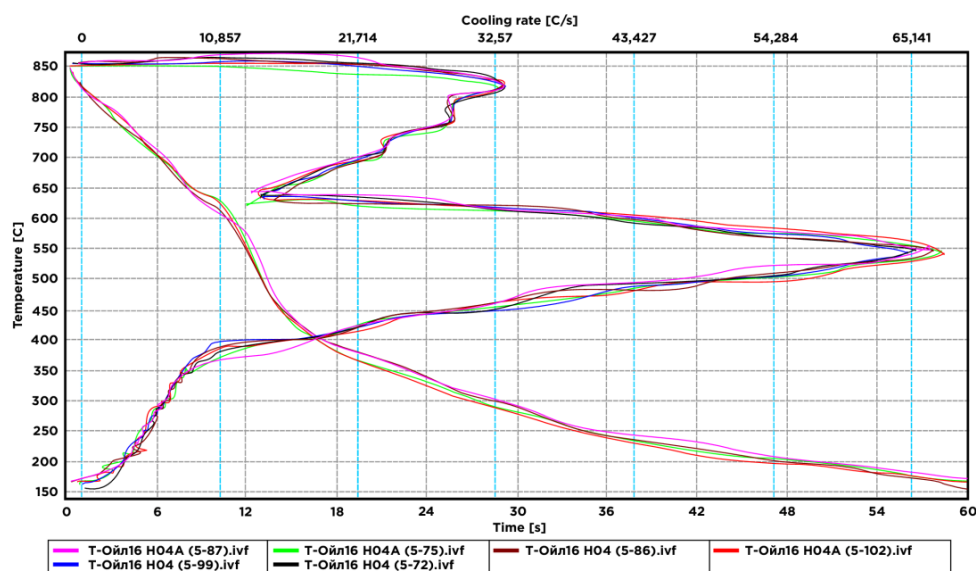


Рис. 4. Результаты контроля охлаждающей способности шести проб закалочного масла Термо Ойл 16 в состоянии «перед эксплуатацией», отобранных с периодичностью в 2 недели

Таблица 3. Параметры охлаждающей способности закалочного масла Термо Ойл 16 в состоянии «перед эксплуатацией»

Property	Unit	T-Ойл 16 H04 (5-81)	T-Ойл 16 H04 (5-82)	T-Ойл 16 H04 (5-83)	T-Ойл 16 H04 (5-84)	T-Ойл 16 H04 (5-85)
Maximum Cooling rate (MCR)	C/s	66,1	67,5	68,3	64,5	67,8
Temp.at MCR	C	550	546	538	539	537
Temp at Start of Boiling	C	625	622	618	618	621
Temp at Start of Convection	C	367	388	350	366	358
CR at 300°	C/s	6,34	6,4	6,5	6,1	6,1
Time to 600°C	S	11,2	11	11,2	11,3	11,1
Time to 400°C	S	16,2	16,2	16,2	16,3	15,8
Time to 200°C	S	50	50,2	50,1	49,7	48,5
Theta 1	C	625	623	618	620	621
Theta 2	C	410	413	410	406	403
HP-IVF (oils)		235	164	310	206	285
HP-IVF (polymers)		154	153	160	149	156

На рис. 5 и в таблице 4 приведены результаты контроля охлаждающей способности закалочного масла Термо Ойл 26 в состоянии «перед эксплуатацией»

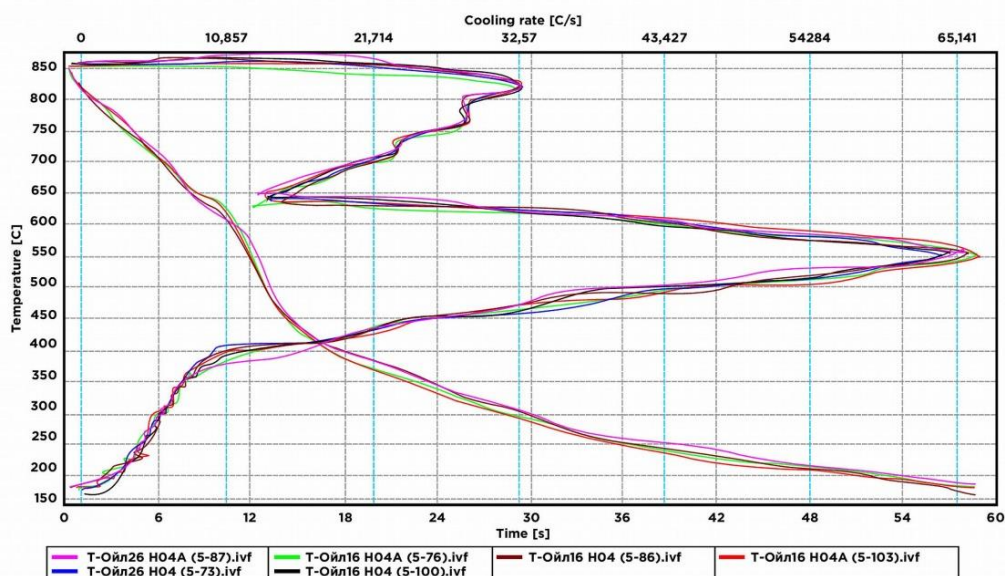


Рис. 5. Результаты контроля шести проб охлаждающей способности закалочного масла Термо Ойл 26 в состоянии «перед эксплуатацией», отобранных с периодичностью в 2 недели

Таблица 4. Результаты контроля охлаждающей способности закалочного масла Термо Ойл 26 в состоянии «перед эксплуатацией»

Property	Unit	T-Ойл 26 H04 (5-51)	T-Ойл 26 H04 (5-51)	T-Ойл 26 H04 (5-51)	T-Ойл 26 H04 (5-51)	T-Ойл 26 H04 (5-51)
Maximum Cooling rate (MCR)	C/s	62,3	66,9	65,2	63,2	65,5
Temp.at MCR	C	560	557	560	555	555
Temp at Start of Boiling	C	629	631	637	627	629
Temp at Start of Convection	C	397	401	381	371	377
CR at 300°C	C/s	6,35	6,4	6,3	6,0	6,3
Time to 60C	S	11,3	11	11	11,7	11,2
Time to 400C	S	17,5	17,3	16,9	17,2	16,9
Time to 200C	S	52,4	52,6	52	51,6	51,6
Theta 1	C	629	632	637	627	630
Theta 2	C	425	427	424	416	421
HP-IVF (oils)		78	78	178	189	193
HP-IVF (polymers)		138	138	151	143	152

На рис. 6 и в таблице 5 приведены результаты испытания охлаждающей способности шести проб закалочного масла Термо Ойл 26 в состоянии «в процессе эксплуатации», отобранных с периодичностью в 2 недели

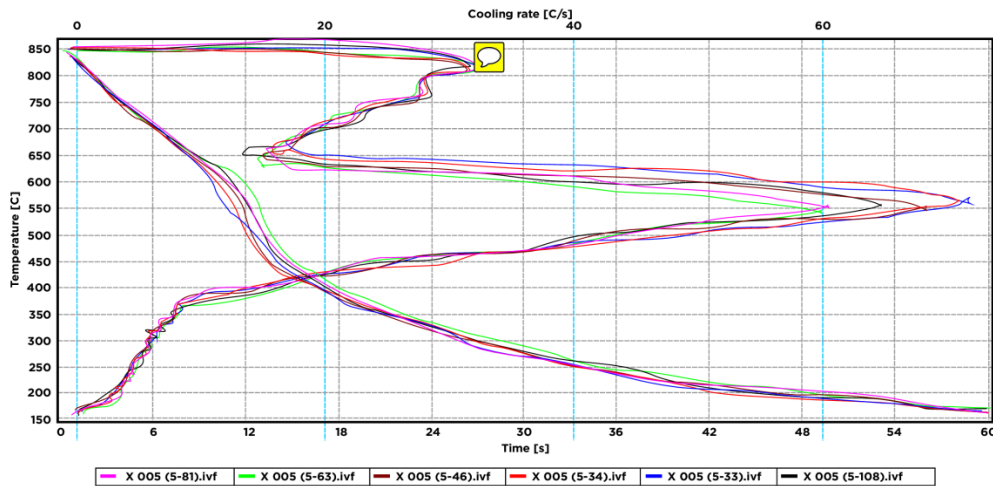


Рис. 6. Результаты испытаний охлаждающих свойств закалочного масла Термо Ойл 26 в процессе эксплуатации

Таблица 5. Характеристики охлаждающей способности масла Термо Ойл 26 в процессе эксплуатации

