

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2026 (ICMSSTE 2026)

Материалы международной
научно-практической конференции

ЯЛТА
26-29 мая 2026 г.

Симферополь 2026

Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2026 (ICMSSTE 2026): материалы международной научно-практической конференции (26-29 мая 2026 г.) / отв. редактор В.В. Дядичев. – Симферополь: ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», 2026. – 297 с.

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»;

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

Настоящий сборник составлен по итогам Международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2026» (ICMSSTE 2026), состоявшейся в г. Ялта 26-29 мая 2026 г. Материалы предназначены для научных и педагогических работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов с целью применения в научно-исследовательской и педагогической деятельности.

Ответственность за аутентичность и точность цитат, имен, названий и иных сведений, а также за соблюдение законодательства об интеллектуальной собственности несут авторы публикуемых материалов.

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

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Материаловедение и физикохимия материалов.....	7
<i>Котов С.А., Давыдов В.В., Кудрявцева Т.С., Сучкова О.И.</i> Особенности рециклинга прокатной окалины при производстве сталей и сплавов на основе железа	7
<i>Акимова О.В., Иешкин А.Е., Каминская Т.П.</i> Исследования наноструктурированной поверхности металлической системы.....	11
<i>Мартыненко А.А., Павелко А.А., Дудкина С.И., Глазунова Е.В., Резниченко Л.А.</i> Определение области экстремальных свойств в n-компонентных системах Nb-содержащих твердых растворах – основах сегнетопьезоэлектрических материалов	15
<i>Шуклин С.Г., Габдулхаев К.Р., Готлиб Е.М.</i> Влияние синтетического диопсида на горючесть эпоксидных материалов	18
<i>Цветнов М.А.</i> Температурная зависимость сорбции о – ксилола из водных растворов на смешанном углеродно- мине-ральном адсорбенте	21
<i>Kalaganov D.A., Kasatkin I.M., Romanov A.E.</i> Effect of high-temperature annealing on the microstructure of bulk gallium oxide crystals studied by triple-axis X-ray diffraction	28
Секция 2. Металлические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование	32
<i>Богущ Д.М., Овчинников В.В.</i> Влияние ориентации проката сплава 1565ч на структуру и свойства стыковых соединений при сварке трением с перемешиванием.....	32
<i>Дорошенко В.В., Соловьев И.С., Кошмин А.Н., Черкасов С.О.</i> Исследование структуры и механических свойств деформируемого сплава AL-5%CA, дополнительно легированного магнием и марганцем	43
<i>Власова Д.В., Плохих А.И.</i> Особенности разрушения многослойных стальных материалов при ударном нагружении в области отрицательных температур	48
<i>Поликевич К.Б., Плохих А.И., Захарова С.Д.</i> Исследование влияния ламинарной структуры на трибологические характеристики многослойных материалов.....	54
<i>Вьюшин Е.О.</i> Влияние добавки NB на структуру, магнитные и механические свойства высокоиндукционных упрочненных сплавов на базе системы FE-CO.....	59
<i>Каминский В.В., Калганов Д.А.</i> Влияние пластической деформации на механические свойства магниевых сплавов с длиннопериодной упорядоченной структурой.....	63
Секция 3. Неметаллические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование	66
<i>Палоник А.А.</i> Анализ технологических процессов переработки вторичных полимерных материалов с изготовлением качественных изделий	66
<i>Кожичкин В.М.</i> Исследование полимерной смеси методами термического анализа	72
<i>Меденников О.А., Яхонова Д.В., Земченко Г.Н., Егорова М.А., Шабельская Н.П.</i> Синтез и свойства люминофора на основе сульфида кальция из фосфогипса.....	77
<i>Евдокимов А.А., Смирнов Д.Н., Герасимов Д.М., Венедиктова М.А.</i> Разработки НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ в области герметизирующих материалов.....	81
<i>Свинооров Ю.А., Рябичев В.Д., Дядичев В.В., Менюк С.Г.</i> Исследование возможностей повышения связующей способности материалов на основе технического лигнина и создание на их основе новых литейных связующих отвечающих современному уровню требований.....	85

<i>Гуляев А.И., Лосев А.В., Мовенко Д.А.</i> Измерение адгезионной прочности волоконно-матрица в ПКМ методом выталкивания моноволокна	90
<i>Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Мекалина И.В., Морозова В.С.</i> Влияние температуры и других внешних воздействующих факторов на свойства слоистого термопластичного полимерного композиционного материала на основе полиэфирэфиркетона.....	95
<i>Былеев А.С.</i> Влияние температуры печати, структуры и плотности заполнения на прочностные характеристики PETG-пластика при FDM-печати	107
<i>Перкин Ю.А., Зайчук Т.В., Анашкина А.А.</i> Кристаллизация LAS стекла в производстве стеклокерамического материала	115
<i>Пимкин Р.А., Кораблева Е.А., Анашкина А.А.</i> Синтез и структурные особенности керамики на основе оксида гафния в системах $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	119
Секция 4. Композиционные и порошковые материалы.....	122
<i>Кудияров В.Н., Кенжиев А.</i> Влияние никель-углеродных добавок на термодинамические свойства композитов на основе гидрида магния.....	122
<i>Курганова Ю.А., Михлик В.М., Говоров М.Д.</i> Разработка и исследование КМ на основе высокопрочного сплава В95, упрочненного карбидом кремния	126
<i>Степанов С.Т.</i> Влияние гранулометрического состава полимерной смеси на характер протекания процесса экструзии	137
<i>Южанина А.К.</i> Обоснование выбора рецептурных компонентов процесса выдавливания вторичных полимерных материалов в двухшнековом экструдере.....	141
<i>Сперанский М.Ю., Некля Ю.А., Курдюков А.В., Васильева Ю.З.</i> Синтез диборида вольфрама безвакуумным электродуговым методом с использованием дуги переменного тока.....	147
<i>Корепина Д.П., Солонин А.Н.</i> Микроструктура и механические свойства композиционного материала Al-SiC-TiC-TiB ₂ , полученного методом селективного лазерного плавления.....	150
Секция 6. Наноматериалы.....	156
<i>Бондарь А.С., Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.</i> Удельная проводимость графеновых структур в полях упругопластических деформаций	156
Секция 7. Нанесение покрытий и обработка поверхности	161
<i>Чекалова, Е.А., Журавлев А.В., Овчинников В.В.</i> Повышение физико-механических свойств алюминиевых сплавов систем Al-Cu и Al-Zn обработкой холодной плазмой коронного разряда	161
<i>Бобылёв Э.Э., Стороженко И.Д., Курапов Г.В., Погосов Д.Л.</i> Структурно-фазовый состав и коррозионная стойкость диффузионных слоев системы "железо-хром-углерод-азот", полученных комбинированными методами, включающими селективный изотермический массоперенос.....	172
<i>Былеев А.С.</i> Повышение эксплуатационных свойств деталей спецтехники методами наплавки износостойких слоёв.....	177
<i>Патьянова А.О., Кузьмин М.В., Семенов В.Л., Яковлева А.В.</i> Исследование влияния способа нанесения ПОИН-52 на качественные и количественные характеристики покрытия на медной проволоке	183

<i>Калинкина А.А., Чжо Тхет Вин, Гуня А.А., Жирухин Д.А., Ваграмян Т.А.</i> Влияние рН на выравнивающую способность электролита меднения на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты	187
Секция 8. Моделирование структуры, свойств материалов	191
<i>Казанцева Н.В., Сахаров Н.А., Плотников М.С., Ильиных М.А.</i> Деформация антихиральных ауксетических метаматериалов.....	191
<i>Fede V. Sorokova S.N.</i> Physics-informed modeling of sintering kinetics in Ti-6Al-4V powder systems with bayesian parameter identification and inverse design of sintering regimes	195
<i>Пожиганов Ю.А., Биленко Г.Р., Когай Э.А.</i> Применение методов машинного обучения в прогнозировании прочности карбонизированных шлаковых материалов	201
<i>Казакова А.А.</i> Применение методов машинного обучения для моделирования механических свойств сталей Fe-Mn-Al-C.....	213
Секция 9. Современные проблемы литейного производства, стали, сплавы.....	219
<i>Дубинин С.В., Коровин В.А., Гейко М.А., Гейко И.В.</i> Влияние влажности воздуха и газообразования формы на свойства стержневых смесей и образование газовых дефектов в отливках.....	219
<i>Свиногоев Ю.А., Рябичев В.Д., Дядичев В.В., Менюк С.Г., Сугоняко А.И.</i> Разупрочняющие добавки к жидкостекольным связующим для создания легковыбываемых литейных смесей при производстве отливок	226
<i>Беруля Е.А., Свиногоев Ю.А., Рябичев В.Д., Дядичев В.В., Менюк С.Г., Новикова М.С.</i> Алгоритм технологии создания художественных сложнорельефных отливок	230
Секция 10. Обработка материалов давлением	235
<i>Паршин С.В., Хлебников П.С.</i> Исследование формоизменения и дефектообразования при многопроходной обкатке капиллярных труб.....	235
<i>Зиневич С.А.</i> Разработка конструкции формующего устройства экструдера.....	237
<i>Пасюта А.В.</i> Исследование технологии получения готовых изделий из вторичных полимерных материалов методом двухшнекового выдавливания.....	241
<i>Росоленко С.К.</i> Совершенствование технологии раскатки труб из коррозионностойких сталей за счет анализа и численного моделирования процессов горячей деформации	245
Секция 14. Методы контроля и анализа материалов	251
<i>Коновалова В.С., Ваганов Н.А., Спиридонов Е.М.</i> Выявление коррозионных повреждений на металлах по фотографиям с помощью чат-ботов.....	251
<i>Малоштанов А.Д., Мирошников В.В.</i> Численное моделирование поля рассеяния поверхностного дефекта в ферромагнитном объекте при соленоидальном намагничивании.....	261
Секция 15. Аддитивные технологии.....	271
<i>Преображенский А.П., Прищеп Э.М., Аветисян Т.В., Преображенский Ю.П.</i> Разработка предложений по управлению технологическим процессом в ходе реализации аддитивного производства.....	271
<i>Кудияров В.Н., Эльман Р.Р., Курдюмов Н.Е., Пушилина Н.С.</i> Разработка металлгидридной системы хранения водорода на основе сплава титан-железо с применением методов цифрового моделирования и 3D прототипирования.....	280

<i>Свирков А.С., Лысенко Е.Н.</i> Структура и электромагнитные свойства Li феррита, изготовленного аддитивным методом.....	284
<i>Котлярова И.А., Макаренко К.В., Киричек А.В., Илюшкин Д.А., Зенцова Е.А.</i> Анализ методов гидростатического взвешивания и металлографического анализа для определения пористости стальных заготовок, синтезированных по WAAM-технологии	288
<i>Киселев П.А., Оглезнева С.А., Поздеева Т.Ю., Алексеев В. П., Смелов В.Г.</i> Сравнение технологий Metal Binder Jetting и Selective Laser Melting для производства изделий малых турбореактивных двигателей самолетного типа	294

Секция 1

Материаловедение и физикохимия материалов

ОСОБЕННОСТИ РЕЦИКЛИНГА ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Котов С.А., Давыдов В.В., Кудрявцева Т.С., Сучкова О.И.

Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого

Введение

В настоящее время происходит постоянное увеличение потребностей различных отраслей промышленности в металлах и сплавах. При их производстве образуются отходы, которые необходимо утилизировать или перерабатывать, так как они представляют опасность для окружающей среды, на которую и так оказывается высокая техногенная нагрузка.

История утилизации отходов производства металлов уходит в 1589 год в Германию, где доменные шлаки пытались использовать для литья ядер. В настоящее время разработано большое число технологий по утилизации отходов металлургических предприятий, которые успешно применяются [1]. Однако, остался ряд нерешенных задач, связанных с эффективной утилизацией прокатной окалины, которая образуется при производстве сталей и сплавов на основе железа. Если рассмотреть производство стали, в среднем при изготовлении 1 000 кг стали может образоваться порядка 500 кг различных отходов. Среди них прокатная окалина составляет от 55 до 65 кг в зависимости от технологического процесса. Необходимо отметить, что наибольшее количество прокатной окалины образуется при производстве сталей устойчивых к повышенному быстрому нагреву, которые применяются в двигателях.

Прокатная окалина в силу своих особых свойств крайне сложна для применения во вторичном цикле производства стали (процесс будет сложным по технологиям и дорогим) [2]. Произведенная сталь с использованием прокатной окалины без дотаций со стороны государства по программе утилизации отходов будет по цене не конкурентно способна (не востребована на рынке у потребителей).

Предлагаемые другие методы переработки прокатной окалины, например, для химической промышленности также крайне затратны при их реализации. Использование окалины в различных отраслях строительной индустрии часто малоэффективно по сравнению с вторичными материалами от других производств.

Поэтому поиск эффективного способа вторичного использования (рециклинга) прокатной окалины остается крайне актуальной задачей. С другой стороны, на металлургических предприятиях до сих пор существует ряд проблем с фильтрацией сточных вод, в которых могут содержаться нефтяные шламы и опасные химические элементы, включая тяжелые металлы. В данной ситуации крайне перспективным является разработка сорбента для очистки сточных вод с использованием прокатной окалины.

В этом случае фильтр можно комплектовать сорбентом непосредственно на металлургическом предприятии. При этом нет расходов на транспортировку окалины, её хранение и прочее. Это, с одной стороны, улучшит экологическую обстановку, с другой стороны, снизит себестоимость всего технологического цикла производства стали.

Физико-химические свойства прокатной окалины

Физико-химические свойства прокатной окалины обусловлены соотношением и характеристиками её фазовых компонентов — оксидов железа с различной степенью окисления. Каждый из них обладает уникальными физическими и химическими параметрами, которые определяют общее поведение материала в различных

технологических условиях. Фазовый состав прокатной окалины был определён методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра BRUKER D8 Advance. Для каждого типа окалины (магнитной и немагнитной) с внешней и контактной стороны образца были получены дифрактограммы. Результаты анализа полученных спектров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Процентное содержание фаз в прокатной окалине

Фаза	Немагнитная окалина		Магнитная окалина	
	Внешняя сторона	Контактная сторона	Внешняя сторона	Контактная сторона
	Содержание, %			
Гематит	85,9	96,4	87,35	97,8
Магнетит	14,1	0,8	-	0,17
Волластонит	-	2,8	-	-
Оксид железа	-	-	12,65	2,04

По результатам исследования образцов, магнитной и немагнитной окалины, установлено, что доминирующей фазой в ней выступает гематит, содержащийся в количестве от 85,9% до 97,8%.

Наибольший интерес представляет магнетит (Fe_3O_4), обладающий смешанным валентным состоянием железа и высокоразвитой поверхностью, что способствует формированию активных центров сорбции. Он способен активно захватывать различные загрязняющие вещества, включая ионы тяжёлых металлов. Его способность к обмену с ионами раствора делает эту фазу особенно ценной в задачах очистки от ионов тяжелых металлов и нефтяных шламов. Гематит (Fe_2O_3), напротив, более стабилен к внешним воздействиям, но из-за плотной структуры и меньшей удельной поверхности его участие в сорбционных процессах ограничено.

Композиционный сорбент из прокатной окалины и фильтрация сточных вод

Для определения возможности прессования прокатной окалины в фильтрующий элемент были исследованы её стороны. На рис. 1 представлено исследование сторон прокатной окалины.

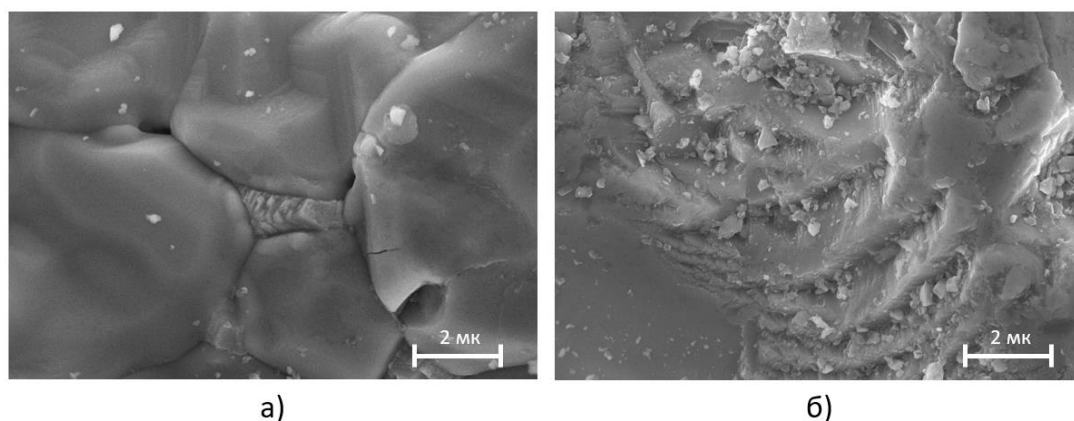


Рисунок 1. Микроструктура прокатной окалины: а) внешней стороны; б) контактной стороны.

Проведенные исследования по формированию прокатной окалины показывают необходимость использования пластифицирующих компонентов. В ходе экспериментов выявлено, что наиболее интересным вариантом является применение терморасширенного графита, частицы, которого имеют слоисто-ячеистую структуру с высокоразвитой

поверхностью, что при формовании этих материалов будет играть существенную роль. Были изготовлены различные варианты фильтрующих элементов в форме цилиндра. На рис. 2 представлен один из них.