Property	Unit	X 006 (5-109).ivf	X 006 (5-47).ivf	X 006 (5-82).ivf	X 006 (5-119).ivf	Ш-Рубе 006(5-83)	Ш-Рубе 005(5-124)
Maximum Cooling rate (MCR)	C/s	66,29	66,24	63,59	67,03	81,58	82,14
Temp.at MCR	C	545,18	541,11	541,16	536,97	532,35	526,04
Temp at Start of Boiling	C	620,05	623,69	622,07	623,57	628,5	620,14
Temp at Start of Convection	C	380,7	362,68	361,65	377,16	274,31	267,78
CR at 300°C	C/s	6,62	6,34	6,45	6,16	12,59	13,82
Time to 600°C	S	11,42	11,51	11,67	11,3	9,56	10,55
Time to 400°C	S	16,57	16,54	16,88	16,24	12,83	13,74
Time to 200°C	S	50,59	49,82	50,12	49,49	37,19	35,82
Theta 1	C	620,16	623,1	621,19	622,89	626,84	620,31
Theta 2	C	411,42	407,85	408,28	406,99	353,51	343,4
HP-IVF (oils)		173,86	247,82	218,31	197,32	736,37	743,53
HP-IVF (polymers)		154,05	154,37	142,39	155,31	311,64	330,62

В таблице 6 представлены результаты статистической обработки данных, приведенных в таблицах 1-5 – минимальные и максимальные значения, средние значения, среднее квадратичное отклонение.

Таблица 6. Результаты статистической обработки данных, приведённых в таблицах 1–5 – минимальные и максимальные значения, средние значения, среднее квадратичное отклонение

Масло	Характеристика	Мин*	Макс*	Разбег**	Среднее*	СКО***
Термо Ойл 16 до эксплуатации	CRmax, °C/сек	64,48	68,36	3,88	66,9	1,0
	CR300, °C/сек	6,09	6,56	0,47	6,3	0,2
	HP - IVF (oil)	164,4	310,5	146,1	244,9	42,9
Термо Ойл 16 в процессе эксплуатации	CRmax, °C/сек	63,59	67,03	3,44	65,31	1,156
	CR300, °C/сек	6,16	6,62	0,46	6,39	0,377
	HP - IVF (oil)	173,3	247,8	74,5	210,5	27,2
Термо Ойл 26 до эксплуатации	CRmax, °C/сек	62,34	66,88	4,54	64,9	1,4
	CR300, °C/сек	5,99	6,78	0,79	6,4	0,1
	HP - IVF (oil)	78,1	193,2	115,1	145,7	41,3
Термо Ойл 26 в процессе эксплуатации	CRmax, °C/сек	60	72,03	12,03	66,4	4,3
	CR300, °C/сек	5,62	6,34	0,72	6,0	0,2
	HP - IVF (oil)	125,5	187,11	61,61	155,1	17,9

Обозначение:

* мин, макс, среднее – минимальное, максимальное и среднее значения;

** разбег – разность между максимальным и минимальным значениями;

*** СКО – среднее квадратичное отклонение.

Обсуждение (Discussion)

4.1. **Обсуждение результатов испытания охлаждающей способности закалочных масел Волтес 16 и Волтес 26 в сравнении с используемыми маслами Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26**

Как видно из представленных данных (рис. 2 и 3, табл. 1 и 2), охлаждающая способность закалочных масел Волтес 16 и 26 значительно выше охлаждающей способности используемых в настоящее время закалочных масел Термо Ойл 16 и 26. Максимальная скорость охлаждения для Волгоградских масел выше на 28% максимальной скорости охлаждения используемых масел, а комплексный показатель охлаждающей способности – больше более чем в 2 раза, что повышает возможный уровень деформаций и брака.

На основании анализа полученных результатов, закалочные масла Волтес 16 и Волтес 26 не рекомендованы к производственным

испытаниям в технологии термической обработки Канонерского завода.

4.2. Обсуждение результатов испытания охлаждающей способности опытных проб закалочных масел Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26 в состоянии «до эксплуатации» (отобранных из накопительных емкостей) и в состоянии «в процессе эксплуатации» (отобранных непосредственно из закалочных баков)

Из анализа приведенных данных (рис. 4,5, табл. 3,4) видно, что повторяемость результатов при отборе проб масел из «накопительных» емкостей (состояние «перед эксплуатацией») велика, кривые охлаждения выстроились практически в одну линию. Небольшое различие наблюдается только для значений максимальной скорости охлаждения.

Полученные результаты могут быть использованы для формирования нормативных требований к закалочным маслам и внесения их в технические условия.

Из приведенных данных видно, что средние значения основных характеристик охлаждающей способности не меняются в процессе эксплуатации закалочных масел, однако стабильность охлаждающих свойств по параметру «максимальная скорость охлаждения» в процессе эксплуатации закалочного масла Термо Ойл 26 снижается, что подтверждается более высокими значениями интервала изменчивости и среднеквадратичного отклонения (табл. 6).

Заключение (Conclusion)

1. Проведены испытания охлаждающей способности новых закалочных масел Волтес 16 и Волтес 26 в сравнении с маслами Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26, традиционно используемыми в практике термической обработки.

2. Получены отрицательные результаты испытаний охлаждающей способности и не рекомендованы на данном этапе к дальнейшим производственным испытаниям закалочные масла Волтес 16 и Волтес 26 взамен используемых масел Термо Ойл 16 и Термо Ойл 26.

Для данных марок масел рекомендуется доработка с целью приближения их охлаждающих характеристик к характеристикам применяемых закалочных масел.

3. Проведены сравнительные испытания характеристик охлаждающей способности закалочных масел Термо Ойл 16 и Термо

Ойл 26 в состоянии «до эксплуатации» (отобранных из накопительных емкостей) и в состоянии «в процессе эксплуатации» (отобранных непосредственно из закалочных баков) в агрегатах нитроцементации.

Полученные данные подтвердили стабильность большинства закалочных характеристик в процессе эксплуатации кроме показателя «максимальная скорость охлаждения», что подтверждается более высокими значениями интервала изменчивости и среднеквадратичного отклонения.

Литература

1. Астащенко В. И., Абдуллина О. К., Запандова Е. А. О роли закалочных сред на этапах термической обработки металлоизделий //Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли. – 2018. – С. 5-8.
2. Liscic B., Tensi H. M., Luty W. (ed.). Theory and technology of quenching: a handbook. – Springer Science & Business Media, 2013.
3. Luo X., Totten G. E. Analysis and prevention of quenching failures and proper selection of quenching media: an overview //Journal of ASTM International. – 2011. – Т. 8. – №. 4. – С. 1-29.
4. Hernández-Morales B. Cooling: curve analysis //Encyclopedia of iron, steel, and their alloys. – 2016. – Т. 2. – С. 854-874.
5. Moslonka, C., & Sekimoto, K. (2020). Memory through a hidden martingale process in progressive quenching. *Physical Review E*, 101(6). doi:10.1103/physreve.101.062139
6. Schino, A. D. (2017). Effect Of Quenching & Partitioning Process On A Low Carbon Steel. *Advanced Materials Letters*, 8(5), 641–644. doi:10.5185/amlett.2017.1487
7. Michalik, K. (2017). Identification of material model for Finite Element Modelling of quenching process. *Hutnik - Wiadomosci Hutnicze*, 1(4), 11–14. doi:10.15199/24.2017.4.3
8. Wang, J.-G., Xie, Z., Yao, Y., Yang, B.-H., Ma, S.-W., & Liu, L.-L. (2019). Soft sensor development for improving economic efficiency of the coke dry quenching process. *Journal of Process Control*, 77, 20–28. doi:10.1016/j.jprocont.2019.03.011
9. ISO 9950:1995 «Индустриальные закалочные масла. Определение охлаждающих характеристик. Метод тест пробы из никелевого сплава»
10. ASTM D 6200-01 "Стандартный метод определения охлаждающих характеристик закалочного масла с помощью анализа кривых охлаждения"
11. ASTM D 6482-99 "Стандартный метод определения охлаждающих характеристик полимерных закалочных сред на водной основе с помощью анализа кривых охлаждения с перемешиванием (Метод Tensi)»
12. L. C. Canale, X. Luo, X. Yao, and G. E. Totten, "Quenchant Characterization by Cooling Curve Analysis." In *STP1523-EB Quenching and Cooling, Residual Stress and Distortion Control*, ed. L. Canale and M. Narazaki, (pp. 861-899). West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010. doi:https://doi.org/10.1520/STP49188S.
13. Segerberg S., Bodin J., Felde I. ivf Smart Quench- A new, advanced system for safeguarding the performance of the quenching process //4 th International Conference on Quenching and Control of Distortion Conference Proceedings. – 2003. – С. 183-186.
14. Богданова Н.В., Вихров Н.М., Кузьмин А.А. Внедрение полимерной закалочной среды взамен масла на основе исследования охлаждающей способности. Сборник научных статей национальной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава ФГБОУ ВО "ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова".2019. С. 19-32.
15. Богданова Н.В., Кузьмин А.А., Третьяков Д.В. Сравнительные исследования охлаждающих свойств закалочных масел. Сборник научных статей национальной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава ФГБОУ ВО "ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова".2022. С. 26-31.

УДК 621.791.92

**ТЕХНОЛОГИЯ ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛА С
ИМПУЛЬСНО ПЕРИОДИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ ЛАЗЕРА ДЛЯ
МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ 10P6M5**

Завалов Ю. Н., Дубров А. В., Родин П. С., Шаршов О.И.

ИПЛИТ РАН – Филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Святоозерская д. 1, 140700, г. Шатура, Россия

E-mail: 09645@mail.ru

Аннотация: Импульсно периодический режим (ИПР) работы лазера с длительностью импульса 50 мс и частотой 12 Гц использован в технологии лазерного нанесения металла с целью получения многослойных покрытий 10P6M5. Были сформированы одиночные дорожки, слой и многослойные структуры. Приведена зависимость толщины слоя от степени перекрытия соседней дорожки в однослойном и многослойном формировании покрытия. Приведены полированные и травленные шлифы частиц порошка 10P6M5, показано распределение карбидов ванадия и металлографическая структура частиц порошка. Получены и проанализированы полированные и травленные шлифы многослойных покрытий для двух случаев степени перекрытия дорожек. Показаны две зоны теплового воздействия в покрытии при формировании соседней дорожки. Получена слоистая структура материала при использовании ИПР.

Введение

Сталь 10P6M5 используется не только для изготовления режущих инструментов и рулонных материалов для различных станков, но и для формирования износостойких покрытий [1]. Повышение твердости, износостойкости и коррозионной стойкости быстрорежущей стали имеет большое значение для развития обрабатывающей промышленности. В [2] выполнена лазерная наплавка быстрорежущей стали T15 и определена ее типичная микроструктура. Обзор достижений технологии лазерного нанесения металла (ЛНМ) в области сталей с дисперсным упрочнением карбидами, боридом и оксидами, а также металлокерамических композитных материалов и высокоэнтропийных сплавов приведен в [3]. Обзор состояния исследований и перспектив влияния лазерной, плазменной и электронно-лучевой обработки на свойства поверхности (в частности, твердость, износостойкость и коррозионную стойкость) быстрорежущих сталей представлен в [4]. В [5] использовался CO₂ –

лазер с мощности порядка 1500 Вт при нанесении покрытия 10P6M5. Сканирование предварительно нанесенного на подложку происходило со скоростью около 3 м/с. Быстрый нагрев, плавление и быстрое охлаждение создают новый структурный слой на поверхности материал, что приводит к измельчению зерна. В [6] представлены результаты исследований по лазерному наплавлению высокованадиевых инструментальных сталей СРМ (3V, 9V и 15V) на поверхности H13 с целью существенного повышения стойкости к абразивному износу. В [7] проведено исследование влияния тепловложения при плазменной порошковой наплавке стали 10P6M5 на структуру и твердость покрытия структуры сплава. Установлено, что при увеличении тепловложения в процессе наплавки происходит снижение доли эвтектики в объеме наплавленного металла в 2 раза, увеличение количества мартенсита в объеме матрицы с 72 до 84 % и среднего размера частиц карбидов ванадия с 0,75 до 2 мкм. Ранее в технологии лазерной сварки, было предложено использование импульсно периодического режима (ИПР) излучения оптоволоконного лазера, например, в [8], где ИПР был использован целью уменьшения размеров центров дисперсионного упрочнения и снижения размеров областей микросегрегации. Использование ИПР в технологии ЛНМ [9] показало удвоенную скорость охлаждения ВР. В данной работе ИПР лазера использован для получения по технологии ЛНМ многослойных покрытий 10P6M5.

Метод и технологические параметры

Эксперименты проведены на исследовательской установке ЛНМ. Установка имеет в своем составе волоконный иттербиевый лазер ЛК-400-В (НТО “ИРЭ-Полюс”) мощностью до 400 Вт и длиной волны излучения 1.07 мкм. Лазерная головка YC52 (Precitec) установлена внутри герметичного корпуса неподвижно в вертикальном положении. Фокусное расстояние линз коллиматора и фокусатора лазерной головки одинаково и составляет 200 мм. Подложка на поверхности которой формируется дорожка, закреплена на 6-осевом роботизированном манипуляторе (Kuka KR10 900-2). Манипулятор перемещает подложку с формируемым в процессе ЛНМ объектом относительно лазерного пучка и потока порошка. Газопорошковая смесь подаётся порошковым питателем GTV.

В экспериментах использовался порошок ПР-10P6M5 (Полема), с содержанием углерода 1,25% и насыпной плотностью 4,5 г/см³.

Гранулометрический состав порошка 40-100 мкм. Быстрорежущая вольфрамо-молибденовая сталь 10P6M5 аналог стали М2. Получены одиночные дорожки при скоростях 160 мм/мин; 200 мм/мин; 320 мм/мин; 500 мм/мин с ИПР лазера. В ИПР лазера длительность импульса 50 мс при частоте повторения 12 Гц и мощностью в импульсе 400 Вт. При этом средняя мощность лазера также 240 Вт. Были изготовлены слои, а также многослойные покрытия по технологии ЛНМ ИПР лазера с указанными параметрами при скорости сканирования 160 мм/мин с коэффициентом перекрытия соседних дорожек 25% и 40%. Общий вид полученных образцов на подложке стали 08Х8Н10Т толщиной 6 мм приведен на рис. 1 а.

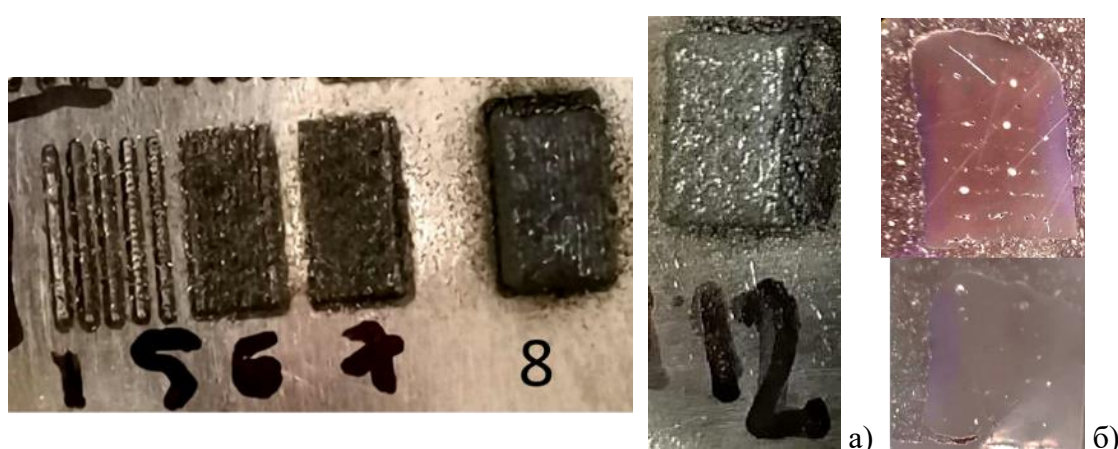


Рисунок 1. а) Общий вид образцов: дорожки №1-№5; однослойные покрытия №6 и №7; многослойные покрытия №8 и №12. б) Общий вид подготовленных шлифов №8 и №12.

После изготовления образцы подверглись обрезке, запрессовке, шлифовке, полировке и травлению. Обрезка проводилась в плоскости перпендикулярной направлению сканирования. Полировка проводилась с использованием монокристаллической алмазной суспензии на водной основе с размером частиц около 3 мкм. Поперечные шлифы исследовались на оптическом профилометре Zygo NewView 7300 для определения геометрических характеристик и параметров качества (наличие дефектов, степень сцепления с подложкой). Рецепт травления 5 мл HCl; 5 г FeCl₃; 100 мл этилового спирта. Время травления 2 мин. Исследования микроструктуры полученных образцов проводились с помощью металлографического анализа травленной поверхности шлифов с использованием микроскопа ММР-2 (БИОМЕД, Россия).