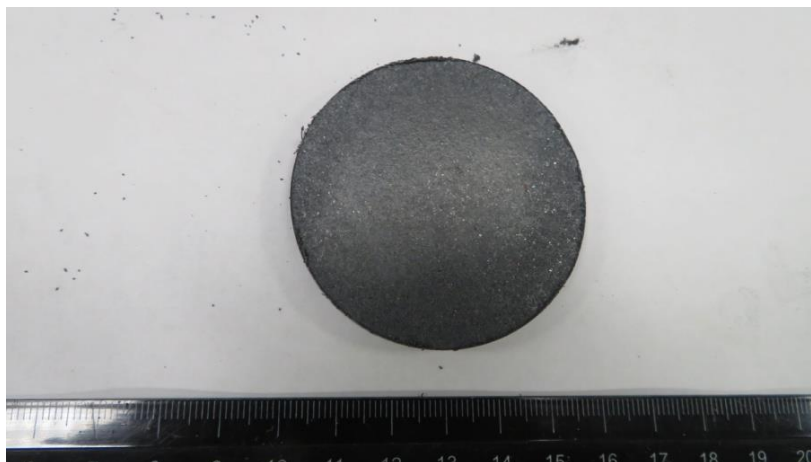


Рисунок 2. Фильтрующий элемент из терморасширенного графита и прокатной окалины (в пропорции по массе 7.8 % к 91.2 %).

Были изготовлены модельные растворы с концентрациями ионов тяжелых металлов и нефтяных шламов, превышающих их концентрации в сточных водах. В таблице 2 представлены данные о загрязнении и результаты фильтрации.

Таблица 2. Результаты контроля состояния воды на наличие нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

Элементы	Промышленные сточные воды предприятия	Модельный раствор	Модельный раствор после фильтрации	ПДК
	мг/л			
Нефтяные шламы	2.433 ± 0.147	4.564 ± 0.228	0.011 ± 0.001	0.02
Медь	0.145 ± 0.014	0.345 ± 0.017	0.0061 ± 0.0001	0.03
Цинк	0.262 ± 0.025	0.546 ± 0.022	0.0032 ± 0.0001	0.01
Никель	0.156 ± 0.014	0.234 ± 0.016	0.0043 ± 0.0001	0.02
Хром (III)	0.298 ± 0.027	0.462 ± 0.023	0.0051 ± 0.0001	0.02
Марганец	0.547 ± 0.052	1.231 ± 0.061	0.0072 ± 0.0001	0.04
Свинец	0.225 ± 0.021	0.512 ± 0.026	0.0084 ± 0.0002	0.01

Полученные результаты фильтрации показывают, что по содержанию ионов тяжелых металлов и нефтяных шламов вода соответствует нормам для употребления её в качестве питьевой, а также технической.

Заключение

В результате проведенных экспериментов по фильтрации воды от ионов тяжелых металлов была доказана эффективность рециклинга прокатной окалины использованием её в качестве сорбента, что является особенностью. Новым результатом этих исследований можно считать полученный отработанный сорбент, в котором окалина при взаимодействии с ионами тяжелых металлов в кислой среде, создаваемой фильтрацией нефтяных шламов, приобретает сверхплотную ферритовую структуру. Ферриты тяжёлых металлов практически нерастворимы в воде и разбавленных водных растворах сильных минеральных кислот и щелочей. Это позволяет отработанный сорбент использовать в дорожных покрытиях или в

качестве заполнителя покрытий аэродромов. Не требуется специального хранения на полигонах, как для других сорбентов, что также является особенностью.

Список литературы

1. Shlyarov V.V., Shlyarova Y.A., Bashchenko L.P., Zagulyaev D.V. Waste reduction and implementation of environmentally safe and efficient production processes using high-silicon alloys of the Al-Si system // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*, 2025, vol. 68(3), p. 239–247.

2. Watkins, K., Fatehi, P. A review on lignin extraction processes at different production scales // *Industrial Crops and Products*, 2026, vol. 239, p. 122526.

ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Акимова О.В.¹, Иешкин А.Е., Каминская Т.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
физический факультет

E-mail: ¹akimova@physics.msu.ru

Аннотация. В работе проведено комплексное исследование поверхности металлических образцов сплавов палладий-кобальт при содержании последнего в кристаллической решетке палладия в количестве 3,5,8 масс. %. С помощью атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии изучено влияние концентрации легирующего ферромагнитного элемента на формирование рельефа поверхности и наличие магнитной доменной структуры. Обнаружены скирмионно-подобные возмущения в виде хиральных магнитных вихрей.

Ключевые слова: магнитные домены, магнитно-силовая микроскопия, хиральные магнитные вихри, атомно-силовая микроскопия.

Введение

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к многофункциональным материалам, в особенности имеющих магнитные свойства в сочетании с высокой химической устойчивостью. Примером подобного многофункционального материала, востребованного в различных сферах наукоемких технологий является металлическая система палладий – кобальт [1-3]. Настоящая работа является продолжением всестороннего изучения функциональных характеристик сплавов палладий-кобальт в области высокоточного исследования состояния поверхности в зависимости от концентрации кобальта в кристаллической решетке палладия [4].

Известно, что поверхность металлических систем является наиболее чувствительной областью к структурным неоднородностям и внешним воздействиям. Ее рельеф и дефекты особенно важны для микро и нано-размерных проявлений перераспределения напряжений, которые могут снизить эффективность работы функциональных устройств [5].

Совместное использование в настоящей работе современных высокоточных методов исследования функциональных материалов, а именно атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ), расширило возможности комплексного изучения связей между микроструктурой и магнитными свойствами. Эти методы помогли сформировать картину визуализации рельефа поверхности изучаемых металлических образцов с определением границ зёрен поликристаллической мозаики и выявили наличие магнитной доменной структуры (Рис.1). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) обеспечила высокое качество изображений микрорельефа и позволила дополнить данные о морфологии поверхности образцов. В работе показано, что легирование палладия кобальтом влияет на рельеф поверхности металлических образцов и характер ее доменной структуры. Учитывая, что ранее [4] мы показали изменение постоянной решетки и температуры Кюри в зависимости от концентрации легирующего палладий кобальта, расширение сведений о сплавах $Pd_{1-x}Co_x$ ($x=3,5,8$ масс. %) позволит усилить целенаправленное влияние на структурно-чувствительные свойства этой перспективной металлической системы.

Цель работы состоит в исследовании морфологии поверхности сплавов $Pd_{1-x}Co_x$ ($x=3,5,8$ масс. %) и установлении закономерностей влияния атомов кобальта на ее особенности.

Материалы и методика эксперимента

Образцы сплавов были изготовлены в Институте металлургии и материаловедения

имени А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) и любезно предоставлены для исследования особенностей их структурного состояния в зависимости от концентрации кобальта. Для достижения гомогенного состава образцов изготовитель (ИМЕТ РАН) их многократно переплавлял и проводил холодный прокат заготовок. Гомогенное фазовое состояние образцов подтверждено методом прецизионной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, с чем можно ознакомиться в [4].

В настоящей работе результаты были получены методами магнитно-силовой микроскопии (МСМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующих зондовых микроскопах Vega и Smena-A(NT-MDT). Для АСМ исследований использовались зонды (кантилеверы) NSG-0.3. Радиус закругления зонда составлял около 10 нм, длина 150 мкм, константа жесткости 0.35-6.1 Н/м, резонансные частоты составили 47-150 кГц. Магнитно-силовая микроскопия на сканирующем зондовом микроскопе Vega проведена с помощью зондов MFM-01 (кремниевые магнитные зонды), покрытые пленкой CoCr толщиной в диапазоне 30-60 нм. Радиус кривизны зонда составил около 40 нм, длина около 225 мкм, константа жесткости 1-5 Н/м. Резонансные частоты зонда в диапазоне 47-90 кГц. Исследования выполнены при комнатной температуре в отсутствие внешнего магнитного поля. Результаты получены в бесконтактном режиме с постоянной высотой прохода зонда над образцом. Перед измерениями зонды были намагничены во внешнем магнитном поле. Фазовый сдвиг колебаний зонда (кантилевера) под действием градиента магнитного поля атомов образца регистрировался как контрастность магнитометрических измерений.

Была использована двухпроходная методика. На первом проходе записывался рельеф поверхности (действуют силы Ван-дер-Ваальса), на втором - зонд двигался над поверхностью на высоте $z \sim 100$ нм, при этом обратная связь была разорвана. Так как среднее расстояние z между зондом и поверхностью оставалось постоянным в каждой точке, изменение фазы колебаний однозначно были связаны только с изменением магнитной силы, действующей между зондом и поверхностью. Контраст МСМ-изображений обусловлен распределением намагниченности в образце. Изображения обработаны в программном обеспечении NOVA 873 с использованием интерфейса программного модуля анализа изображений ImageJ.

Результаты исследований

На Рис. 1 представлена визуализация рельефа поверхности изучаемых металлических образцов с выявлением наличия магнитной доменной структуры (Рис.1).

Результаты, полученные в работе, интересны тем, что МСМ-изображения поверхности выполнены при 296 К. Согласно результатам более ранней нашей работы [4], при указанной температуре сплав с 3 масс. % Со находится в парамагнитном состоянии, с 8 масс. % Со является ферромагнетиком, а с 5 масс. % Со находится в пограничной области перехода: парамагнитное состояние-ферромагнетик. По данным прецизионной рентгеновской дифракции работы [4] образцы имеют гомогенный фазовый состав.

МСМ-исследования показали наличие малых наноразмерных магнитных возмущений для поверхности образцов (Рис. 1 (з),(к)-врезка,(л)-врезка). А именно наблюдаются хиральные магнитные вихри. На Рис. 1 (з) показано высокое разрешение такого вихря. Авторы работы [6] предположили причину возникновения вихрей-несимметричность формы наночастиц, что в наших условиях может быть наноформированием атомов кобальта и палладия посредством взаимодействия Дзялошинского-Мория [7-9]. В асимметричной форме подобного формирования, которое по сути является внутренней квази-наночастицей для металлического образца, выражена магнитная неоднородность, возникшая в результате влияния возможных дефектов упаковки, точечных дефектов, среднеквадратичных смещений разнородных атомов из положений равновесия.

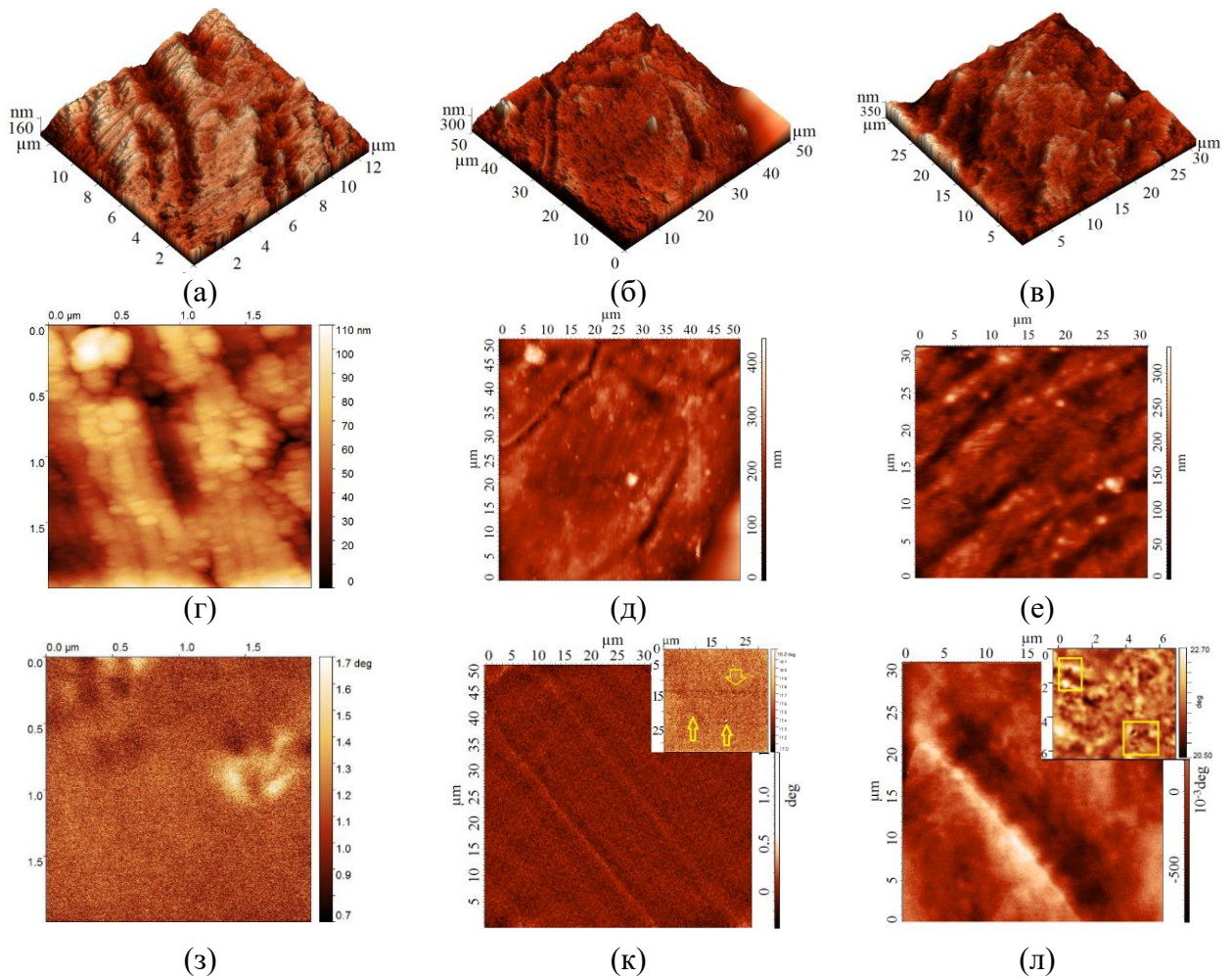


Рисунок 1. 3D визуализация рельефа поверхности металлических образцов: (а)-3 масс. % Co, (б)-5 масс. % Co, (в)-8 масс. % Co; (з), (д), (е)-рельеф участков поверхности указанных образцов, (з), (к), (л)-визуализация магнитной структуры.

Полагаем, что взаимодействие между наиболее близко расположенными в кристаллической решетке атомами кобальта, поляризуя спины электронов сильного парамагнетика-палладия, сформировали подобие наноразмерных скормионных включений [10], которые демонстрируют возможность управления хиральностью магнитного вихря (Рис. 1 (з),(к)-врезка,(л)-врезка). МСМ изображение с большей амплитудой контраста соответствует ферромагнитной упорядоченности (вектора магнитных моментов соседних атомов сонаправлены), в то же время МСМ контраст с меньшей амплитудой свидетельствует об антиферромагнитной упорядоченности намагниченности. Форма магнитных вихрей свидетельствует о влиянии дефектов кристаллической решетки, нарушающих геометрическую симметрию произвольными возмущениями в энергетическом пространстве кристаллической решетки [9].

Для поверхности сплава с 5 масс. % Co наблюдаем относительно крупные полосовые домены (Рис. 1 (к)). Узкие стрелки на врезке указывают на наноразмерные магнитные возмущения, широкая - на границу магнитного полосового домена. И, наконец, для сплава с 8 масс. % Co мы видим сложную картину формирования хиральных магнитных вихрей на МСМ изображении, дополненную выходом на поверхность крупных цилиндрических доменов.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с результатами моделирования подобных ситуаций [11].

Заключение

Проведена визуализация доменных структур нано и субмикронного размера для поверхности коррозионно-устойчивых, гомогенных по фазовому составу многофункциональных сплавов на основе палладия. Результаты работы актуальны для развития фундаментального и прикладного материаловедения. Создание и управление обнаруженных и обсуждаемых в работе вихревых распределений намагниченности в скирмионно подобных наноформированиях может представлять интерес для изучения новых явлений переноса в неоднородных магнитопроводах.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного заказа Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Список литературы

1. J. Krajczewski, K. Kołataj, A. Kudelski, Enhanced catalytic activity of solid and hollow platinum-cobalt nanoparticles towards reduction of 4-nitrophenol, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 624–630, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.089>
2. S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina, K.I. Maslakov, O.Y. Isakina, M. V. Trenikhin, Carbon-Supported Palladium–Cobalt catalysts in chlorobenzene hydrodechlorination, *Russ. J. Phys. Chem. A* 93 (2019) 1986–2002, <https://doi.org/10.1134/S0036024419100121>
3. T.A. Revathy, T. Sivaranjani, A.A. Boopathi, S. Sampath, V. Narayanan, A. Stephen, Pd–Co alloy as an efficient recyclable catalyst for the reduction of hazardous 4- nitrophenol, *Res. Chem. Intermed.* 45 (2019) 815–832, <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3645-0>
4. O.V. Akimova, I.A. Ovchenkova, R.D. Svetogorov, E.S. Kulikova, A.V. Ovcharov, T.P. Rfminskaya, V.V. Popov, Detecting the structural state and magnetic properties of PdCo (x=3,5,8 wt.%) alloys, *Next Materials*, 9 (2025) 101326, <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101326>
5. Т.П. Каминская, А.Е. Иешкин, А.А. Алероев, К.Ф. Миннебаев, А.А. Татаринцев, И.С. Терёшина, Сравнительное микроскопическое исследование поверхности магнитострикционных материалов, ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 81 (2026) 2610501, <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.81.2610501>
6. M. Schneider, H. Hoffmann, J. Zweck, Magnetic switching of single vortex permalloy elements, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3113–3115, <https://doi.org/10.1063/1.1410873>
7. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* 4 (1958) 241–255, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3)
8. Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.* 120 (1960) 91–98, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>
9. V.L. Mironov, A.A. Fraerman, Electromagnetic, Magnetostatic, and Exchange-Interaction Vortices in Confined Magnetic Structures, (2008) 159–175.
10. A. Samardak, A. Kolesnikov, M. Steblyi et al, Enhanced interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction and isolated skyrmions in the inversion-symmetry-broken Ru/Co/W/Ru films, *Appl. Phys. Letters* 112 (2018) 192406, <https://doi.org/10.1063/1.5029857>
11. I. Limesh, G. S.D. Beach, Twisted domain walls and skyrmions in perpendicularly magnetized multilayers, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 104402, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.104402>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СВОЙСТВ В N-КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ Nb-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ – ОСНОВАХ СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Мартыненко А.А.¹, Павелко А.А.¹, Дудкина С.И.¹, Глазунова Е.В.^{1,2}, Резниченко Л.А.¹

¹Южный федеральный университет
Научно-исследовательский институт физики
Ростов-на-Дону, Россия

²ФГУН Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН
Грозный, Россия
E-mail: alekmar@sfedu.ru

Аннотация. Предлагается способ определения области экстремальных свойств в n-компонентных ($n = 2-5$) системах Nb-содержащих твердых растворах – основах сегнетопьезоэлектрических материалов, включающий приготовление шихты соответствующего состава, снятие термогравиограмм, построение зависимости энергии активации, E_a , от концентрации компонентов, нахождение минимума E_a на этой зависимости, соответствующего искомой области. Способ в силу своей экспрессности и экономичности является более эффективным по сравнению с существующими и может быть рекомендован в сегнетоэлектрическом материаловедении для поиска и разработки новых функциональных материалов с особыми электрическими свойствами.