Результаты и их обсуждение

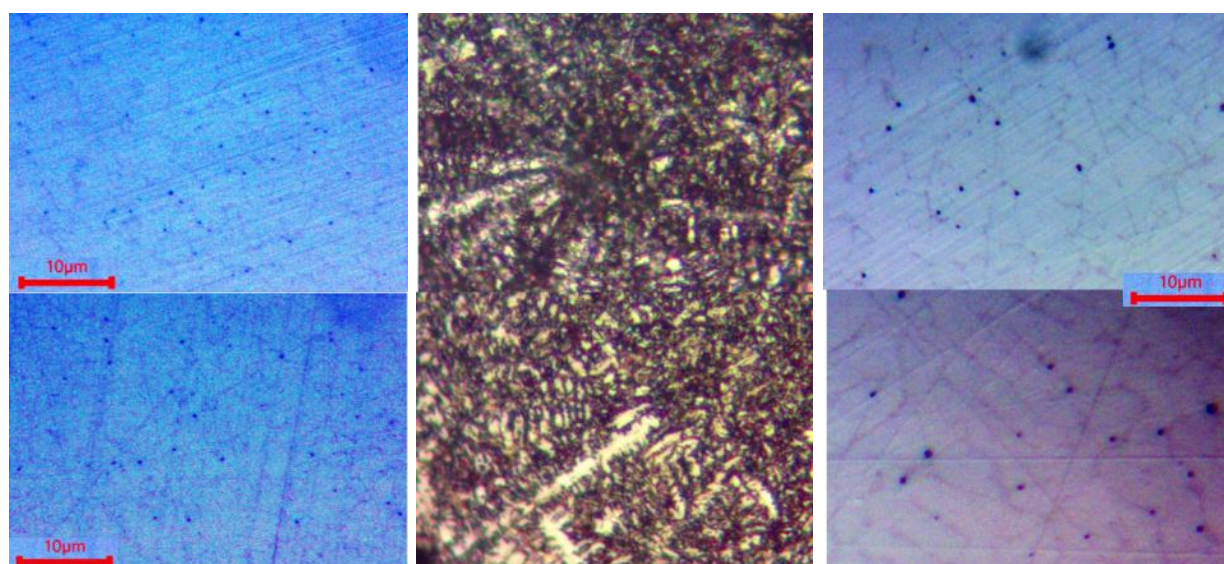
На рис. 1б представлен общий вид подготовленных шлифов многослойных покрытий после полировки. Пористость образца №12 с коэффициентом перекрытия соседних дорожек 40% примерно втрое ниже пористости образца № 8 и составила примерно 0,4%.

В табл. 1 приведены параметры полученных слоев. На рис. 2а приведены шлифы частиц порошка ПР – 10Р6М5 после полировки. Карбиды M_6C выделяются в эвтектике, имеют размеры менее разрешающей способности микроскопа (менее 400 нм) и образуют темные извилистые линии границ зерен. Высокотемпературные карбиды ванадия в виде темных вкраплений концентрируются преимущественно на границе зерен.

Таблица 1. Параметры слоя с использованием порошка ПР-10Р6М5.

Образец слоя	№ 6	№ 7	№ 8	№ 12
Режим лазера	ИПР	ИПР	ИПР	ИПР
Коэффициент перекрытия, %	25	40	25	40
Высота слоя, мкм	577	729	826	847
Шаг дорожки, мкм	450	360	450	360

На рис. 2б приведены в том же масштабе 10 мкм шлифы частиц порошка после травления. Центр частицы диаметром 100 мкм застыл позднее периферии, рисунок травления имеет центральную симметрию.



а)

б)

в)

Рисунок 2. Общий вид полированных шлифов частиц порошка ПР – 10Р6М5: а) после полировки; б) после травления. Диаметр частиц сверху 100 мкм и снизу 50 мкм. в) Шлифы образцов №8 (вверху) и № 12 после полировки. Масштаб 10 мкм.

Частица диаметром 50 мкм кристаллизовалась в условиях относительной равномерности распределения температуры, так что на рис. 2б снизу наблюдается вытянутый дендрит.

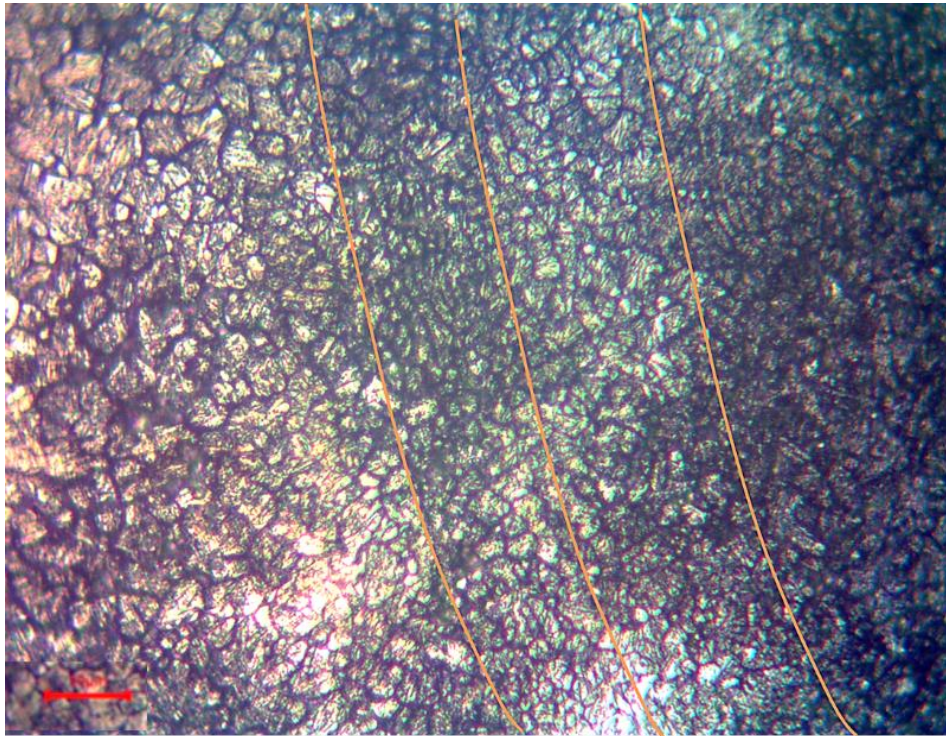


Рисунок 3. Шлиф образца №8 после травления Указан масштаб 10 микрон.

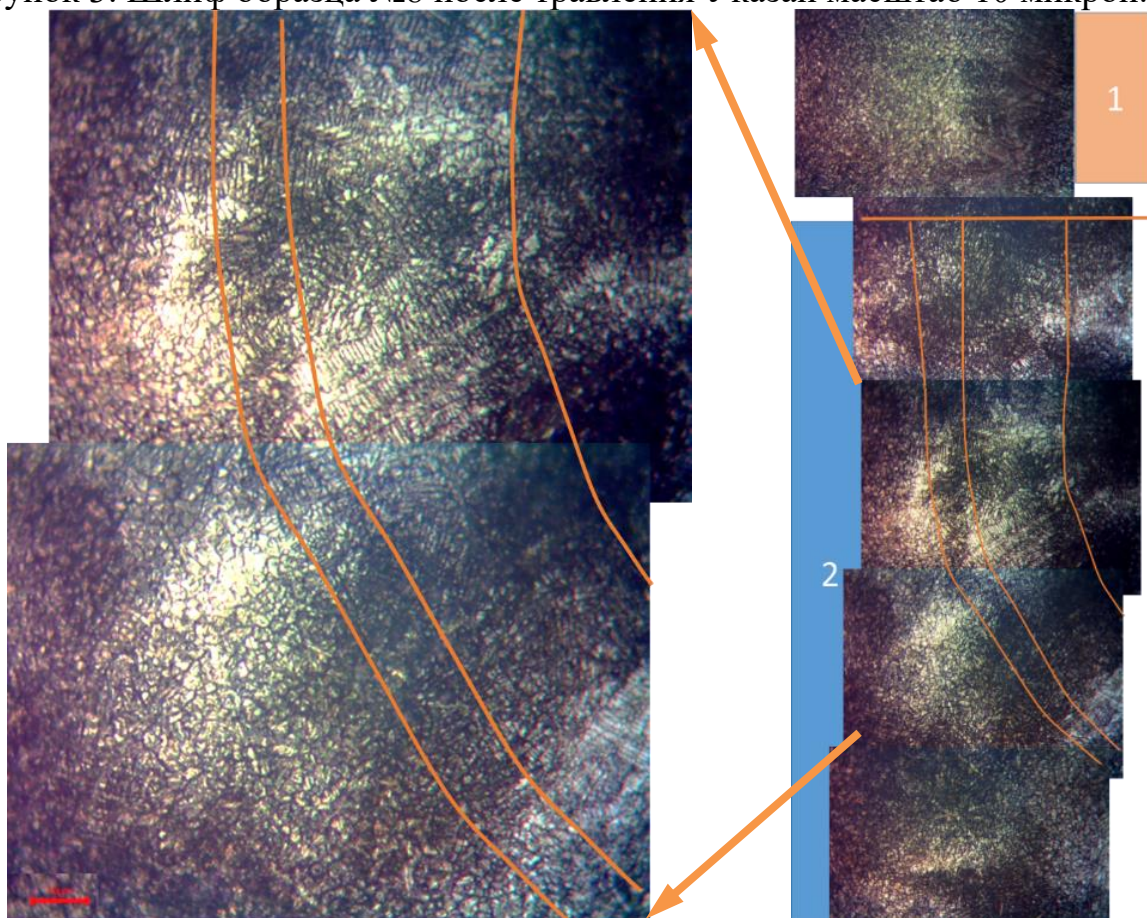


Рисунок 4. Шлиф образца № 12 после травления Указан масштаб 10 микрон.

На полированных шлифах образцов №8 (вверху) и № 12 после полировки наблюдаются те же закономерности в распределении карбидов, однако частицы карбидов ванадия заметно крупнее, чем в частицах исходного порошка, а плотность частиц на единицу поверхности меньше. Шлиф образца №8 после травления приведен на рис. 3, образца №12 – на рис. 4.

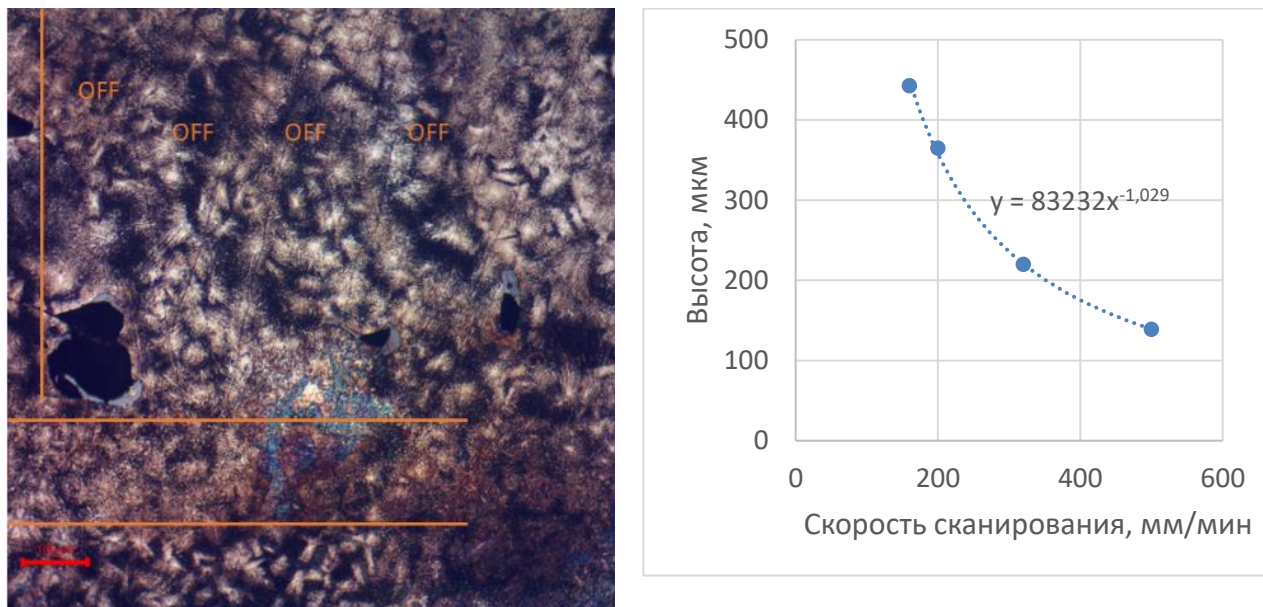


Рисунок 5. а) Шлиф образца №12 после травления. Масштаб 100 мкм; б) зависимость от скорости сканирования высоты дорожки.

На рис. 3–4 изогнутыми линиями выделены две зоны термического влияния (ЗТВ) [6], которые сформировались в твердотельных реакциях при формировании соседней дорожки: справа зона повторной реуستنизации, слева температура не достигла значения AC_1 , при этом произошла закалка с частичным выделением мартенсита в данной тонкой, порядка 10 мкм, области. На рис. 4 горизонтальная линия отделяет область 1, переплавленную при формировании следующего (верхнего) слоя. Область 2 выделяет материал предыдущей дорожки вне ЗТВ. В зоне реуستنизации образца № 12 образовался наблюдаемый на рис. 4 при охлаждении пластинчатый перлит. Это означает, что времени нагрева этой зоны достаточно для распада аустенита в эвтектоидной реакции. В зоне реуستنизации образца №8 аустенит не успел распасться. Слоистая структура материала вследствие использования ИПР лазера наблюдается на рис. 5а. Вертикальная линия выделяет границу двух дорожек, горизонтальная линия выделяет вновь переплавленную при формировании следующего слоя область. Буквами OFF выделены темные области вложенных друг в друга дуг. Данные области повышенного содержания мартенсита

сформировались на стадиях отключения лазера в ИПР с последующей закалкой в цикле нагрева охлаждения с одновременным сдвигом источника нагрева. Таким образом при использовании ИПР лазера формируется упорядоченная слоистая структура материала. Зависимость от скорости сканирования высоты одиночной дорожки, близкая к обратной пропорциональности, представлена на рис. 5б. Чем более зависимость отличается от зависимости (x^{-1}), тем сильнее тепловые потери при росте скорости сканирования.

Заключение

Таким образом, использование импульсно периодического режима (ИПР) лазера в технологии лазерного нанесения металла с целью получения многослойных покрытий с использованием быстрорежущей вольфрамо – молибденовой стали 10P6M5 позволяет получить материал с многомодальной упорядоченной слоистой структурой. На границах соседних дорожек наблюдаются слои толщиной примерно 10 мкм с частичным выделением мартенсита. При формировании дорожки наблюдается слоистость в виде вложенных дуг толщиной около 100 мкм вследствие периодического прекращения излучения лазера в ИПР.

Литература

1. Pellizzari M., Molinari A., Straffelini G. Tribological behaviour of hot rolling rolls //Wear. – 2005. – Т. 259. – №. 7-12. – С. 1281-1289.
2. Jammal A. et al. Thermodynamic Calculation and Characterization of Carbide Precipitation in Laser-Deposited Material for High-Speed Steel Alloy //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2021. – Т. 30. – С. 1825-1837.
3. Zhu L. et al. Recent research and development status of laser cladding: A review //Optics & Laser Technology. – 2021. – Т. 138. – С. 106915.
4. Li S. et al. Status and Perspective of High-Energy Beam Surface Strengthening: High-Speed Steel //Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 17. – С. 6129.
5. Фомин В. М. и др. Микроструктура при лазерном сплавлении металлических порошков //Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – №. 3. – С. 5-5.
6. Chen J., Xue L. Laser cladding of CPM tool steels on hardened H13 hot-work steel for low-cost high-performance automotive tooling //JOM. – 2012. – Т. 64. – С. 688-693.
7. Хайдарова А. А., Гнусов С. Ф. Влияние тепловложения при плазменной порошковой наплавке стали 10P6M5 на структуру и твердость покрытия. Наплавка одиночного валика (Ч. I) //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – №. 7. – С. 81-88.
8. Bal K. S. et al. Study of melting efficiency, micro-segregation, and corrosion resistance of Ytterbium fiber laser welded Hastelloy C-276 sheet in pulsed wave mode //Advances in Materials and Processing Technologies. – 2019. – Т. 5. – №. 4. – С. 568-581.
9. Li S. et al. Melt-pool motion, temperature variation and dendritic morphology of Inconel 718 during pulsed-and continuous-wave laser additive manufacturing: A comparative study //Materials & design. – 2017. – Т. 119. – С. 351-360.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ СТАЛИ 17Х5В3МФ5С2 В ТЕХНОЛОГИИ ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛА

Завалов Ю. Н., Дубров А. В., Родин П. С., Шаршов О. И.