Введение

В современном промышленном производстве сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ) в качестве их основы широко используют твердые растворы (ТР) n-компонентных систем ($n = 2-5$) на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) [1]. Но в последнее время в связи с «выходом в свет» законодательных актов, запрещающих использование свинца во многих производственных отраслях, в том числе, электронике и электротехнике [2, 3], приоритетным трендом становится поиск и разработка экологически чистых СПМ, не содержащих в своем составе токсичных элементов [4]. Такими альтернативными основами выступают ТР Nb-содержащих бессвинцовых соединений [5-8]. Достоинствами многих из них являются низкие удельный вес, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические и механические потери на фоне высокой скорости звука [9]. Такие характеристики определяют высокочастотный (ВЧ) диапазон их применений. Кроме того, некоторым из них свойственны повышенные толщинные коэффициенты электромеханической связи, что немаловажно для работы в эхо-режиме и режима приема, а также достаточная анизотропия пьезосвойств, что позволяет применять эти СПМ в дефектоскопии и акселерометрии. Чаще всего на практике используются СПМ с экстремальными свойствами, базирующимися в окрестности морфотропного фазового перехода (МФП) в исходных системах ТР. Но основной способ нахождения такой области – рентгенография, не применим, как мы отмечали в [10], в n-компонентных системах с малой деформацией элементарной кристаллической ячейки, а также в системах с числом фаз различной симметрии более двух внутри области МФП из-за усложнения фазовых диаграмм и, как следствие, неоднозначности в идентификации рентгенографических картин. Более того, применение этого способа в бинарных системах ТР затруднено в силу невозможности теоретической аппроксимации в них области МФП.

Следует отметить, что ранее разработанные нами методы поиска области экстремальных свойств (ОЭС) по минимуму температуры спекания, $T_{сп.}$, ТР и скачку ширины запрещенной зоны, E_g , на зависимостях этих характеристик от концентрации компонентов в исходных системах ТР, также малоэффективны из-за необходимости

введения дополнительных операций спекания ТР и измерения фотопроводимости (для определения E_g) в технологический процесс изготовления СПМ.

В связи с вышеизложенным целью работы явилось упрощение способа определения ОЭС в системах сегнетопьезоэлектрических ТР.

Экспериментальные результаты, обсуждение

По данным физико-химического анализа систем приготавливают образец шихты ТР соответствующего состава. Нагревают образец до окончания твердофазной реакции его образования и снимают его термогравииграмму. По дифференциально-термической кривой потери веса (ДТГ) и кривой потери веса (ТГ) определяют значение энергии активации (E_a) реакции образования ТР.

Далее изменяют концентрацию компонентов с шагом 0,25–2,5 мол. % и повторяют цикл: приготовление образца шихты, определение E_a по кривым ДТГ и ТГ до получения следующего значения E_a . Все определения проводят с равными навесками шихты (0,5–1,0 г) и в одинаковых условиях. Дальнейшее изменение концентрации компонентов ТР производят в сторону уменьшения их E_a до тех пор, пока не зафиксируют её минимальное значение. Устанавливают зависимость E_a ТР от концентрации компонентов, выбирают область с минимальными значениями E_a и определяют ОЭС.

На примере системы (Na, Pb)(Nb, Ti)O₃ [10] показано, что слева от ОЭС значения $E_a \approx (15–20)$ ккал/моль, справа – (30–40) ккал/моль, $E_{\text{амин}} \approx 15$ ккал/моль соответствует центру ОЭС с (20–30) мол. % PbTi)O₃.

Таким образом, зависимости $T_{\text{сп.}}$, E_g , и E_a в системах Nb- содержащих ТР от концентрации компонентов аномальны в ОЭС.

Выводы

Разработан способ определения области экстремальных свойств в сегнетопьезоэлектрических системах ТР, который заключается в определении зависимости энергии активации (E_a) реакции образования ТР от концентрации компонентов и выборе области её минимальных значений. Предлагаемый способ определения ОЭС, на наш взгляд, является более прогрессивным из-за своей экспрессности, экономичности и, следовательно, эффективности, в связи с чем он может быть рекомендован при разработке новых СПМ.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности). Проект № FENW-2026-0022: «Сегнето (магнито) упорядоченные системы с высокими показателями поляризуемости и диэлектрической (магнитной) управляемости, мультикалорического и пьезоэлектрического эффектов, плотности запасаемой энергии на основе гетерогенных нетоксичных сред различной твердотельной архитектуры с наномасштабными дисторсиями для создания электронной компонентной базы». Использовано оборудование Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета "Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел".

Список литературы

1. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбьянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Монография. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 2001–2002. Т. 1, 2. 800 с.
2. 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. Т. 46. С. 19.
3. 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. Т. 54. С. 88.

4. Дудкина С.И., Андрияшин К.П., Шилкина Л.А., Резниченко А.Н., Андрияшина И.Н., Резниченко Л.А. Мелкосерийное производство экологически чистых сегнетопъезокерамических материалов // Сб-к материалов Международной научно-практической конференции "Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023" (ICMSSTE 2023)». 16–19 мая 2023 г., Ялта. 2023. С. 117–122.
5. Вербенко И.А. Бессвинцовая керамика: развитие направления в 2013–2014 годах // Труды Третьего Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» (LFPM-2014). Вып. 3, в 2 томах: Ростов-на-Дону. 2014. Т. 1. С. 3–14.
6. Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Алешин В.А., Андрияшина И.Н., Андрияшин К.П. Ниобатные стеклокерамики // Труды Четвертого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» (LFPM-2015). Вып. 4, в 2 томах: Ростов-на-Дону. 2015. Т. 1. С. 101–113.
7. Абубакаров А.Г., Павелко А.А., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Современное состояние исследований в области экологически чистых интеллектуальных материалов, технологий и устройств... (часть III) // Труды Шестого международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» (LFPM-2017). Вып. 6, в 2 томах: Ростов-на-Дону. 2017. Т. 1. С. 9–19.
8. Вербенко И.А. Фазовые диаграммы состояния и макроструктуры многокомпонентных мезоскопически неоднородных сред с особыми электрическими и магнитными свойствами // Труды Шестого международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» (LFPM-2017). Вып. 6, в 2 томах: Ростов-на-Дону. 2017. Т. 1. С. 210–214.
9. Резниченко Л.А. Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысторией // Дисс...на соискание ученой степени д-ра ф.-м. н. 2002. г. Ростов-на-Дону. 461 с.
10. Дудкина С.И., Андрияшин К.П., Саху С., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Физико-химические основы получения функциональных электроактивных материалов: метод поиска морфотропной области // Сб-к материалов международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022» (ICMSSTE 2022), 16–19 мая 2022 г., Ялта. 2022. С. 31–37.

ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИОПСИДА НА ГОРЮЧЕСТЬ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шуклин С.Г.¹, Габдулхаев К.Р.^{2*}, Готлиб Е.М.²

¹ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Ижевск, Удмуртия, Россия

² ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Казань, Татарстан, Россия

*E-mail: 19gkraikido99@mail.ru

Аннотация. Применение силикатных наполнителей, особенно содержащих соединения магния, и фосфорсодержащих антипиренов способствует снижению горючести полимеров. Установлено, что синтетический кальций-магниевый силикат на основе цеолитсодержащей кремнистой породы уменьшает продолжительность самозатухания эпоксидных материалов после второго огневого воздействия более чем в 5 раз и потерю массы композиций при горении в 2 раза, вдвое увеличивая скорость самозатухания, по сравнению с ненаполненным полимером. При совместном применении его с полифосфатом аммония эффект снижения горючести эпоксидных композиций усиливается.

Ключевые слова: синтетический диопсид, эпоксидные материалы, антипирен, горючесть.

Введение

Одними из перспективных путей снижения горючести полимеров является использование силикатных наполнителей [1] и антипиренов [2].

Силикаты, особенно содержащие соединения магния и алюминия, способны существенно снижать скорость горения, создавая плотный защитный слой на поверхности полимерного композита [3].

Фосфорсодержащие антипирены катализируют образование на поверхности полимера прочного углеродного слоя, который служит барьером для тепла и кислорода [4].

Целью нашей работы было изучение влияния на горючесть эпоксидных материалов наполнителя – синтетического диопсида, и совместного применения его с известным антипиреном.

Экспериментальная часть

Изучали эпоксидные композиции на основе ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвержденной полиэтиленполиамином (ПЭПА) (ТУ 2413-357-00203447-99 с изм. 1-3). В качестве антипирена применяли полифосфат аммония (ПФА) (ТУ 20.13.42.130-033-67017122-2019).

Наполнителем служил кальций-магниевый силикат (КМС), синтезированный твердофазным методом при 1100°C в течение 3 часов, на основе цеолитсодержащей кремнистой породы Татарско-Шатрашанского месторождения и доломита, в присутствии плавня - борной кислоты, при соотношении этих компонентов 52:43:5, содержащий 97% диопсида и 3% кварца [5].

Эпоксидные материалы отверждали при комнатной температуре 7 суток и затем в термошкафу при 100°C – 1 час.

Горючесть определялась, в соответствии с стандартом UL 94 [6]. Образцы дважды подвергали вертикальному горению в газовой горелке при температуре 800°C, путем воздействия пламени высотой 10 мм в течение 30 с. После первого и второго огневого воздействия определяли потери массы и время до прекращения горения после удаления источника пламени.

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов показал, что синтетический диоксид положительно влияет на исследуемые нами показатели горючести наполненных им эпоксидных полимеров (таблица 1).

Таблица 1. Горючесть эпоксидных материалов.

Критерии оценки	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Состав, мас. ч	ЭД-20 - 100 ПЭПА - 15	ЭД-20 - 100 Диоксид - 15 ПЭПА - 15	ЭД-20 - 100 ПФА - 30 ПЭПА - 15	ЭД-20 - 100 Диоксид - 15 ПФА - 30 ПЭПА - 15
Продолжительность самозатухания после первого воздействия, с	Больше 60	Больше 60	2	0
Продолжительность самозатухания после второго воздействия, с	Больше 60	11	0	0
Потеря массы после первого воздействия, %	18	8,9	1,2	0,54
Потеря массы после второго воздействия, %	25	9,8	1,3	0,95
Скорость самозатухания после первого воздействия, с ⁻¹	0,017	0,017	0,5	0
Скорость самозатухания после второго воздействия, с ⁻¹	0,017	0,09	0	0

Так, этот КМС уменьшает продолжительность самозатухания эпоксидных материалов после второго огневого воздействия более чем в 5 раз и увеличивает скорость самозатухания в 2 раза, по сравнению с ненаполненным полимером. Одновременно вдвое снижается потеря массы композиций при горении (таблица 1).

Применяемый КМС является относительно мелкопористым, так как удельный объем его пор составляет 0,0045 см³/г, а их средний размер - 3,7004 нм [5].

Поэтому, маловероятно, что улучшение пожарных характеристик эпоксидных материалов при наполнении диоксидом связано с адсорбцией компонентов дыма и задерживанием в порах части летучих горючих продуктов [7].

Кристаллический диоксид, по-видимому, усиливает стойкость эпоксидных полимеров к горючим жидкостям, снижая набухание. В результате этого может достигаться уменьшение риска быстрого распространения огня [7] за счет барьерных и термических свойств данного наполнителя.

Рост прочности и износостойкости эпоксидных композиций при введении диоксида [8] также способствует улучшению огнестойкости.

Действительно, горение полимеров представляет собой сложный процесс [9], включающий как химические реакции деструкции и карбонизации, так и физические процессы интенсивной тепло- и массопередачи.

Полифосфат аммония снижает продолжительность и увеличивает скорость самозатухания после первого и второго огневого воздействия, и уменьшает потери массы (таблица 1).

ПФА является известным антипиреном, который разлагается с образованием аммиака и полифосфорной кислоты, реагирующей с углеродсодержащими компонентами и катализирующей процесс их дегидратации, что приводит к образованию густого слоя

пенококса. Одновременно выделяются негорючие газы (аммиак, азот), которые «вспучивают» этот углеродный слой, превращая его в пористую теплоизолирующую броню, которая перекрывает доступ кислорода к материалу, замедляя или останавливая горение [10].

При совместном применении диоксида с ПФА продолжительность самозатухания эпоксидных композиций после первого огневого воздействия дополнительно уменьшается, также как и потеря массы при горении (таблица 1). Растет скорость самозатухания после первого огневого воздействия.

Таким образом, диоксид перспективно применять и в сочетании с полифосфатом аммония для создания эпоксидных материалов с пониженной горючестью.

Заключение

Исследованиями методом UL 94 установлено, что наполнение диоксидом, а также его совместное использование с полифосфатом аммония эффективно для снижения горючести материалов на основе эпоксидной смолы. Диоксид улучшает противопожарные свойства и усиливает действие традиционного антипирена.

Список литературы

1. Ушков, В. А. Горючесть эпоксидных полимеров / В. А. Ушков, Л. С. Григорьева, В. В. Абрамов // Вестник МГСУ. – 2011. - № 1-2. – С. 352-356. EDN: OUVZXL.
2. Horrocks, A. R. *Advances in Fire Retardant Materials* / A. R. Horrocks, D. Price // – Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. – 616 p.
3. Зарипов, И. И. Добавки для понижения горючести полимеров / И. И. Зарипов, И. Н. Вихарева, Е. А. Буйлова (и др.) // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2022. - Т. 14. - № 2. - С. 156–161. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161. EDN: AWAMJM.
4. Betts, K. S. *New thinking on flame retardants* / K. S. Betts // *Environmental Health Perspectives*. – 2008. – Vol. 116 (5). – Pp. A210-A213. DOI: 10.1289/ehp.116-a210.
5. Мишагин, К. А. Применение цеолит-кремнистой породы Татарско-Шатрашанского месторождения для получения волластонит и диоксид содержащих наполнителей / К. А. Мишагин, И. Д. Твердов, К. Р. Габдулхаев (и др.) // «Экология родного края: проблемы и пути их решения»: материалы Международной научно-практической конференции, Киров, 23-24 апреля 2024 г. – Киров: Вятский государственный университет, 2024. – С. 251-253. EDN: MRLWF.
6. UL 94 (ISBN 0-7629-0082-2). *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. Режим доступа: <https://u.dianyuan.com/bbs/u/38/1139982637.pdf>.
7. Жирикова, З. М. Огнестойкость полимерных материалов и способы ее повышения / З. М. Жирикова, В. З. Алоев, М. А. Тарчокова // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В. М. Кокова. – 2019. - № 3 (25). – С. 43-48. EDN: MYEGQE.
8. Габдулхаев, К. Р. Сравнение состава, свойств и модифицирующего действия природного и синтетического диоксидсодержащих наполнителей в эпоксидных композициях / К. Р. Габдулхаев, А. Р. Валеева, И. Д. Твердов (и др.) // Вопросы материаловедения. – 2024. - № 3 (119). – С. 145-152. DOI: 10.22349/1994-6716-2024-119-3-145-152. EDN: MLFWOF.
9. Morgan, A. B. *An overview of flame retardancy of polymeric materials: Application, technology, and future directions* / A. B. Morgan, J. W. Gilman // *Fire and Materials*. – 2013. - Vol. 37 (4). – Pp. 259–279. DOI:10.1002/fam.2128.
10. Ненахов, С. А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) / С. А. Ненахов, В. П. Пименова. *Пожаровзрывобезопасность*. – 2010. – Т. 19. - № 8. – С. 11-58. EDN: MUVTGB

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ О – КСИЛОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СМЕШАННОМ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОМ АДсорБЕНТЕ

Цветнов М.А.

Дальневосточный Федеральный университет
Владивосток, Россия
E-mail: tsvetnov.ma@dvfu.ru

Аннотация. Дан обзор литературы по исследованию свойств материалов применяемых для адсорбционного удаления ароматических углеводородов из водных сред. Исследовано поглощение о – ксилола из водных растворов при трех значениях температуры на смешанном материале из углеродного сорбенте П-709 класса сибунитов и цеолите класса клиноптилолитов Чугуевского месторождения Приморского края в массовом соотношении 1:1. Проверена коррелированность полученных изотерм адсорбции с уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. По экспериментальным изотермам рассчитаны энергии адсорбционного взаимодействия.

Введение

Для очистки водных сред от загрязняющих углеводородов выбор эффективного и экономичного адсорбента по – прежнему остается актуальной задачей. Наиболее серьезную угрозу водным экосистемам и здоровью человека представляют углеводороды ароматического ряда: бензол, толуол, этилбензол, ксилолы (в англоязычном сокращении ВТЕХ), исследование сорбции которых согласно литературным данным [1 - 31] не ослабевает. В [1] исследовался углеродный адсорбент для удаления остаточных следов п-ксилола из экстрактов сточных вод производства терефталевой кислоты. Серия адсорбционных экспериментов была осуществлена при температурах 313.15, 323.15 и 333.15 К. Проверка полученных изотерм по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха показала, что они лучше подчиняются уравнению Фрейндлиха. Термодинамический анализ выявил, что $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, и $\Delta S > 0$. Это означает, что адсорбция п – ксилола на выбранном углеродном адсорбенте – самопроизвольный процесс физической адсорбции, являющийся, кроме того, эндотермическим. Кинетические исследования показали, что процесс адсорбции п – ксилола может быть хорошо описан кинетической моделью псевдвторого порядка, при лимитирующей стадии – диффузии к частицам.

В [2] при комнатной температуре исследовалась адсорбция бензола, толуола, хлорбензола, трихлорэтилена, п – и о – ксилолов из паровой, жидкой фаз и водных растворов на гидрофобном аэрогеле кремниевой природы. Было найдено, что скорости адсорбции сильно различаются в зависимости от фазы: паровой, жидкой или водного раствора. Очень слабую адсорбцию паров авторы объясняют экстремально низкой теплопроводностью аэрогеля. Для водных растворов адсорбционная емкость увеличивается в ряду: бензол < трихлорэтилен < толуол < хлорбензол < п – ксилол и о – ксилол. Работа [3] посвящена исследованию поглощения бензола, толуола и ксилола из моно-, би- и трехкомпонентных растворов в воде в динамических условиях органо – минеральной глиной. Для монокомпонентных систем при начальной концентрации адсорбатов 1,6 ммоль/л величины поглощения составили 0,012, 0,030 и 0,140 ммоль/г для бензола, толуола и п – ксилола соответственно. Основываясь на полученных результатах ряд сродства адсорбатов: п – ксилол > толуол > бензол. Проверка многокомпонентных систем показала аналогичную тенденцию сродства к органо – минеральной глине.

Многостеночные углеродные нанотрубки активированные гидроксидом калия использовали в качестве адсорбента в [4] для характеристики адсорбции толуола, этилбензола и м – ксилола из водных растворов. Кинетические данные были

аппроксимированы моделью псевдвторого порядка, при этом внутренняя диффузия не была единственной лимитирующей стадией. Авторы не смогли дискриминировать аппроксимацию полученных изотерм адсорбции между моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. Максимальные адсорбционные емкости составили: 87,12, 322,05 и 247,83 мг/г для толуола, этилбензола и *m* – ксилола соответственно. Адсорбционные емкости ТЕХ увеличиваются с временем контакта и уменьшаются с температурой, но не испытывают влияния присутствия гуминовых кислот. Однако, шестивалентный хром уменьшает адсорбцию ТЕХ на 17,66, 4,51 и 12.69% соответственно. Термодинамические параметры показывают, что в данном случае адсорбция по природе является вероятностным экзотермическим и самопроизвольным процессом физической сорбции. Углеродные нанотрубки, обработанные гидроксидом калия, лучше адсорбируют этилбензол и ксилол. Целью [5] было с помощью различных цеолитов достичь селективного извлечения *p* – ксилола из сточных вод производства терефталевой кислоты, что привело к выбору цеолита ZSM – 5, как имеющего максимальную адсорбционную емкость и селективность. Факторы разделения *p* – ксилола и Co^{2+} и *p* – ксилола и Mn^{2+} составили 1778,069 и 1875,650 соответственно, а адсорбционное насыщение по *p* – ксилолу достигло 126,10 мг/г. Адсорбционные эксперименты были проведены ампульным методом при температурах 298,15, 308,15, 318,15 и 328,15 К с начальными концентрациями *p* – ксилола от 50 до 180 мг/л. По полученным экспериментальным результатам авторы отдали предпочтение модели Ленгмюра перед Фрейндлихом. Термодинамические параметры адсорбции составили $\Delta S = -17,83 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $\Delta H = -12,33 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta G < 0$, откуда следует, что адсорбция *p* – ксилола на ZSM – 5 – самопроизвольная экзотермическая физическая сорбция. Результаты кинетических исследований показали лучшую описываемость моделью псевдвторого порядка. В [6] изучалась адсорбция и десорбция бензола, толуола и *o* – ксилола из одно- и многокомпонентных водных растворов при 23°C ампульным и колоночным методами на адсорбенте из кокосовой скорлупы. Данные, полученные из одно- и многокомпонентных систем, лучше описываются изотермой Ленгмюра. Проведенный численный динамический эксперимент для выходной кривой однокомпонентной системы показал максимальную ошибку 11,52%. Наилучшим растворителем для десорбции оказался этанол, который в трех циклах регенерации восстанавливал емкость колонки на 90% по бензолу, 82% по толуолу и 78% по *o* – ксилолу.

Цеолитовый адсорбент Fe – ZSM – 5 использовался для изучения селективного извлечения *p* – ксилола из сточных вод производства терефталевой кислоты в присутствии ионов Co^{2+} и Mn^{2+} [7], который был лучше, чем формы H – ZSM – 5 и ZSM – 5 цеолитов. Цеолит ZSM – 5 модифицированный ионами Fe^{3+} лучше в селективной адсорбции *p* – ксилола, чем H – ZSM – 5 и ZSM – 5 формы цеолитов. Факторы разделения *p* – ксилола и Co^{2+} и *p* – ксилола и Mn^{2+} на Fe – ZSM – 5 достигли 5365,97 и 5038,70 соответственно, а адсорбционное насыщение по *p* – ксилолу составило 125,0 мг/г. Экспериментальные данные, полученные ампульным методом, хорошо описываются моделью изотермы Ленгмюра. Авторы нашли, что адсорбционный процесс является самопроизвольной, экзотермической физической адсорбцией, и адсорбция *p* – ксилола на Fe – ZSM – 5 протекает по псевдвторому порядку. В динамических условиях адсорбция *p* – ксилола на Fe – ZSM – 5 достигла 45,64 мг/г. Авторы [8] исследовали микросферы магнитного полимера как высокоэффективный адсорбент для очистки сточных вод. Материал был синтезирован осадительной полимеризацией из ацетонитрила, причем увеличение пористости достигалось уменьшением добавляемого количества этиленгликоля, затем следовала стадия прививания N,N – диметилпиперазина (C18). Полученный материал показал адсорбционную емкость для бензола, толуола и *p* – ксилола 714,84, 564,32 и 394,48 соответственно. Адсорбционный процесс подчиняется модели Ленгмюра. Методами ИК – спектроскопии с Фурье – преобразованием, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции при сравнительном исследовании образцов до и после адсорбции установлено, что в механизме поглощения толуола участвуют водородные связи, π – π взаимодействия и

Ван – дер – Ваальсовы силы. Изучение адсорбции бензола, толуола и о – ксилола из одно- и многокомпонентных водных растворов активированным углем проведено в [9] ампульным методом при 23 °С. По результатам адсорбции из однокомпонентных растворов поглощение уменьшается в порядке: о – ксилол > толуол > бензол, и из многокомпонентных растворов о – ксилол показывает наибольшую адсорбцию. Кинетика адсорбции описывается моделью гомогенной диффузии с коэффициентом корреляции 0,96. Экспериментальные данные по адсорбции из однокомпонентных растворов наилучшим образом подчиняются изотерме Ленгмюра.

Отечественные авторы [10] изучали образцы диоксида титана, допированного различными количествами диспрозия для адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола и м-, о-ксилолов из их водных растворов. Для ализарина красного С, бензола, м- и о-ксилолов самую высокую адсорбционную активность показал образец с 2,2 масс.% диспрозия. Степень извлечения м- и о-ксилолов после 2,5 часов составила 79,2 и 78% соответственно, бензола - 94%; ализарин красный С адсорбировался полностью уже через 1,5 часа. В [11] предложены кристаллические гибридные материалы – металлоорганические каркасные соединения (MOF), состоящие из двух основных компартментов – ионов металлов и связующих их молекул органических линкеров, а именно 2- аминотерефталаты с самарием, гадолинием и диспрозием для поглощения о - ксилола. Наибольшее поглощение наблюдалось на образце с диспрозием, что авторы объясняют более развитой удельной поверхностью. Согласно кинетическим расчетам, процесс адсорбции подчиняется уравнению псевдопервого порядка. Метод твердофазной экстракции углеродным материалом (C₁₈) для извлечения бензола, ксилола, толуола и этилбензола из водной среды исследовался в [12] при комнатной температуре. Эффективность извлечения из смеси составляла 60%, для отдельных компонентов достигала 80%.

Электросорбция ксилолов и продуктов их окисления на платиновом электроде из водных растворов, содержащих ионы Se^{3+} , рассмотрены в [13]. Уменьшение адсорбции ксилолов и продуктов их окисления авторы объясняют электрокаталитическим ускорением окисления ионов Se^{3+} оксидными слоями на платиновом электроде. Адсорбируемость ксилолов уменьшается в ряду: п – ксилол > о – ксилол > м – ксилол. Для адсорбируемости п – ксилола и продуктов его окисления получен ряд: п – ксилол > п – толилальдегид > п – метилбензиловый спирт. В [14] адсорбция бензола, толуола, этилбензола и п – ксилола из водных растворов изучалась на многостеночных углеродных нанотрубках окисленного гипохлоритом натрия. Адсорбционная емкость окисленных нанотрубок возрастает с увеличением времени контакта и начальной концентрации адсорбата, но подвержена значительному влиянию ионной силы и рН раствора. Сравнительное изучение адсорбции ВТЕХ показало, что окисленные углеродные нанотрубки – лучшие адсорбенты, чем не окисленные и гранулированный активированный уголь. Для извлечения п – ксилола из водных растворов в [15] предложен иерархический нанопористый биоматериал из панциря краба. Адсорбция, проведенная ампульным методом, показала для п – ксилола достижение максимальной адсорбционной емкости в 393 мг/г в течение 5 мин, что по мнению авторов соответствует удельной поверхности 2046 м²/г. Кинетические исследования указывают на псевдотвторой порядок и хемосорбцию п – ксилола. Термодинамические параметры ΔH° и ΔG° оба отрицательны, т.е. адсорбция п – ксилола – самопроизвольный экзотермический процесс.

Удалять бензол, толуол и ксилол из воды в [16] предлагается с помощью сшитого силоксанового эластомера функционализированного пиреном. Адсорбционная емкость достигает 28 – 34 ммоль/г при ультрабыстрой адсорбции – о – ксилена полностью удаляется за 90 сек. Материал показал феноменальную восстанавливаемость емкости и был адсорбционно эффективен по крайней мере в 5 циклах. Целью работы [17] заявлено исследование методами молекулярно – динамической симуляции, изотермической титрационной калориметрии и ампульно – адсорбционный межмолекулярного взаимодействия бензола, толуола и м – ксилола с каолинитом. Адсорбционный эксперимент

показал, что молекулы ВТХ адсорбируются с образованием слабых водородных связей с кислородом поверхности. Адсорбция ВТХ на каолините хорошо описывается кинетикой псевдопервого порядка и изотермой Ленгмюра – Фрейндлиха. МХеп’ы – карбиды переходных металлов в [18] предложено использовать как адсорбенты для удаления бензола, толуола и ксилола из воды, а именно материал на основе титана. Исследовались два образца, синтезированные с применением графита и активированного угля. Оба образца показали эффективное удаление загрязнителей – по крайней мере 80% начальной концентрации, но очень малую удельную поверхность – 24 и 2 м²/г. Кроме того материал полученный на основе активированного угля выдержал три цикла окислительной регенерации.

Как видно из обзора литературы для удаления из водных сред углеводородов ароматического ряда предлагаются самые разные адсорбенты, от традиционных активированных углеродных материалов и цеолитов до достаточно экзотических силосанов и карбидов металлов, не отличающиеся ни простотой получения, ни стоимостными характеристиками при всех их остальных преимуществах. И в большинстве работ изучается адсорбция только при одном значении температуры, как правило, - комнатной. Использование доступных материалов и исследование их свойств остается важной задачей. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение адсорбции о – ксилола из водных растворов на смешанном углеродно – минеральном адсорбенте при нескольких значениях температуры.

Экспериментальная часть

Параметры пористой структуры смешанного углеродно – минерального материала были определены нами ранее [32].

Адсорбционный процесс при температурах 25, 30 и 35 °С проводили ампульным методом на термостатируемом встряхивателе Shaking Water Bath DKZ - 1, с точностью установления температуры 0,1 °С. Исходные и равновесные концентрации о – ксилола в водных растворах определяли спектрофотометрически при длине волны 210 нм на двухлучевом спектрофотометре SILAB TUV8DCS.

Результаты и обсуждение

Полученные изотермы адсорбции о – ксилола из водных растворов при 25, 30 и 35 °С на смешанном материале из углеродного сорбента П-709 класса сибунитов и цеолите класса клиноптилолитов Чугуевского месторождения Приморского края в массовом соотношении 1:1 приведены на рис. 1.

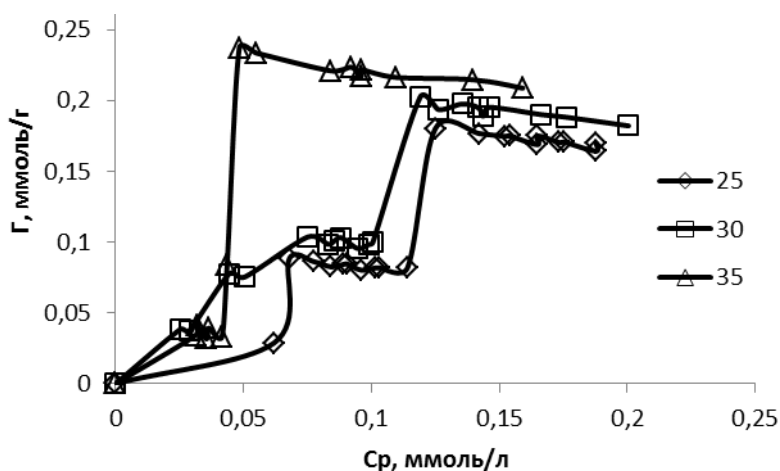


Рисунок 1. Изотермы адсорбции о – ксилола из водных растворов на смешанном материале при различных температурах (°С).

Как видно, с увеличением температуры поглощение α – ксилола смешанным углеродно – минеральным сорбентом из водных растворов возрастает, что расходится с известными данными для поглощения паров ксилолов, но аналогично с результатами, полученными для сорбции p – ксилола из водных сред в [1].

Проверка коррелированности полученных экспериментальных изотерм (рис.) с уравнениями изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича показала, что наибольшие коэффициенты достоверности аппроксимации достигаются для изотермы Дубинина – Радушкевича (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты достоверности аппроксимации изотерм при различных температурах по уравнениям адсорбции.

	25	30	35
Ленгмюр	0,0176	0,3265	0,0022
Фрейндлих	0,7711	0,8956	0,6654
Дубинин - Радушкевич	0,7838	0,8875	0,7112

Энергии адсорбционного взаимодействия, рассчитанные по уравнению Дубинина – Радушкевича составили (Дж/моль): 4686,357 при 25 °С, 6226,275 при 30 °С и 5167,096 при 35 °С.

Заключение

Дан обзор литературы по исследованию свойств материалов применяемых для адсорбционного удаления ароматических углеводородов из водных сред. Проведенное исследование адсорбции α – ксилола из водного раствора на смешанном углеродно – минеральном адсорбенте требует дальнейшего продолжения.