ИПЛИТ РАН – Филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Святоозерская д.1, 140700, г. Шатура, Россия

E-mail: 09645@mail.ru

Аннотация. Методом лазерного нанесения металла получены слои стали 17Х5В3МФ5С2 с использованием импульсно-периодического (ИПР) и непрерывного режима лазерного излучения. Показано распределение карбидов в поперечном направлении сканирования сечения. После травления поверхности проведены металлографические исследования структуры металла. Неоднородность распределения зерен и размер зерна в среднем выше при использовании непрерывного режима работы лазера с той же средней мощностью излучения. Получены зависимости толщины слоя и среднего размера зерна в зависимости от скорости сканирования в ИПР лазера, а также при разном режиме работы лазера. Результаты показывают, что степень снижения размера зерна с ростом скорости сканирования почти вдвое меньше, чем степень снижения толщины слоя.

Введение

Благодаря продолжающемуся развитию технологии лазерного нанесения металла (ЛНМ) применение методов аддитивного производства в области инструментальных и штамповых сталей ожидает быстрый рост в ближайшие годы [1, 2]. К настоящему времени проведена значительная работа по исследованию термоциклов нагрева и охлаждения синтезируемых слоев ЛНМ изделий из обычных и легированных конструкционных, а также специальных сталей [3, 4]. Вместе с тем, число работ по инструментальным сталям для горячей обработки ограничено [5]. В [6] указан предел текучести при растяжении для образцов из материала, аналога стали 17Х5В3МФ5С2, СРМ®-9V, полученного методом аддитивной технологии лазерного селективного плавления (СЛП). Полученное значение около 820 МПа, то есть более чем вдвое меньше значения для образца, полученного методом СРМ (ставший традиционным метод порошковой металлургии, разработанной на фирме CRUCIBLE) [7]. Использование технологии ЛНМ позволило получить следующие механические свойства штамповой стали Н13: предел текучести при растяжении (1540 ± 25 МПа) и предел прочности при растяжении (1920 ± 30 МПа), а также относительное

удлинений ($3,1 \pm 0,6\%$), что существенно лучше результатов, полученных для H13 при использовании технологии селективного лазерного плавления (СЛП) [7]. Исследование [8] механических свойств образцов сталей H13 и СРМ®-9V, полученных в технологии ЛНМ, после термообработки показало, что сталь H13 может превосходить свой кованый аналог в механическом отношении по пределу прочности при растяжении / деформировании. Использование материала СРМ 9V может обеспечить высокую износостойкость при скольжении, превосходящую обычно используемые стали, например, такая как кованая D2. В [9] приведены результаты технологии восстановления матриц из штамповой стали H13 с использованием нанесения слоев СРМ®-9V по технологии ЛНМ. Показано, что в нанесенном материале возникают остаточные напряжения сжатия, что желательно при ремонте, поскольку это будет препятствовать распространению трещин, что приведет к увеличению срока службы штампа. Исследование геометрии наносимой в ЛНМ дорожки из порошка СРМ®-9V на подложку стали H13, зависящей от технологических параметров, на развитие остаточных напряжений из-за различного термической зависимости расширения подложки и наносимого слоя, проведено в [10].

Большинство исследований по технологии ЛНМ проведено с использованием cw режима работы лазера. Однако импульсно-периодический режим работы (ИПР) лазера позволяет уменьшить остаточные напряжения, улучшить микроструктуру, а также позволяет сваривать очень маленькие, даже термочувствительные компоненты [11]. По сравнению с cw лазером, в технологии ЛНМ ИПР лазера создает меньшую зону термического воздействия, снижая склонность к растрескиванию из-за меньшего среднего тепловыделения [12]. Использование ИПР приводит к измельчению карбидов. Дисперсионное упрочнение, как правило, является основным механизмом упрочнения керамических частиц в наносимых слоях на основе железа. Чем меньше частица, тем более очевиден эффект усиления дисперсности. [13]. В работе [14] использование ИПР для материала Inconel 718 обеспечило в технологии ЛНМ благодаря повышенной на порядок скорости охлаждения и уменьшенному времени затвердевания ВР улучшенную и равноосную микроструктуру дендритов, уменьшенную сегрегацию Nb и наличие мелких и дискретных частиц фазы Лавеса.

В данной работе исследуется формирование слоев стали 17X5B3MФ5C2 в технологии ЛНМ как в cw режиме, так и в ИПР при одинаковой мощности. Также проведен металлографический анализ структуры металла образцов, полученных при различных скоростях сканирования.

Метод и технологические параметры

Экспериментальная часть исследования была проведена с использованием исследовательской установки синтеза трехмерных объектов с использованием технологии ЛНМ. Установка, общий вид которой приведен на рис. 1а, имеет в своем составе волоконный иттербиевый лазер мощностью 400 Вт ЛК-400-В (НТО “ИРЭ-Полюс”). Манипулятор (Kuka KR10 900-2), рис. 1б, перемещает подложку с формируемым в процессе ЛНМ объектом относительно лазерного пучка и потока порошка. Частота вращения диска порошкового питателя GTV PF 2/1 LC определяет массовый расход. Сфокусированное лазерное излучение и коаксиальный поток порошка формировались с использованием лазерной головки Precitec UC52, с положением фокуса лазера относительно плоскости дюзы 3,5 мм и расстоянием до подложки 10.5 мм. Размер пучка на подложке 0,6 мм.

Исследования были проведены с использованием порошка ПР-17X5B3MФ5C2 (Полема), аналог стали СРМ®-9V. Фракционный состав порошка 40-100 мкм. Были изготовлены слои по технологии ЛНМ при скорости сканирования 160 мм/мин, как при ИПР с коэффициентом перекрытия соседних дорожек 15% и 30%, так и в непрерывном режиме работы лазера с коэффициентом перекрытия соседних дорожек 30%. Мощность лазера составляла 240 Вт, расход порошка составлял 7,8 г/мин. В ИПР лазера длительность импульса 50 мс при частоте повторения 12 Гц и мощностью в импульсе 400 Вт. При этом средняя мощность лазера также 240 Вт. Также получены одиночные дорожки при скоростях 160 мм/мин; 200 мм/мин; 320 мм/мин; 500 мм/мин с ИПР лазера. Общий вид полученных образцов приведен на рис. 1в.

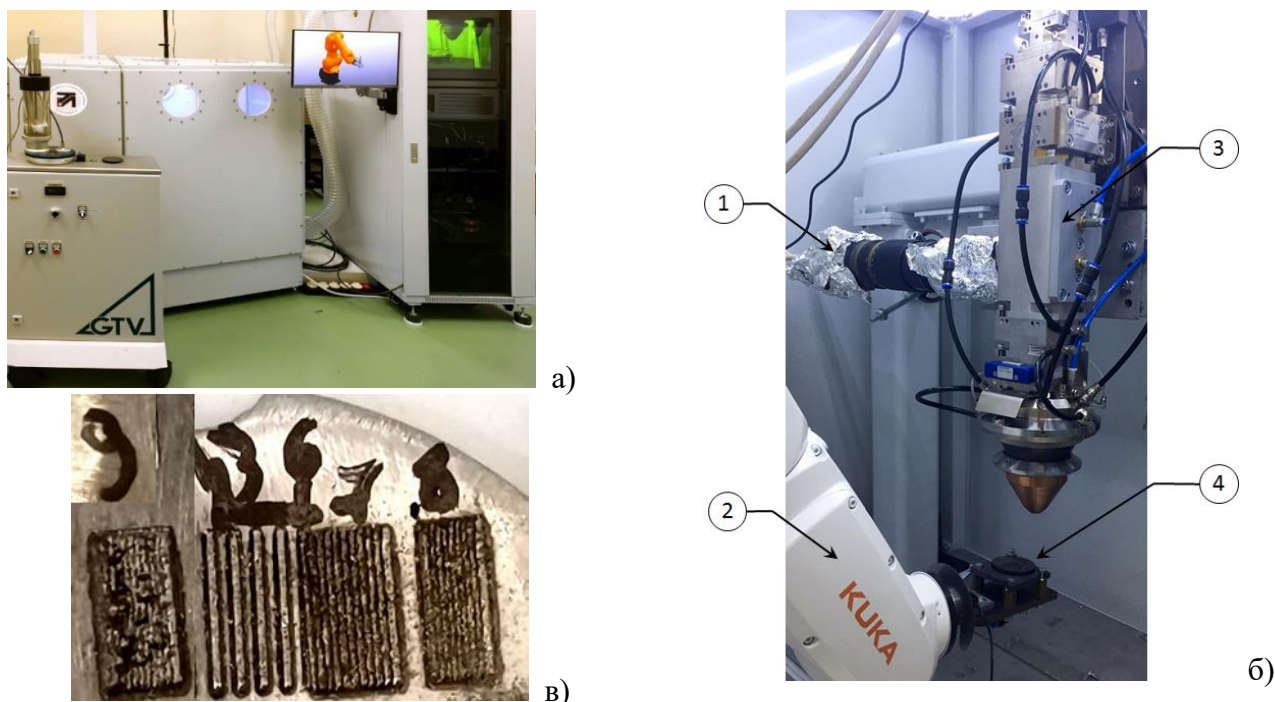


Рисунок 1. а) Общий вид установки, включая порошковый питатель, герметичный бокс и систему управления с лазерным излучателем. б) Состав экспериментальной установки: 1 – высокоскоростная камера, 2 – робот-манипулятор; 3 – лазерная головка, 4 – подложка; в) общий образцов.