Финансирование

Работа выполнена по теме Научного совета РАН по физической химии: 2.15.2.У 2.15.3.Ц 25-03-460-10 V.2, V.3

Список литературы

1. Ting Qiu, Yu Zeng, Changshen Ye, Hui Tian Adsorption Thermodynamics and Kinetics of *p*-Xylene on Activated Carbon // J. Chem. Eng. Data 2012, 57, 5, 1551–1556; <https://doi.org/10.1021/je300138a>
2. Ding Wang, Elisabeth McLaughlin, Robert Pfeffer, Y. S. Lin Adsorption of Organic Compounds in Vapor, Liquid, and Aqueous Solution Phases on Hydrophobic Aerogels // Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 12177–12185; [dx.doi.org/10.1021/ie201301n](https://doi.org/10.1021/ie201301n)
3. Letícia F. Lima, Julia R. de Andrade, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira Fixed Bed Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Contaminants from Monocomponent and Multicomponent Solutions Using a Commercial Organoclay // Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 6326–6336; DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00173
4. Fei Yu, Yanqing Wu, Xiaoman Li, Jie Ma Kinetic and Thermodynamic Studies of Toluene, Ethylbenzene, and *m*-Xylene Adsorption from Aqueous Solutions onto KOH-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes // J. Agric. Food Chem. 2012, 60, 12245–12253; [dx.doi.org/10.1021/jf304104z](https://doi.org/10.1021/jf304104z)
5. Zhaoyang Qi, Miaomiao Zhou, Ling Li, Ting Qiu, Changshen Ye Selective Adsorption of *p*-Xylene from Pure Terephthalic Acid Wastewater on Modified and Formed Zeolites // J. Chem. Eng. Data 2017, 62, 1047–1057; DOI: 10.1021/acs.jced.6b00861
6. Adriana Dervanoski Luz, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Cleuzir da Luz, Ricardo Vicente de Paula Rezende, Antônio Augusto Ulson de Souza Multicomponent Adsorption and Desorption of BTX Compounds Using Coconut Shell Activated Carbon: Experiments, Mathematical Modeling, and Numerical Simulation // Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 7896–7911; [dx.doi.org/10.1021/ie302849j](https://doi.org/10.1021/ie302849j)
7. Changshen Ye, Chongfu Wu, Zhaoyang Qi, Zhixian Huang, Ting Qiu Preparation of a Fe-ZSM-5 Adsorbent and Its Selective Adsorption of *p*-Xylene Performance Exploration // J. Chem. Eng. Data 2020, 65, 2194–2205; <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00054>
8. Li-Hui Chen, Xing-Yi Chen, Shuang Song, Shui-Feng Zhang, Yong-Gang Zhao, Yin Lu Preparation of Magnetic Spongy Porous Carbon Skeleton Materials for Efficient Removal of BTEX // Langmuir 2024, 40, 18736–18749; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02465>

9. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Adriana Dervanoski da Luz, Adriano da Silva, Antônio Augusto Ulson de Souza Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 6461–6469; [dx.doi.org/10.1021/ie2026772](https://doi.org/10.1021/ie2026772)
10. Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Мезопористый диоксид титана, допированный диспрозием, как эффективный адсорбент некоторых органических поллютантов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21. № 6. С. 833-840
11. Зайцева Ю. М., Смирнова С. С., Маркова Е. Б. Процесс адсорбции орто-ксилола на металлоорганических каркасах на основе 2-аминотерефталатов с самарием, гадолинием и диспрозием // *Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2025): Сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием, Москва, 07–12 апреля 2025 года.* – Москва: МИРЭА - Российский технологический университет, 2025. – С. 667-673.
12. Monteiro C., Ventura C., Martins F. A new approach for the extraction of pollutants from wastewaters handled by the graphic industry // *Journal of Environmental Management.* – 2013. – Vol. 122. – P. 99-104. – DOI 10.1016/j.jenvman.2013.01.039.
13. Abdelhedi R., Bouguerra, M. L. Passivation d'électrodes de platine et d'or lors de l'oxydation électrochimique indirecte du xylène // *Electrochimica Acta.* – 1990. – Vol. 35, No. 1. – P. 273-279. – DOI 10.1016/0013-4686(90)85070-4.
14. Fengsheng Su, Chungsyng Lu, Suhkai Hu Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 353 (2010) 83–91; doi:10.1016/j.colsurfa.2009.10.025
15. Yingna Chen, Hailong Zhang, Jian Guo, Lu Cai, Yaning Wang, Xinxin Yao, Wendong Song Lili Ji Highly Efficient Adsorption of P-Xylene from Aqueous Solutions by Hierarchical Nanoporous Biochar Derived from Crab Shell // *JRM*, 2021, vol.9, no.10, p. 1741 -1755; DOI: 10.32604/jrm.2021.015924
16. Teeraya Bureerug, Chidchanok Wannasiri, Supphachok Channungkalakul, Mongkol Sukwattanasitt, Vuthichai Ervithayasuporn, Thanthapatra Bunchuay Crosslinked siloxane–silsesquioxane elastomer with pyrene functionalization for rapid adsorption of benzene, toluene, and xylene (BTX) from water and sensing of charged species // *Polym. Chem.*, 2024, 15, 2981–2991; DOI: 10.1039/d4py00394b
17. Meng Wu, Zening Zhao, Guojun Cai, Caijin Wang, Gongbi Cheng, Xiaokang Wang Adsorption behaviour and mechanism of benzene, toluene and m-xylene (BTX) solution onto kaolinite: Experimental and molecular dynamics simulation studies // *Separation and Purification Technology* 291 (2022) 120940; <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120940>
18. Tajudeen A. Oyehan, Saheed A. Ganiyu, Christian Pfrang, Marc Walker, Eugenia Valsami - Jones Low cost MXene synthesis for regenerative adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) // *Chemical Engineering Journal* 492 (2024) 152217; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152217>
19. Changshen Ye, Ping Lu, Xianwei Jiang, Chongfu Wu, Ting Qiu, Yi Li Synthesis and adsorption behavior of a magnetic ZSM zeolite for the selective removal of p-xylene from complex aqueous media // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 153 (2020) 107961; <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107961>
20. Cícero P. Moura, Carla B. Vidal, Allen L. Barros, Luelc S. Costa, Luiz C.G. Vasconcellos, Francisco S. Dias, Ronaldo F. Nascimento Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica // *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 626–634; doi:10.1016/j.jcis.2011.07.054
21. Fei Yu, Jie Ma, Yanqing Wu Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions // *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1370–1379; doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.048
22. S.M. Yakout, A.A.M. Daifullah Adsorption of toluene, ethylbenzene and xylenes by activated carbon-impact of molecular oxygen // *Desalination and Water Treatment* 52 (2014) 4977–4981; doi: 10.1080/19443994.2013.821028
23. Avideh Azizi, Ali Torabian, Elham Moniri, Amir Hessam Hassani, Homayon Ahmad Panahi Adsorption performance of modified graphene oxide nanoparticles for the removal of toluene, ethylbenzene, and xylenes from aqueous solution // *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 28806–28821; <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1193769>
24. Fei Yu, Yanqing Wu, Jie Ma Influence of the pore structure and surface chemistry on adsorption of ethylbenzene and xylene isomers by KOH-activated multi-walled carbon nanotubes // *Journal of Hazardous Materials* 237–238 (2012) 102–109; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.059>
25. Hirra Anjum, Khairiraihana Johari, Nirmala Gnanasundaram, Arunagiri Appusamy, Murugesan Thanabalan Investigation of green functionalization of multiwall carbon nanotubes and its application in adsorption of benzene, toluene & p-xylene from aqueous solution // *Journal of Cleaner Production* 221 (2019) 323 – 338; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.233>
26. Avideh Azizi, Ali Torabian, Elham Moniri, Amir Hessam Hassani, Homayon Ahmad Panahi Novel synthesis of graphene oxide with polystyrene for the adsorption of toluene, ethylbenzene and xylenes from wastewater // *Desalination and Water Treatment* 74 (2017) 248–257; doi: 10.5004/dwt.2017.20585

27. Kashi Banerjee, Paul N. Cheremisinoff, Su Ling Cheng Adsorption kinetics of o-xylene by flyash // *Wat. Res.* 1997, Vol. 31, No. 2, pp. 249-261
28. Ching-Ju Monica Chin, Li-Chieh Shih, Hen-Je Tsai, Ta-Kang Liu Adsorption of o-xylene and p-xylene from water by SWCNTs // *Carbon* 45 (2007) 1254–1260; doi:10.1016/j.carbon.2007.01.015
29. Johnson Nune Naat, Muhammad Luqman Hakim, Irene Arliana Yuanita, Nuryono Nuryono, Erliza Hambali, Satya Candra Wibawa Sakti, Mochamad Zakki Fahmi, Yessi Permana Hydrophobic modification of silica-coated magnetic iron sand with MTES, PTES, and HDTMS for enhanced adsorption of benzene, toluene, and xylene // *Next Materials* 10 (2026) 101461; <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101461>
30. Reyaz A. Kango, James G. Quinn Adsorption studies of xylenes and ethylbenzene on soil and humic acid by a purge and trap gas chromatographic method // *Chemosphere*, 1989, Vol.19, Nos.8/9, pp 1269-1276
31. Nitai C. Maji, Niket S. Kaisare, Madivala G. Basavaraj Titania stabilized Pickering emulsion for photocatalytic degradation of o-xylene // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 705 (2025) 135534; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135534>
32. Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б. Исследование сорбционных свойств смешанного углеродно – минерального материала // *Материалы международной научно-практической конференции МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ФОРМООБРАЗУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ 2023 (ICMSSTE 2023)* ЯЛТА 16 – 19 мая 2023 г., Симферополь, 2023, с. 18 -25.; <https://elibrary.ru/item.asp?id=54225134&pff=1>

EFFECT OF HIGH-TEMPERATURE ANNEALING ON THE MICROSTRUCTURE OF BULK GALLIUM OXIDE CRYSTALS STUDIED BY TRIPLE-AXIS X-RAY DIFFRACTION

Kalганov D.A.^{1,2}, Kasatkin I.M.^{2,3}, Romanov A.E.¹

¹ITMO University
Institute of Advanced Data Transfer Systems
St. Petersburg, Russia

²Ioffe Institute
Laboratory of Diffraction Methods for Investigation of Real Crystal-Structures
St. Petersburg, Russia

³Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia
E-mail: kalganov@itmo.ru

Abstract. In this work, the effect of single-step high-temperature annealing (1400°C, 12h, air) on the microstructure of bulk β -Ga₂O₃ crystals doped with iron (0.01 mol.%) was investigated using triple-axis X-ray diffraction under the (600) reflection, which is sensitive to stacking defects along the crystallographic *a* direction. Reciprocal space intensity maps were constructed. Before annealing, the map shows significant asymmetry of the maximum along q_y , elongation of the contour, and the presence of "islands" – discrete coherent scattering regions, indicating block misorientation and residual strain. After annealing, a substantial narrowing of the distribution is observed, along with disappearance of asymmetry and "islands". The full width at half maximum along q_z (perpendicular to the diffraction vector) increases, which is interpreted as relaxation of elastic strains and rearrangement of the dislocation structure, accompanied by a decrease in mosaicity and improved crystalline perfection of the material.

Introduction

Gallium oxide (Ga₂O₃) belongs to the class of ultra-wide bandgap semiconductors ($E_g \approx 4.8$ eV for beta phase), making it a promising material for power electronics, optoelectronics, and for devices operating under extremal, high temperature or radiation conditions. The high theoretical breakdown field (8 MV/cm) and the possibility of growing bulk crystals from the melt by conventional methods give it a technological advantage over diamond, silicon carbide and other well-known ultra-wide bandgap semiconductors. The beta phase (β -Ga₂O₃) is particularly stable. However, the structural perfection of as-grown crystals, determined by mosaicity, residual stresses, and corresponding dislocation density directly affects device performance. Iron doping yields semi-insulating substrates via charge traps but introduces additional lattice distortions due to dopant accumulation at crystalline block boundaries or changes in the oxygen vacancy state [1, 2].

Thermal treatment (high temperature annealing) in an oxygen-containing atmosphere is a standard method for passivating defects (particularly oxygen vacancies) and residual internal stresses [2]. However, the evolution of microstructure, especially at the level of reciprocal space intensity distribution for doped crystals, remains insufficiently studied. While analysis of X-ray peak broadening (rocking curves) provides integral estimates [2], constructing reciprocal space maps allows separation of size effects (coherent scattering regions) and microstrain contributions [3, 4]. The aim of this work is to quantitatively characterize the change in defect structure of β -Ga₂O₃:Fe under long-term annealing using triple-axis diffractometry and analysis of full intensity distribution maps for the (600) reflection.

Samples and Methods

Bulk β -Ga₂O₃ crystals doped with iron (0.01 mol.%) were grown by the Czochralski method with growth direction [010] from the melt with use NIKA-3 setup [5]. The specimen was obtained

by mechanical cleaving along the (100) cleavage plane. Annealing was performed at 1400°C in air for 12 hours.

The main method was triple-axis X-ray diffraction using a setup based on a DRON-2 (Bourestnik) diffractometer (Fig. 1a). The schematic of the measuring part is shown in Fig. 1b. The source of highly collimated X-ray radiation was a system consisting of an X-ray tube with a copper anode (CuK_α), a Ge_{220} crystal monochromator with triple reflection, and a crossed-slit collimator. The sample was mounted on an automated rotation stage of the goniometer. The analyzer consisted of a Ge_{220} crystal with single reflection, and the detector was a photomultiplier tube (0D mode). Measurements were performed in ω - 2θ geometry, and data were recalculated into reciprocal space coordinates (q_y , q_z) for the symmetric (600) reflection. This reflection was chosen because the a lattice parameter of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is most sensitive to structural defects. Data processing was performed in Python using linear interpolation and methods described in [3, 4].

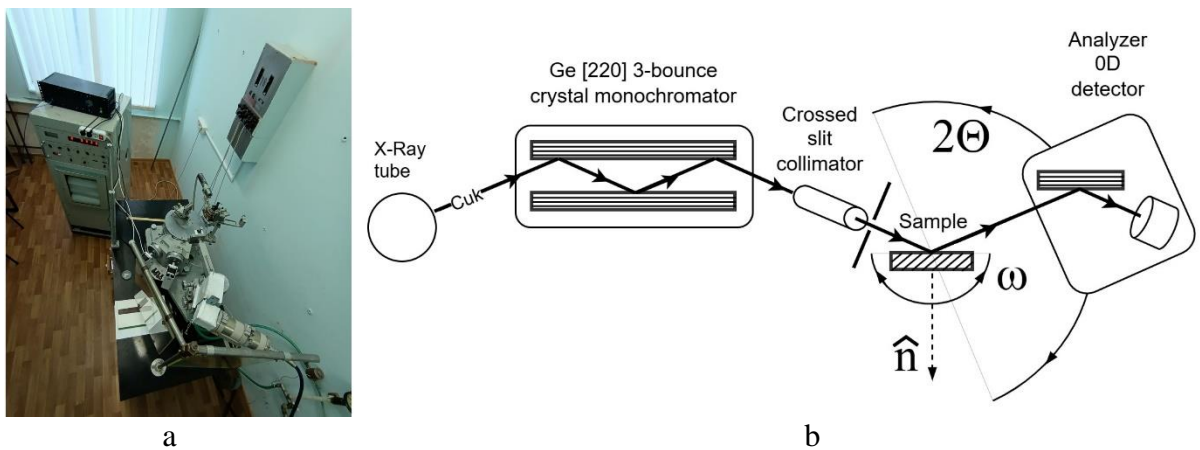


Figure 1. Photograph of the experimental setup based on a DRON-2 X-ray diffractometer modified for triple-axis diffraction and automated measurements – a, and its functional schematic – b: X-ray source (CuK_α), 3-bounce Ge_{220} monochromator, crossed slit collimator, sample, single-reflection Ge_{220} analyzer, and 0D detector.

Results and Discussion

The microstructure of the as-grown and annealed samples was characterized by conventional optical scanning in transmission mode and triple-axis diffraction. Figure 2a shows an optical image of the as-grown sample. The area used for X-ray measurements is marked by an oval. A pronounced moir'e pattern is visible, indicative of strain caused by residual stresses and block structure. The main contribution to distortions comes from the central part of the sample, where radial fringes from the [010] growth axis are seen, as well as macrodefects and cleavage steps typical of bulk gallium oxide crystal [2].

The main results on defect structure evolution are derived from reciprocal space maps for the (600) reflection (Fig. 2b). The figure shows intensity contours: dashed lines represent the distribution before annealing, solid lines after the 12-hour treatment. Thick lines indicate the full width at half maximum (FWHM) levels.

Before annealing, the total recorded width of the intensity map exceeds $4\text{-}10\ \mu\text{m}^{-1}$ along q_y (direction parallel to the surface) and $2.5\ \mu\text{m}^{-1}$ along q_z (normal to the surface). A pronounced asymmetry of the main maximum along q_y is observed, with elongation to the left. In addition, two discrete intensity islands are present at $q_y \approx -1.75\ \mu\text{m}^{-1}$ and $-2.4\ \mu\text{m}^{-1}$. Such a pattern is typical for a highly mosaic crystal with several large blocks misoriented relative to the main matrix, consistent with optical data. The FWHM before annealing is equal $1.9\ \mu\text{m}^{-1}$ along q_y and $1.1\ \mu\text{m}^{-1}$ along q_z .

After annealing at 1400°C for 12 hours, the map topology changes dramatically. The total width decreases to $2.0\ \mu\text{m}^{-1}$ along q_y and $2.2\ \mu\text{m}^{-1}$ along q_z . The asymmetry along q_y disappears, and the intensity islands are no longer present. The contour shape becomes more symmetric. The

FWHM along q_y decreases to $1.65 \mu\text{m}^{-1}$, indicating a reduction in block misorientation and microstrain. However, the FWHM increases from $1.1 \mu\text{m}^{-1}$ to $1.8 \mu\text{m}^{-1}$ along q_z .

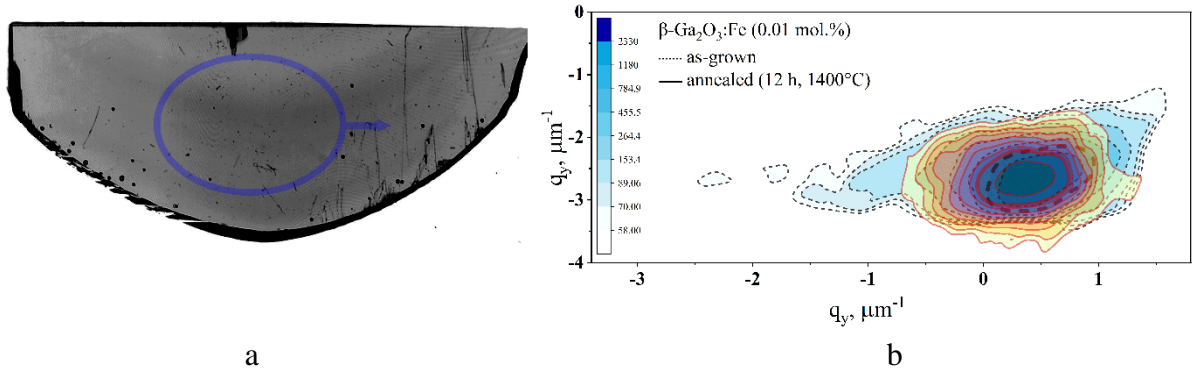


Figure 2. Optical image – a obtained by scanning in transmission mode showing a moir'e pattern from residual strain and block misorientation, radial deformation from the [010] growth axis, and macrodefects. The region examined by X-ray diffraction is outlined by an blue oval. The X-ray intensity map – b of the (600) reflection in reciprocal space q_y , q_z coordinates before (dashed) and after (solid) annealing. Thick lines correspond to FWHM contours.

This change in contour shape (narrowing in the lateral direction and broadening along the normal) is explained by the relaxation of elastic strains and redistribution of the displacement field around defects (dislocations, microcracks). According to the model described in [3], for a random dislocation distribution after annealing (in contrast to the regular system of threading dislocations before annealing), a rotation of contours is expected. In our case, the increase in FWHM along q_z accompanied by a decrease along q_y indicates a transition from predominantly vertical (threading) dislocations to a more isotropic or horizontally fragmented dislocation distribution. These results are consistent with the improvement in structural perfection indirectly noted in [2] by narrowing of rocking curves. However, the proposed mapping approach provides much more detailed information about the rearrangement of the defect structure.

Conclusions

The obtained triple-axis X-ray diffraction has shown that long-term high-temperature (12 h, 1400°C) annealing in air of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Fe}$ (0.01 mol.%) crystals leads to a significant microstructural evolution. Reciprocal space maps for the (600) reflection exhibit a transition from an asymmetric distribution with discrete intensity "islands" (characteristic of a highly mosaic crystal with misoriented blocks) to a symmetric and compact contour. After annealing, the full width at half maximum along q_y decreases (from $1.9 \mu\text{m}^{-1}$ to $1.65 \mu\text{m}^{-1}$), while the FWHM along q_z increases (from $1.1 \mu\text{m}^{-1}$ to $1.8 \mu\text{m}^{-1}$). This is interpreted as strain relaxation and a change in the dislocation structure from predominantly vertical to more random. Thus, the proposed annealing regime is effective in improving the structural perfection of doped gallium oxide crystals by defect passivation and residual stress relief. Furthermore, triple-axis diffraction under the conditions employed is highly effective for characterizing the structural evolution.

Acknowledgements

The authors are grateful to Mikhail Petrovich Scheglov for insightful discussion and valuable advice on the alignment of the setup.

Funding

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project no. FSER-2025-0005.

References

1. Babunts R.A., Gurin A.S., Edinach E.V., Uspenskaya Yu.A., Baranov P.G., Tech. Phys. Lett. Vol. 49, No. 11, pp. 12–14 (2023).
2. Kalganov D.A., Panov D.I., Spiridonov V.A., Ivanov A.Yu., Smirnova I.G., Bauman D.A., Rev. Adv. Mater. Technol. 2026, Vol. 8, No. 2, pp. 73–80 (2026).
3. Kyutt R.N., Shcheglov M.P., Tech. Phys. Lett. Vol. 44, No. 6, pp. 548–550 (2018).
4. Heinke H., Kirchner V., Einfeldt S., Hommel A., Appl. Phys. Lett. Vol. 77, No. 14, pp. 2145–2147 (2000).
5. Bauman D.A., Panov D.I., Spiridonov V.A., Ivanov A.Yu., Bogdanov P.A., Lundin W.V., Lundina E.Yu., Tsatsulnikov A.F., Tokarev M.V., Ber B.Y., Rachkov S.S., Kazantsev D.Yu., Brunkov P.N., Romanov A.E., J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 43, No. 4, art. no. 042804 (2025).

Секция 2

Металлические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование

УДК 621.791.75

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПРОКАТА СПЛАВА 1565ч НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЫКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Богущ Д.М., Овчинников В.В.

ФГАОУ «Московский политехнический университет»
Москва, Россия

Аннотация. В статье рассматривается влияние ориентации проката алюминиевого сплава 1565ч на структуру и механические свойства стыковых соединений, полученных методом сварки трением с перемешиванием (СТП). Проведены экспериментальные исследования на листах сплава 1565чМ и 1565чН116 толщиной 5 мм с различной ориентацией относительно направления прокатки. Установлено, что направление проката существенно влияет на микроструктуру, микротвёрдость и относительное удлинение сварных соединений: при сварке поперёк направления проката относительное удлинение возрастает в 1,3–2 раза, а микротвёрдость увеличивается на 4–10% по сравнению с образцами, сваренными вдоль проката. Показано, что для бездефектных образцов предел прочности сварных соединений составляет 84–98% от прочности основного металла, а размер зерна в зоне перемешивания не превышает 3 мкм независимо от режима сварки. Выявлено, что дефекты в виде линии стыка формируются при недостаточной температуре в зоне перемешивания и низком осевом усилии. Результаты металлографического, фрактографического и рентгенотомографического анализа подтверждают однородность структуры и вязкий характер разрушения соединений. Исследование демонстрирует, что ориентация проката является важным технологическим фактором, который необходимо учитывать при проектировании и изготовлении сварных конструкций из алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: алюминиевый сплав 1565ч; сварка трением с перемешиванием; ориентация проката; микроструктура; механические свойства; микротвёрдость; стыковые соединения.

INFLUENCE OF ORIENTATION OF ROLLED ALLOY 1565H ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF BUTT JOINTS IN FRICTION STIR WELDING

Bogush D.M., Ovchinnikov V.V.

FSAEI Moscow Polytechnic University
Moscow, Russia

Abstract. The article discusses the effect of the orientation of rolled aluminum alloy 1565ch on the structure and mechanical properties of butt joints obtained by friction stir welding (STP). Experimental studies have been carried out on alloy sheets of 1565chM and 1565chH116 alloy with a thickness of 5 mm with different orientation relative to the direction of rolling. It has been established that the direction of rolled products significantly affects the microstructure,

microhardness and relative elongation of welded joints: during welding Across the direction of the rolled product, the elongation increases by 1.3–2 times, and the microhardness increases by 4–10% compared to samples welded along the rolled products. It is shown that for defect-free samples, the tensile strength of welded joints is 84–98% of the strength of the base metal, and the grain size in the mixing zone does not exceed 3 μm , regardless of the welding mode. It was revealed that defects in the form of a joint line are formed at insufficient temperature in the mixing zone and low axial force. The results of metallographic, fractographic and X-ray tomographic analysis confirm the homogeneity of the structure and the viscous nature of the fracture of the joints. The study demonstrates that the orientation of rolled products is an important technological factor that must be taken into account when designing and manufacturing welded structures from aluminum alloys.

Keywords: aluminum alloy 1565h; friction stir welding; orientation of rolled products; microstructure; mechanical properties; microhardness; butt joints.

Введение

Направление прокатки алюминиевых сплавов оказывает существенное влияние на механические свойства стыковых соединений, полученных сваркой плавлением. Анизотропия текстуры, зеренной структуры и распределения примесей определяет уровень прочности, пластичности и трещиностойкости сварного шва и зоны термического влияния. Учет этого фактора на этапах проектирования, изготовления и контроля качества является необходимым условием для обеспечения надежности и долговечности сварных конструкций из алюминиевых сплавов.

Алюминиевые сплавы, особенно системы Al–Mg (серия 5xxx), широко применяются в авиационной, судостроительной и транспортной промышленности благодаря сочетанию высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и хорошей свариваемости. Одним из ключевых факторов, определяющих механические свойства сварных соединений, является анизотропия материала, обусловленная технологией производства листового проката. Направление прокатки формирует различную текстуру, зеренную структуру и распределение неметаллических включений, что напрямую влияет на поведение материала при сварке плавлением [1].

В процессе горячей или холодной прокатки зерна алюминиевого сплава вытягиваются и ориентируются преимущественно вдоль направления прокатки. Формируется так называемая «текстура прокатки», при которой базисные плоскости кристаллитов располагаются параллельно плоскости листа. Это приводит к анизотропии упругих и пластических свойств: предел текучести, временное сопротивление и относительное удлинение в направлении прокатки обычно выше, чем в поперечном.

Стыковые соединения, нагруженные вдоль направления прокатки, как правило, демонстрируют более высокие значения временного сопротивления и предела текучести по сравнению с нагрузкой в поперечном направлении. Это связано с сохранением текстуры в основном металле вне зоны сварки. Поэтому при проведении механических испытаний сварных соединений образцы для определения пластичности и трещиностойкости рекомендуется вырезать как вдоль, так и поперек направления прокатки для комплексной оценки свойств.

Технология сварки трением с перемешиванием (СТП) обладает рядом неоспоримых достоинств при соединении алюминиевых сплавов в твердой фазе по сравнению со традиционными методами сварки плавления. Поскольку тепловой режим СТП не достигает точки плавления соединяемых деталей, удается избежать образования характерных для кристаллизации дефектов, таких как газовые поры, а также хрупких структур в виде междендритных и эвтектических включений [2–5].

В связи с этим технологический процесс СТП представляет значительный интерес для современной индустрии благодаря своей высокой производительности и широкой сфере применения. Данная технология также активно применяется для соединения разнородных

материалов, спрос на которые в промышленности постоянно растет благодаря их техническим и экономическим преимуществам [6–8].

Анализ литературных источников показывает, что основные усилия исследователей в области СТП направлены на изучение воздействия технологических параметров, включая форму инструмента, частоту его вращения, скорость перемещения и угол наклона [9–13], а также на характеристики соединяемых материалов, их взаимное расположение относительно направления движения (наступающая или отступающая сторона) и толщину заготовок [14–18].

Практически отсутствуют сведения о том, как ориентация проката алюминиевых сплавов воздействует на структуру и механические характеристики сварных швов при сварке трением с перемешиванием. Отмечается, что при фактической эксплуатации, когда на швы воздействуют разнонаправленные нагрузки, механические характеристики такой комбинации могут значительно варьироваться, что обуславливает потребность в проведении дополнительных исследований.

Проведенный обзор научной литературы позволяет заключить, что вопросы комплексного воздействия направления прокатки листов на структурно-механические характеристики алюминиевых сплавов изучены недостаточно полно. Кроме того, в литературе не представлены сведения о том, как технологические параметры влияют на качество сварных соединений, сформированных при различных сочетаниях направлений проката. В связи с этим в рамках данного исследования рассматривалось совместное влияние направления проката сплава 1565ч и основных параметров режима сварки трением с перемешиванием (частоты вращения инструмента и скорости сварки), на микроструктуру и механические свойства стыковых соединений.

Материалы и методы исследований

В рамках данной работы исследованы сварные стыковые соединения листов сплава 1565чМ и 1565чН116 толщиной 5 мм, выполненные односторонней сваркой трением с перемешиванием. Химический состав сплава 1565ч приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплава 1565ч.

Марка сплава	Массовая доля элементов, %								
	Al	Mg	Mn	Zn	Cu	Zr	Cr	Fe	Si
1565ч	Осн.	5,80	0,63	0,68	0,08	0,10	0,090	0,20	0,10

Механические свойства листов сплава 1565ч в различных состояниях представлены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства листов толщиной 5 мм из сплава 1565ч.

Марка сплава	Состояние полуфабриката	Временное сопротивление σ_B , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ , %
1565чМ	Отожженное	355	215	18,5
1565чН116	Нагартованное	370	270	10,2

Кромки пластин, предназначенные для сварки, подверглись фрезеровке, а лицевая и корневая поверхности пластин, примыкающие к стыку, подвергались зачистке механической щеткой из нержавеющей проволоки. В ходе экспериментов были отобраны два варианта ориентации проката сплава 1565ч: параллельно направлению проката и перпендикулярно ему (рис. 1).

Стыковые соединения листов сплава 1565ч выполняли сваркой трением с перемешиванием (СТП) на экспериментальной установке, созданной на базе модернизированного вертикального фрезерного станка с числовым программным

управлением марки MECOFCS–1040 (Италия) в комплекте со сборочно-сварочной оснасткой.

Направление сварки



Рисунок 1. Схема выполнения сварных соединений листов сплава 1565ч: а – сварка поперек прокатки; б – сварка вдоль прокатки. Черными стрелками показано направление проката.

Установка оборудована системой регистрации параметров процесса сварки, которая позволяет непосредственно во время сварки измерять силы F_x (сила, действующая в направлении сварки вдоль шва), F_y (сила, действующая перпендикулярно направлению сварки в плоскости параллельной поверхностям стыкуемых элементов – плоскости сварки) и F_z (сила, действующая в направлении, перпендикулярном плоскости сварки, а также крутящий момент M_z). Температура нагрева лицевой поверхности зоны перемешивания непосредственно у задней кромки заплечика инструмента контролировалась с помощью пирометра Flir A655sc.

При сварке трением с перемешиванием исследуемых сплавов использовались режимы, представленные в таблице 3. Значения ряда параметров процесса поддерживались постоянными при переходе от режима к режиму: осевое усилие на сварочном инструменте 2,5 кН; угол наклона сварочного инструмента 2 градуса. Другие параметры изменялись в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3. Значения основных параметров режима СТП листов сплава 1565ч.

Параметр режима	Режим сварки					
	1	2	3	4	5	6
$V_{св}$, мм/мин	100	115	135	135	150	170
ω , об/мин	800	800	800	900	900	900
$V_{св}/\omega$, мм/об	0,125	0,143	0,168	0,15	0,166	0,188

Сварные узлы, изготовленные из листов сплава 1565ч, подвергались выдержке в стандартных условиях на протяжении трех суток. Для проведения испытаний на одноосное растяжение из этих соединений вырезали тестовые образцы поперечно, с обязательным размещением шва посередине рабочей зоны испытываемого образца.

Временное сопротивление соединений определяли на образцах по ГОСТ 6996–66 с шириной рабочей части 15 мм. Испытания образцов проводили на универсальной электромеханической испытательной машине Инстрон 5980 со скоростью движения захватов 8 мм/мин. Для испытаний на статический изгиб применялись образцы шириной 10 мм, вырезанные поперек шва.

Определение микротвердости проводилось на приборе Dura-min-5 для различных структурных участков: зоны перемешивания (SZ), зоны термомеханического влияния

(ТМАЗ) с обратной стороны и основного металла (ВМ). В каждом из указанных участков выполнялось пять измерений, после чего вычислялось их среднее арифметическое.

Металлографический анализ проводился с применением электроэрозионной резки образцов, за которой следовали их полирование и травление.

Макроструктуру и микроструктуру сварных соединений, а также характер их разрушения исследовали с помощью цифрового стереоскопического микроскопа Motic DM-39C-N9GO-A. Для выявления макро- и микроструктуры образцы соединений подвергали травлению в реактиве Келлера ($\text{HCl} - 5\%$, $\text{HNO}_3 - 5\%$, $\text{HF} - 5\%$, $\text{H}_2\text{O} - 85\%$).

Для исследования структуры поверхности излома соединений после испытаний на статическое растяжение применяли сканирующий электронный микроскоп "Carl Zeiss" evo-50 с приставкой для определения содержания легирующих элементов в различных зонах сварного соединения.

Качество сварных соединений оценивали с использованием рентгеновской компьютерной томографии. Система компьютерной томографии включает в себя источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), систему управления образцом, детектор излучения и компьютерную систему для анализа данных. Рентгеновская трубка излучает рентгеновский пучок, который проецирует на детектор изображения (теневые проекции) образца под разными углами, в то время как образец или трубка с детектором совершают вращение. Полученные данные могут быть проанализированы на компьютере и реконструированы в объемное изображение исследуемого объекта.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 приведена макроструктура сварных соединений сплава 1565чМ толщиной 5 мм, выполненных на режиме 3.

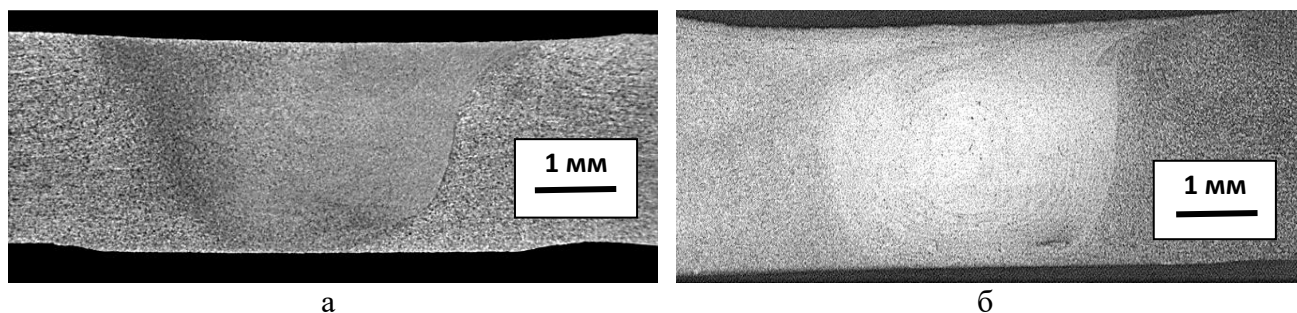


Рисунок 2. Макроструктура сварных соединений сплава 1565чМ, полученные на режиме 3 вдоль (а) и поперек (б) направления прокатки.