После изготовления образцы подверглись обрезке, запрессовке, шлифовке, полировке и травлению. Обрезка проводилась в плоскости перпендикулярной направлению сканирования. Полировка проводилась с использованием монокристаллической алмазной суспензии на водной основе с размером частиц около 3 мкм. Рецепт травителя 20 мл HNO_3 ; 1 г CuCl_2 ; 65 мл этилового спирта; 15 мл H_2O . Время травления 2 мин. Исследования микроструктуры полученных образцов проводились с помощью металлографического анализа травленной поверхности шлифов с использованием микроскопа ММР-2 (БИОМЕД, Россия).

Для количественного анализа структуры материала нами была разработана макропрограмма на базе инструментария ПО imageJ. Разработанный код позволил в автоматическом режиме выполнять последовательность преобразований изображений. В результате с использованием методов компьютерного зрения было обеспечено выделение областей кристаллографических ячеек на изображениях структуры материала. Для каждого образца были рассчитана средний размер ячеек.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены параметры полученных слоев. На рис. 2 а приведены шлифы после полировки. Карбиды концентрируются на границе зерен, образуя темные извилистые линии. Размер и концентрация карбидов в слоях, полученных с использованием ИПР лазера, существенно выше, чем в слое, полученных с непрерывным лазерным излучением. Кроме того, карбиды в образцах 7 и 8, полученных с использованием ИПР лазера наблюдаются также в объеме зерен. Предположительно, карбиды были образованы на стадии образования порошка, что было использовано в методе порошковой металлургии, разработанной на фирме CRUCIBLE, и в других технологиях, например, в [15], и на стадии формирования дорожки не успели раствориться в ванне расплава. Полированная поверхность частицы порошка приведена на рис. 4, а в том же масштабе, что и на рис. 2. Наблюдаются множество точек, предположительно карбидов ванадия, температуры плавления которых около 2800°C.

Таблица 1. Параметры слоя с использованием порошка ПР-17Х5В3МФ5С2.

Образец слоя	7	8	9
Режим	ИПР	ИПР	сw
Коэффициент перекрытия, %	15	30	30
Высота слоя, мкм	540	635	800
Ширина дорожки	0,6	0,6	0,7

Шлифы после травления представлены на рис. 2б. Размер зерна для слоя 7 меньше, чем для слоя 8. Оба слоя получены при одинаковых технологических параметрах, кроме перекрытия соседних дорожек. При большем коэффициенте перекрытия толщина слоя выше, и ухудшаются условия теплоотвода от формируемой дорожки, что означает более высокую температуру в ванне расплава и рост уровня температуры, до которой происходит охлаждение дорожки в промежутке между импульсами излучения. Это приводит к наблюдаемому росту размера зерна в слое 8 по сравнению с предыдущим.

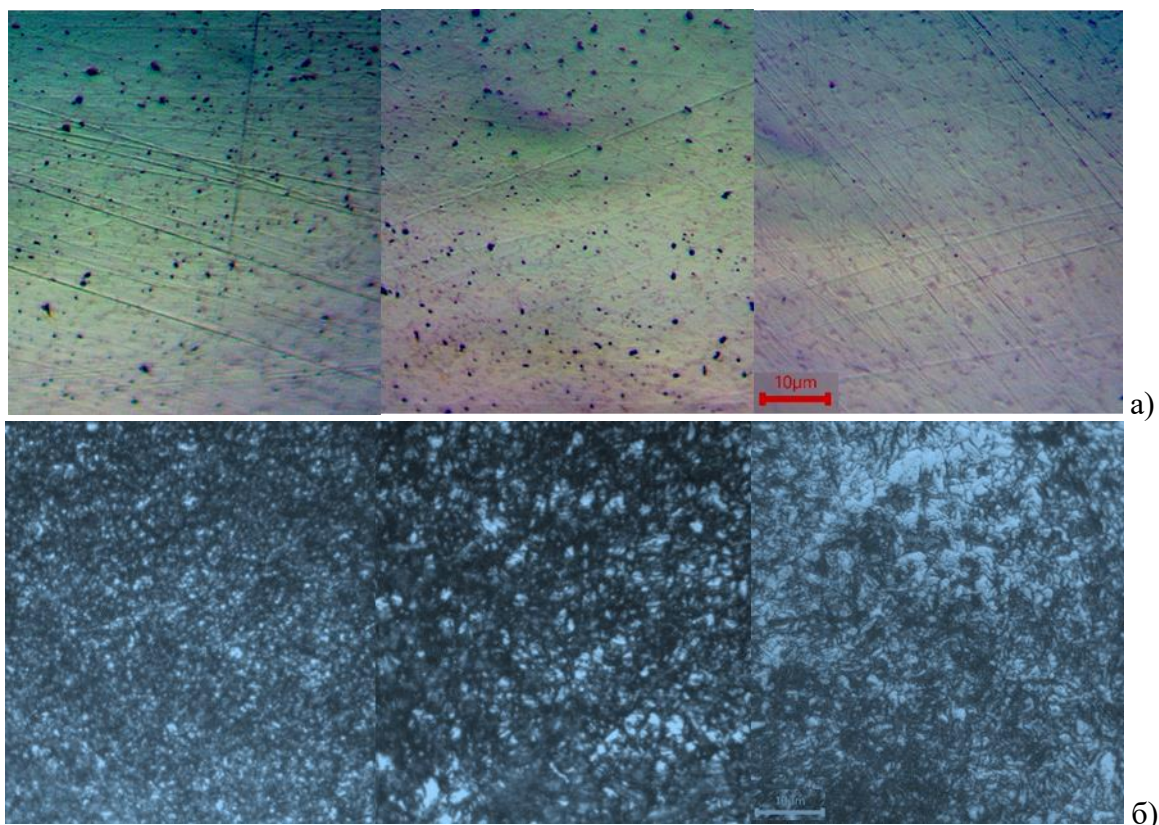


Рисунок 2. а) шлифы после полировки. б) шлифы после травления, указан масштаб 10 микрон. Слева образец 7, в центре образец 8, справа образец 9.

Слой 9 получен при той же средней мощности лазера, однако этапа охлаждения ванны расплава без лазерного нагрева не наблюдается. Ранее температурный режим в ИПР и СВ был исследован в работе [16]. Кроме того, как показано в [16] непрерывный режим облучения приводит к росту высоты дорожки. Оба фактора приводят к ухудшению условий теплоотвода, – и к еще большему росту размера зерна и более высокой неоднородности формирования структуры по высоте слоя.

На рис. 3 показаны шлифы после травления одиночных дорожек, полученных по технологии ЛНМ с ИПР лазера с различными скоростями сканирования. На рис. 4б представлены зависимости от скорости высоты дорожек и среднего размера металлографической ячейки. Получено, что размер ячеек снижается с ростом скорости сканирования. В ИПР лазера в промежутке между импульсами происходит охлаждение ванны расплава и увеличивается скорость охлаждения на фазовой границе по сравнению с непрерывным лазерным излучением. С ростом скорости сканирования возрастает расстояние прохода дорожки на стадии отключения мощности лазера и соответствующего охлаждения, так что условия для охлаждения с

ростом скорости улучшаются, что приводит к измельчению структуры материала.

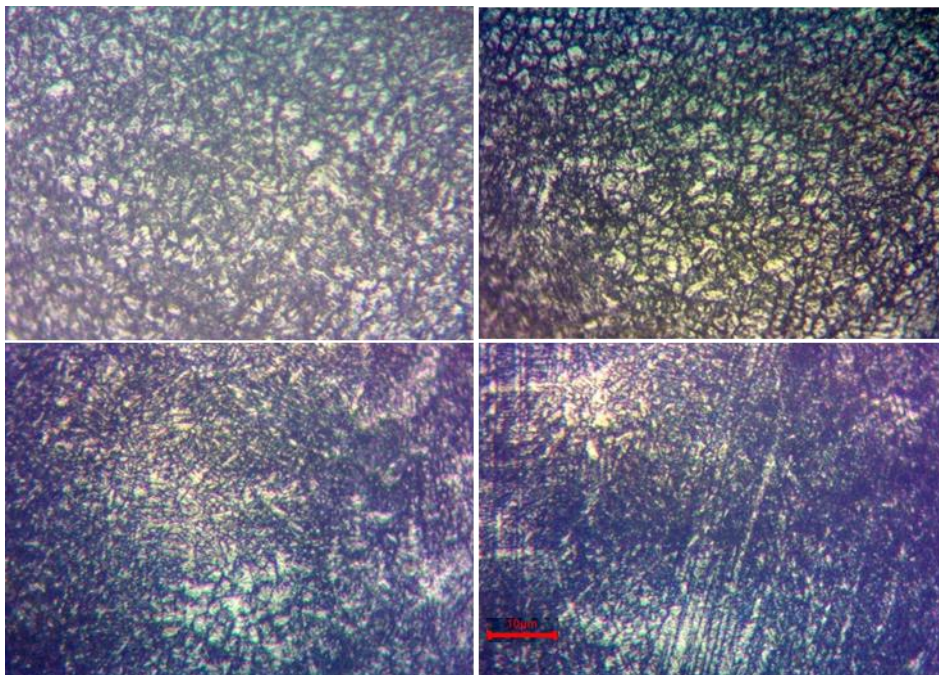
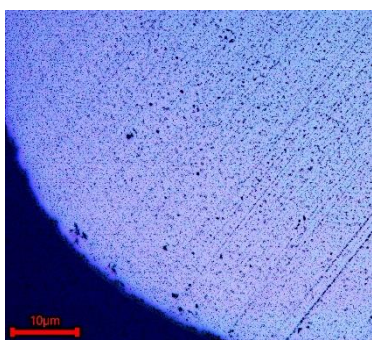
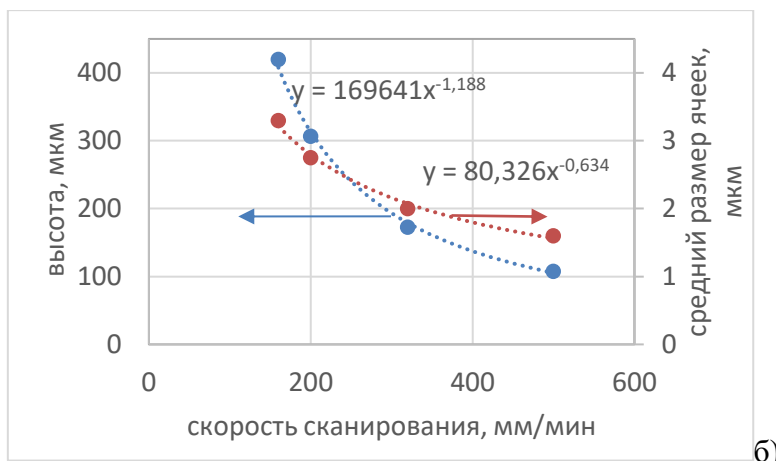


Рисунок 3. шлифы дорожек после травления, ИПР лазера, скорость сканирования: а) 160 мм/мин; б) 200 мм/мин; в) 320 мм/мин; г) 500 мм/мин. Указан масштаб 10 микрон

Как следует из данных, рис. 4, степень снижения размера зерна с ростом скорости сканирования почти вдвое меньше, чем степень снижения толщины слоя.



а)



б)

Рисунок 4. а) полированная поверхность частицы порошка после шлифования; б) зависимость от скорости сканирования высоты дорожки и среднего размера металлографической ячейки. Приведены уравнения степенной зависимости тренда.

В [13] приведены результаты сравнительного исследования по технологии ЛНМ с волоконным лазером в cw режиме и ИПР слоев композитного материала на основе железа, армированного карбидами титана и ванадия. Диаметр лазерного луча, оптимизированная мощность лазера, скорость сканирования и коэффициент перекрытия в этом исследовании составили 2 мм, 1,0 кВт, 240 мм/мин и 30% соответственно. В ИПР были выбраны частота 4500 Гц и длительность импульса в периоде 0,2 мс. В результате средние размеры зерен в слоях cw режиме и ИПР лазерной наплавки составили около 12 мкм и 7 мкм соответственно, что почти вдвое больше полученных нами значений. При этом время прохождения расстояния порядка размера ванны расплава при формировании дорожек, рис.2, в наших условиях примерно в 2,3 раза меньше.

Литература

1. Koehler H. et al. On the influence of laser cladding and post-processing strategies on residual stresses in steel specimens //Physics procedia. – 2014. – Т. 56. – С. 250-261
2. Bohlen A. et al. Additive manufacturing of tool steel by laser metal deposition //Procedia CIRP. – 2018. – Т. 74. – С. 192-195
3. Paul S., Singh R., Yan W. Thermal model for additive restoration of mold steels using crucible steel //Journal of Manufacturing Processes. – 2016. – Т. 24. – С. 346-354
4. Bajaj P. et al. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties //Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Т. 772. – С. 138633
5. Zhang Z. et al. Microstructure, hardness, and thermal fatigue behavior of H21 steel processed by laser surface remelting //Appl. surface science. – 2013. – Т. 276. – С. 62-67
6. Shamsaei N. et al. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control //Additive Manufacturing. – 2015. – Т. 8. – С. 12-35
7. Vilar R. Laser powder deposition. – 2014.
8. Xue L., Chen J., Wang S. H. Freeform laser consolidated H13 and CPM 9V tool steels //Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2013. – Т. 2. – С. 67-78.
9. Kattire P. et al. Experimental characterization of laser cladding of CPM 9V on H13 tool steel for die repair applications //J. of Manufact. Processes. – 2015. – Т. 20. – С. 492.
10. Vundru C. et al. A comprehensive analytical-computational model of laser directed energy deposition to predict deposition geometry and integrity for sustainable repair //International Journal of Mechanical Sciences. – 2021. – Т. 211. – С. 106790.
11. Baghjari S. H., Mousavi S. A. A. Effects of pulsed Nd: YAG laser welding parameters and subsequent post-weld heat treatment on microstructure and hardness of AISI 420 stainless steel //Materials & Design. – 2013. – Т. 43. – С. 1-9.
12. Li S. et al. Melt-pool motion, temperature variation and dendritic morphology of Inconel 718 during pulsed-and continuous-wave laser additive manufacturing: A comparative study //Materials & design. – 2017. – Т. 119. – С. 351-360.
13. Zhang H. et al. Comparative study on continuous and pulsed wave fiber laser cladding in-situ titanium–vanadium carbides reinforced Fe-based composite layer //Materials Letters. – 2015. – Т. 139. – С. 255-257.

14. Xiao H. et al. Effects of laser modes on Nb segregation and Laves phase formation during laser additive manufacturing of nickel-based superalloy //Materials Letters. – 2017. – Т. 188. – С. 260-262.
15. Jirková H. et al. Mini-thixoforming of a steel produced by powder metallurgy //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2013. – Т. 192. – С. 500-505.
16. Управление физическими процессами в технологии лазерного нанесения металла / Ю. Н. Завалов, А. В. Дубров, П. С. Родин и др. // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. — 2020 — v.2 — 2020105

Научное издание

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ,
ФОРМООБРАЗУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ 2023
(ICMSSTE 2023)**

**ЯЛТА
16 – 19 мая 2023 г.**

Текст издания приводится в авторской редакции

Технический и художественный редактор *Е. В. Мажарова*
Вёрстка и дизайн *В. А. Бибик*

Подписано в печать 14.07.2020
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 22,32. Заказ № НИ/134
Тираж: печать по требованию.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.

Издательский дом ФГАОУ ВО «КФУ имени В. И. Вернадского».
295051, Республика Крым, г. Симферополь, бул. Ленина, 5/7,
тел.: +7 978 823 14 29, e-mail: print@cfuv.ru

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии
Издательского дома ФГАОУ ВО «КФУ имени В. И. Вернадского».
295051, Республика Крым, г. Симферополь, бул. Ленина, 5/7,
тел.: +7 978 823 14 29, e-mail: print@cfuv.ru