Анализ рисунка 2 демонстрирует, что как при сварке листов сплава 1565чМ вдоль, так и поперек направления прокатки, формируется сварной шов, включающий типичные структурные области соединения СП: зону перемешивания (ЗП), зону термомеханического воздействия (ЗТМВ), зону термического влияния (ЗТВ) и основной металл (ОМ).

В макроструктуре сварных швов сплава 1565чМ, выполненных вдоль и поперек направления прокатки на режимах 1–3 отсутствовали внутренние дефекты сварных швов. В тоже время при сварке листов сплава 1565чМ на режиме 6 в структуре зоны перемешивания был обнаружен дефект в виде линии стыка (рис. 3).

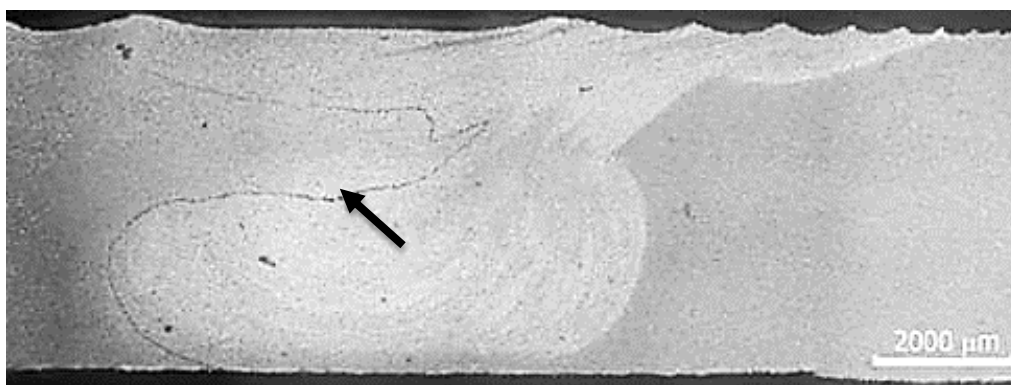


Рисунок 3. Дефект в виде линии стыка (отмечен стрелкой) в соединении листов сплава 1565ЧМ, выполненных поперек направления прокатки на режиме б.

Результаты измерения температуры в зоне перемешивания при СТП непосредственно за сварочным инструментом показали, что в зависимости от соотношения скорости сварки и частоты вращения рабочего инструмента наблюдаются существенные вариации значения максимальной температуры в зоне перемешивания (рис. 4).

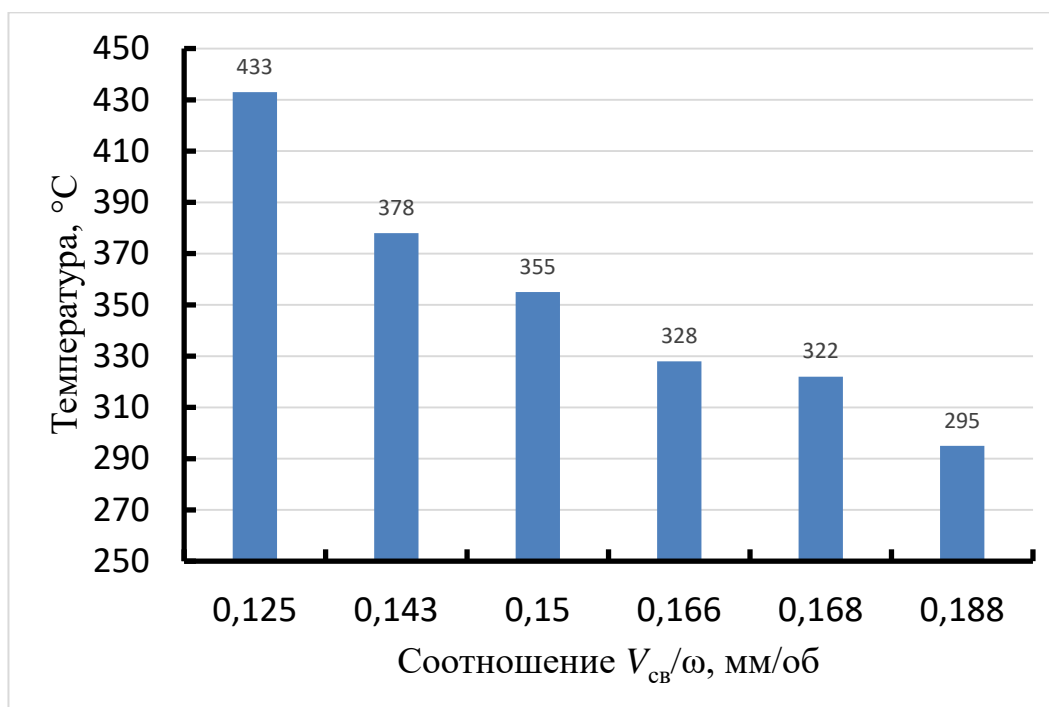


Рисунок 4. Максимальная температура в зоне перемешивания листов сплава 1565ЧМ в зависимости от соотношения скорости сварки $V_{св}$ и частоты вращения ω сварочного инструмента от параметров.

Для соединений, в структуре зоны перемешивания которых не наблюдалось внутренних дефектов, температура в зоне перемешивания в процессе сварки составляла 322–433 °C. Это составляет примерно $(0,51–0,68)T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления сплава 1565Ч.

При температуре в зоне перемешивания 295 °C, что составляет $0,46T_{пл}$ сплава 1565Ч в структуре зоны перемешивания проявляется дефект в виде линии стыка. При этом существенной разницы в температурном режиме формирования зоны перемешивания при сварке вдоль и поперек направления прокатки не установлено.

В таблице 4 приведены значения микротвердости различных зон сварных соединений сплавов 1565чМ и 1565Н116, выполненных на различных режимах.

Не было обнаружено значимых расхождений в показателях микротвердости сварных швов в зоне перемешивания и зоне термомеханического воздействия, выполненных как вдоль, так и поперек направления проката (таблица 4). Показатели микротвердости основного металла, измеренные вдоль и поперек направления прокатки, оказываются на 9–13 % ниже, чем в областях перемешивания и термомеханического влияния. Это снижение объясняется наличием крупных волокон в структуре в виде текстуры в направлении прокатки.

Таблица 4. Микротвердость образцов сплава 1565чМ и 1565чН116 толщиной 5 мм, полученных при сварке вдоль и поперек направлений проката по режимам 1–6.

Зона сварного соединения	Микротвердость HV, ГПа					
	Номер режима					
	1	2	3	4	5	6
1565чМ, поперек направления проката						
Зона перемешивания (ЗП)	0,76	0,81	0,82	0,80	0,87	0,83
Зона термомеханического воздействия (ЗТМВ)	0,82	0,88	0,87	0,85	0,83	0,83
1565чМ, вдоль направления проката						
Зона перемешивания (ЗП)	0,83	0,87	0,79	0,82	0,83	0,85
Зона термомеханического воздействия (ЗТМВ)	0,80	0,83	0,82	0,85	0,87	0,85
1565чН116, поперек направления проката						
Зона перемешивания (ЗП)	0,83	0,85	0,88	0,87	0,87	0,84
Зона термомеханического воздействия (ЗТМВ)	0,88	0,89	0,92	0,93	0,90	0,89
1565чН116, вдоль направления проката						
Зона перемешивания (ЗП)	0,81	0,82	0,79	0,85	0,82	0,86
Зона термомеханического воздействия (ЗТМВ)	0,87	0,92	0,94	0,93	0,91	0,89

Следует отметить, что микротвердость в зоне перемешивания листов сплава 1565чМ и 1565чН116 находится примерно на одном уровне для каждого режима. Микротвердость в зоне термомеханического воздействия для листов сплава 1565чН116 превышает по своим значениям микротвердость в зоне термомеханического воздействия для листов сплава 1565чМ.

На рисунке 5 представлены EBSD-карты зоны перемешивания соединений сплава 1565чМ, выполненные вдоль и поперек направления проката.

На режимах сварки 1–3 формируется однородная мелкозернистая структура с развитой сеткой субгранц. Подобные структуры типичны для СТП-швов нетермоупрочняемых алюминиевых сплавов [19–21]. Их образование напрямую контролируется непрерывной динамической рекристаллизацией [22].

Следует отметить, что независимо от интенсивности тепловыделения средний размер зерна не превышал 2–3 мкм. Данный факт может косвенно указывать на однородность области перемешивания. В то же время в центральной части зоны перемешивания для всех швов фиксируется снижение доли малоугловых границ и доминирование зеренной структуры. Вероятнее всего, это обусловлено активацией процессов возврата при деформации в условиях повышенных температур, что привело к уменьшению плотности дислокаций и, как следствие, замедлило эволюцию границ деформационного происхождения. Примечательно, что нижняя часть зоны перемешивания также отличается мелкими размерами зерен. Предположительно, это связано с небольшой толщиной используемых пластин, обеспечивающей быстрый отвод тепла в холодную стальную подложку из данной области, что препятствует росту зерен.

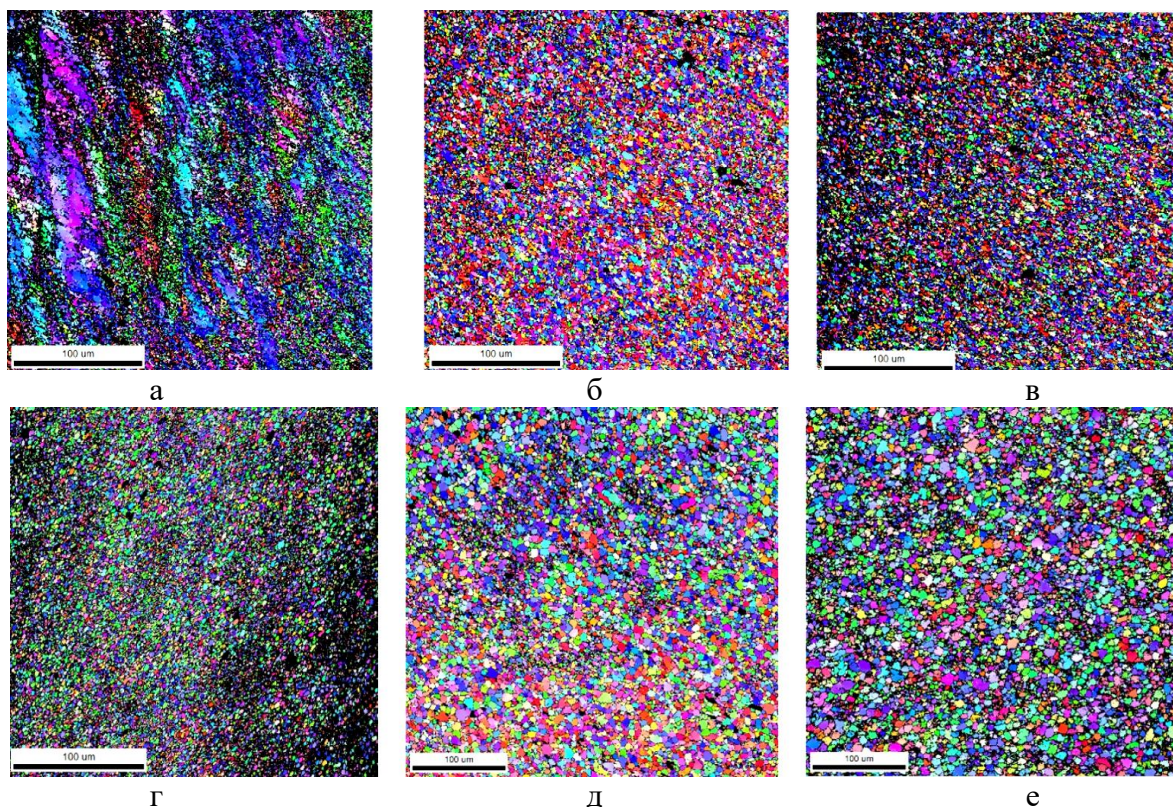


Рисунок 5. EBSD-карты зоны перемешивания соединений сплава 1565чМ, выполненные на режимах 1–3 поперек (а–в) и вдоль (г–е) прокатки.

В таблице 5 отражены данные испытаний на растяжение для образцов, испытываемых в различных направлениях при режимах с 1 по 6. Анализ результатов показал, что разрушение образцов преимущественно сопровождается появлением двух пересекающихся трещин, ориентированных под углом 45 градусов к продольной оси, либо возникновением дефектов, между которыми формируется долом.

Для бездефектных образцов, расположенных как вдоль, так и поперек направления прокатки, предел прочности сварных соединений сплава 1565ч варьируется в диапазоне от 84 до 98 % от показателя прочности основного металла 1565чМ и 1565чН116.

Показатели относительного удлинения для бездефектных образцов сварных соединений из сплава 1565ч, выполненных поперек направлению проката, превосходят аналогичные характеристики сварных образцов, ориентированных вдоль направления проката. Имеется четкая корреляция между значениями относительного удлинения и результатами измерения микротвердости в зоне перемешивания.

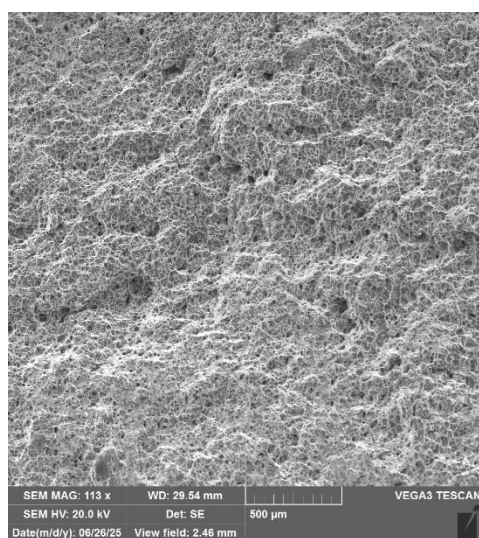
На рисунке 6 приведены фрактограммы поверхности излома образцов сварных соединений сплава 1565чМ после испытаний на растяжение.

Анализ фрактограмм поверхностей изломов образцов сварных соединений показал, что излом в обоих случаях (при сварке вдоль и поперек направления прокатки) имеет вязкий характер.

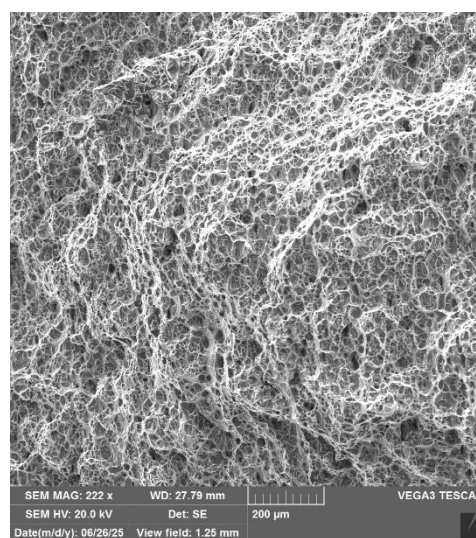
Установлено, что при осевом усилии на инструменте равном 2,1–2,3 кН в сварных швах фиксируются дефекты в виде линии стыка при выполнении сварки как вдоль, так и поперек направления прокатки. Увеличение нагрузки от 2,5 до 4,2 кН позволяет получать бездефектные образцы с повышенными механическими свойствами. Показано, что для сплава 1565чМ и 1565чН116 направление проката в процессе СТП не влияет на структуру и временное сопротивление металла зоны перемешивания (металл шва).

Таблица 5. Механические свойства сварных соединений сплава 1565чМ и 1565чН116 толщиной 5 мм, полученных при сварке вдоль и поперек направлений проката по режимам 1–6.

Зона сварного соединения	Микротвердость HV, ГПа					
	Номер режима					
	1	2	3	4	5	6
1565чМ, поперек направления проката						
Временное сопротивление σ_B , МПа	298	330	337	348	340	332
Временное сопротивление металла шва σ_B^{III} , МПа	357	385	394	403	390	388
Относительное удлинение δ , %	6	16	23	5	21	24
1565чМ, вдоль направления проката						
Временное сопротивление σ_B , МПа	325	324	327	240	330	305
Временное сопротивление металла шва σ_B^{III} , МПа	352	380	399	377	392	385
Относительное удлинение δ , %	23	4	24	24,5	22,5	25
1565чН116, поперек направления проката						
Временное сопротивление σ_B , МПа	340	315	325	320	326	328
Временное сопротивление металла шва σ_B^{III} , МПа	350	365	391	406	394	389
Относительное удлинение δ , %	23	22	22	6	20	15
1565чН116, вдоль направления проката						
Временное сопротивление σ_B , МПа	300	279	286	282	287	287
Временное сопротивление металла шва σ_B^{III} , МПа	350	365	391	406	394	389
Относительное удлинение δ , %	16	3	14	23	22	12,5



а



б

Рисунок 6. Фрактограммы изломов сварных соединений листов сплава 1565чМ, выполненных поперек (а) и вдоль (б) прокатки.

Ориентация направления сварки относительно направления проката сплава 1565ч существенно сказывается на показателях относительного удлинения и микротвердости в зоне перемешивания сварных соединений. Анализ данных показывает, что при сварке трением с перемешиванием (СТП) поперек направления проката относительное удлинение возрастает в 1,3–2 раза, а микротвердость увеличивается на 4–10% по сравнению с образцами, сваренными вдоль направления проката.

Исследования подтверждают, что процесс сварки трением с перемешиванием вызывает значительное измельчение микроструктуры в зоне перемешивания термически неупрочняемого алюминиевого сплава 1565ч. Независимо от применяемых параметров

режима, размер зерен во всех случаях не превышает 3 мкм. Вопросы термической стабильности и особенностей тонкой структуры сформированных соединений нуждаются в более глубоком исследовании.

Финансирование

Данное исследование было профинансировано в рамках гранта В.Е. Фортова Московского политехнического университета.

При исследовании использовано оборудование Центра коллективного пользования «Научные технологии в машиностроении» Московского политехнического университета.

Funding

This research was funded by a grant from V.E. Fortov of Moscow Polytechnic University.

The equipment of the Center for Collective Use "High-tech technologies in Mechanical Engineering" of the Moscow Polytechnic University was used in the research.

Список литературы

1. Дриц А.М., Овчинников В.В. Сварка алюминиевых сплавов (монография). – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Издательство "Руда и металлы", 2020. – 476 с.
2. Nandan R., DebRoy T., Bhadeshia H. Recent advances in friction-stir welding—process, weldment structure and properties // *Progress in Materials Science*. – 2008. – Vol. 53. – P. 980–1023. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.05.001.
3. Friction stir welding of aluminium alloys / P. Threadgill, A. Leonard, H. Shercliff, P. Withers // *Journal International Materials Reviews*. – 2009. – Vol. 54. – P. 49–93. – DOI: 10.1179/174328009X411136.
4. Ma Z.Y. Friction stir processing technology: a review // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – Vol. 39 (A). – P. 642–658. – DOI: 10.1007/s11661-007-9459-0.
5. Węglowski M.S. Friction stir processing – State of the art: review // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. – 2018. – Vol. 18. – P. 114–129. – DOI: 10.1016/j.acme.2017.06.002.
6. Microstructure evolution of thermo-mechanically affected zone in dissimilar AA2024/7075 joint produced by friction stir welding / C. Zhang, G. Huang, Y. Cao, Y. Zhu, X. Huang, Y. Zhou, Q. Li, Q. Zeng, Q. Liu // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 179. – P. 109515. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109515.
7. Gotawala N., Shrivastava A. Analysis of material distribution in dissimilar friction stir welded joints of Al 1050 and copper // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2020. – Vol. 57. – P. 725–736. – DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.07.043.
8. Influence of ultrasonic vibrations on the microstructure and mechanical properties of Al/Ti friction stir lap welds / M. Yu, H. Zhao, F. Xu, T. Chen, L. Zhou, X. Song, N. Ma // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2020. – Vol. 282, P. 116676. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2020.116676.
9. Influence of tool rotational speed on local microstructure, mechanical and corrosion behavior of dissimilar AA2024/7075 joints fabricated by friction stir welding / C. Zhang, Y. Cao, G. Huang, Q. Zeng, Y. Zhu, X. Huang, N. Li, Q. Liu // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2020. – Vol. 49. – P. 214–226. – DOI: 10.1016/j.jmapro.2019.11.031.
10. Microstructure of AA 2024 fixed joints formed by friction stir welding / Eliseev A.A., Kalashnikova T.A., Tarasov S.Yu., Rubtsov V.E., Fortuna S.V., Kolubaev E.A. // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – Vol. 1683. – P. 020047. – DOI: 10.1063/1.4932737.
11. Structure-property characteristics of Al-Cu joint formed by high-rotation-speed friction stir lap welding without tool penetration into lower Cu sheet / Q. Guan, H. Zhang, H. Liu, Q. Gao, M. Gong, F. Qu // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2020. – Vol. 57. – P. 363–369. – DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.07.001.
12. Process parameters optimization of friction stir welding for optimum tensile strength in Al 6061-T6 alloy butt welded joints / D. Maneiah, D. Mishra, K.P. Rao, K.B. Raju // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 27, pt. 2. – P. 904–908. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.215.
13. Effect of friction stir welding parameters on defect formation / S.Yu. Tarasov, V.E. Rubtsov, A.A. Eliseev, E.A. Kolubaev, A.V. Filippov, A.N. Ivanov // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – Vol. 1683. – P. 020230. – DOI: 10.1063/1.4932920.
14. Adhesion transfer in sliding a steel ball against an aluminum alloy / S.Yu. Tarasov, A.V. Filippov, E.A. Kolubaev, T.A. Kalashnikova // *Tribology International*. – 2017. – Vol. 115. – P. 191–198. – DOI: 10.1016/j.triboint.2017.05.039.
15. Effect of material locations on properties of friction stir welding joints of dissimilar aluminium alloys / S.K. Park, S.T. Hong, J.H. Park, K.Y. Park, Y.J. Kwon, H.J. Son // *Journal Science and Technology of Welding and Joining*. – 2010. – Vol. 15, iss. 4. – P. 331–336. – DOI: 10.1179/136217110X12714217309696.

16. Mechanical and microstructural behaviour of 2024–7075 aluminium alloy sheets joined by friction stir welding / P. Cavaliere, R. Nobile, F.W. Panella, A. Squillace // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2006. – Vol. 46, iss. 6. – P. 588–594. – DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2005.07.010.
17. Effect of tool rotational speed and pin profile on microstructure and tensile strength of dissimilar friction stir welded AA5083-H111 and AA6351-T6 aluminum alloys / R. Palanivel, P. Koshy Mathews, N. Murugan, I. Dinaharan // *Materials and Design*. – 2012. – Vol. 40. – P. 7–16. – DOI: 10.1016/j.matdes.2012.03.027.
18. Microstructural analysis of friction stir butt welded Al-Mg-Sc-Zr alloy heavy gauge sheets / T.A. Kalashnikova, A.V. Chumaevskii, K.N. Kalashnikov, S.V. Fortuna, E.A. Kolubaev, S.Yu. Tarasov // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, iss. 806. – P. 1–20. – DOI: 10.3390/met10060806.
19. Goloborodko A. et al. 2004. Friction stir welding of a commercial 7075-T6 aluminum alloy: Grain refinement, thermal stability and tensile properties. *Mater. Trans.*, 45(8): 2503–2508.
20. Kalinenko A. et al. 2020. Microstructure-strength relationship in friction-stir welded 6061-T6 aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A.*, 793: 139858.
21. Pang Q. et al. 2019. Characterization of microstructure, mechanical properties and formability for thermomechanical treatment of friction stir welded 2024-O alloys. *Mater. Sci. Eng. A.*, 765: 138303.
22. Heidarzadeh A. et al. 2020. Friction stir welding/processing of metals and alloys: A comprehensive review on microstructural evolution. *Prog. Mater. Sci.*, 117: 100752.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА AL-5%CA, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННОГО МАГНИЕМ И МАРГАНЦЕМ

Дорошенко В.В.^{1,2,*}, Соловьев И.С.^{1,2}, Кошмин А.Н.^{1,2}, Черкасов С.О.^{1,2}

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
Москва, Россия

²Московский политехнический университет
Москва, Россия

*E-mail: v.doroshenko@mail.ru

Аннотация. Исследовано влияние Mg и Mn на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость деформируемого сплава Al-5%Ca. С использованием микроструктурного анализа показано, что легирование магнием приводит к ухудшению качественных параметров эвтектики Al+Al₄Ca, а при дополнительном легировании марганцем фаза Al₁₀CaFe₂ заменяется на Al₆(Fe,Mn). В ходе двухступенчатого отжига 400 °C/1 ч + 530 °C/5 ч происходит сфероидизация эвтектики, а в сплаве с Mn дополнительно формируются микронные включения фазы Al₁₀CaMn₂. Испытания отожженных горячекатаных листов выявили ограниченное влияние магния на прочностные свойства, заключающееся в повышении только предела прочности и почти не влияя на предел текучести. Сплав с Mg и Mn демонстрирует наибольшие прочностные свойства, однако обладает относительно низкой пластичностью. Определена высокая коррозионная стойкость исследуемых сплавов, сопоставимая со сплавом Al-3%Mg.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, кальций, магний, марганец, естественные композиты, микроструктура, прокатка, механические свойства.

Введение

В различных отраслях промышленности, от авиационно-космической до транспортной и строительной, алюминиевые сплавы все активнее используются вместо сталей, чугунов и медных сплавов. Этому способствует оптимальное сочетание легкости, прочности, технологичности и разумной цены, что делает их привлекательным конструкционным материалом [1].

Одним из перспективных направлений, где в основе лежит легкость материала, представляется конструирование сплавов на основе системы алюминий-кальций [2]. Кальций является распространенным, экологически чистым щелочноземельным металлом, который вместе с алюминием образует систему эвтектического типа. При этом, его растворимость в алюминии чрезвычайно мала. Согласно многочисленным исследованиям, литейные и деформируемые сплавы на основе Al-Ca обладают тонкой эвтектической структурой и хорошим сочетанием механических свойств и технологичности.

Однако двойная эвтектика Al+Al₄Ca, которая определяет повышение свойств чистого алюминия, при одинаковой объемной доле обладает более низкими показателями твердости в сравнении с эвтектиками типа Al+(Si), Al+Al₃Ni, Al+Al₄Ce, Al+Al₄La и, как следствие, сниженными показателями прочности сплавов [3,4]. Но в то же время преимуществами алюминий-кальциевых сплавов является низкая плотность (плотность кальция 1,55 г/см³), хорошая коррозионная стойкость, относительная дешевизна кальция в сравнении с никелем, лантаном или церием.

Для повышения механических свойств сплавов на основе эвтектики Al+Al₄Ca предлагается легирование алюминиевой матрицы растворимыми в ней элементами. Среди них можно выделить магний и марганец, поскольку они являются доступными элементами и не снижают общую коррозионную стойкость. Добавка марганца, как и магния, также способствует твердорастворному упрочнению, и, согласно актуальным исследованиям [5],

даже приводит к образованию упрочняющих наноразмерных вторичных выделений, положительно влияющих на процесс рекристаллизации, замедляя его. В данном исследовании изучается влияние этих элементов на параметры структуры, фазового состава, способности к деформированию методами прокатки, механических свойств и коррозионной стойкости на сплав Al-5%Ca.

Материалы и методы

Были получены 4 модельных сплава следующего состава: Al-5%Ca, Al-5%Ca-2%Mg, Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn и Al-3%Mg (сплав сравнения). Кроме легирующих элементов, сплавы содержали небольшое количество примесей Fe (до 0,2%) и Si (до 0,1%). Плавку осуществляли в печи сопротивления в графитовых тиглях в интервале температур 750-800 °C с последующей заливкой в графитовые изложницы без подогрева, что обеспечило скорость охлаждения около 10 °C/с. При плавке использовали чистые материалы: алюминий (марка А8, 11069-2019), кальций (чистота 99,9%) и магний (Mg95, ГОСТ 804-93), а также лигатуру AlMn20 (ГОСТ 53777-2010). Из слитков с размерами 15x30x180 мм механически отрезали донную и прибыльную части, а также вырезали образцы для изучения микроструктуры.

Перед микроскопическими исследованиям образцы механически шлифовались и полировались, после чего подвергались травлению в растворе 0,5% HF в течение 2-3 с. Для анализа микроструктуры использовали оптическую (ОМ, Axio Observer D1m с программным обеспечением Tixomet, Zeiss) и электронную сканирующую (СЭМ, TESCAN VEGA 3 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments) микроскопию. Тонкую структуру наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM2100 (ПЭМ, JEOL Ltd.) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Тонкие фольги готовили методом механической полировки с последующим утонением ионной полировкой на приборе Struers при напряжении 15 В и температуре минус 40 °C в хлорно-спиртовом электролите (C₂H₅OH с 10% HClO₄).

Термическая обработка перед прокаткой включала двухступенчатый отжиг по режиму: 400 °C/1 ч + 530 °C/5 ч для растворения неравновесных фаз и сфероидизации эвтектики. Деформационная обработка (горячая прокатка) проводилась при 500 °C (суммарное обжатие составило 80%).

Перед испытаниями (механические и коррозионные) образцы отжигали при 400 °C/1 ч. Механические свойства определяли методом одноосного растяжения при комнатной температуре при скорости деформации 5 мм/мин на разрывной машине Zwick/Z 250. Для испытаний из листов вырезали образцы тип I согласно ГОСТ 1497-2023. Оценку склонности к коррозии проводили по ускоренной методике в соответствии с ГОСТ 9.021-74 в растворе I, содержащем 3-% раствор NaCl плюс 1% HCl.

Результаты исследований

Литая структура двойного сплава Al-5%Ca состоит из первичных кристаллов алюминия (Al), разделенных дисперсной эвтектикой состава (Al)+ Al₄Ca. Из-за наличия в составе сплава примеси железа, формируются также небольшое количество тройной эвтектики (Al)+Al₄Ca+Al₁₀CaFe₂ (рис. 1а). Согласно данным ЭДС-анализа, кремний полностью связан кальцием в составе фазы Al₄Ca. Легирование магнием меняет форму и размеры эвтектических кристаллов фазы Al₄Ca, которые увеличиваются в размерах, в результате чего эвтектика имеет более грубую морфологию (рис. 1б)). Последующее легирование марганцем никак не меняет форму эвтектики, но приводит к появлению большего количества светлых кристаллов, предположительно соответствующих фазе Al₆(Fe,Mn) (рис. 1в)). В легированных Mg и Mn сплавах эти элементы находятся в основном в алюминиевой матрице (Mg – 1,5 мас.%, Mn – 0,6 мас.%). Из-за неравновесных условий кристаллизации, в структуре присутствует небольшое количество фазы Al₃Mg₂, которая растворяется после термической обработки, что приводит к увеличению магния в твердом растворе до 2,2-2,3 мас.%. Термическая обработка привела к фрагментации эвтектики во всех

исследуемых сплавах с кальцием, а в сплаве Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn появились палочкообразные и компактные светлые частицы микронного размера. Опираясь на ранее полученные данные, можно предположить, что они относятся к фазе $Al_{10}CaMn_2$ [6]. Данные ПЭМ листа этого сплава подтверждают это (рис. 1г).

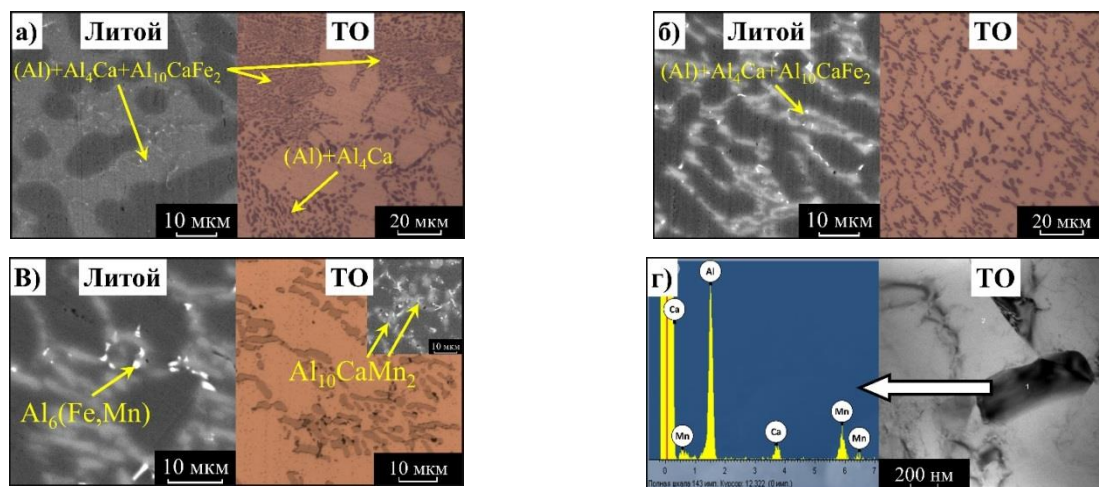


Рисунок 1. Изображения микроструктуры исследуемых сплавов в литом состоянии (Литой), после термической обработки (ТО), после горячей прокатки с отжигом: а) Al-5%Ca (СЭМ, ОМ), б) Al-5%Ca-2%Mg (СЭМ, ОМ), в) Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn (СЭМ, ОМ); г) Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn – лист (ПЭМ).

В литом состоянии базовые сплавы Al-5%Ca и Al-3%Mg имеют одинаковую твердость 50-51 HV (рис. 2), которая повышается после добавления в сплав с кальцием Mg (до 69 HV) и Mg + Mn (до 78 HV). Термическая обработка снижает твердость всех сплавов. В дальнейшем термообработанные слитки подвергали горячей прокатке при температуре 500 °С и были получены качественные листы без каких-либо поверхностных или боковых дефектов. Во всех сплавах твердость после прокатки повысилась. Наименьший эффект оказался у базового сплава с кальцием, где прирост составил 20%. В остальных сплавах деформационное упрочнение оказалось более значимым и значения твердости выросли на 35% в среднем. Результаты механических испытаний показали, что сплавы Al-5%Ca и Al-5%Ca-2%Mg имеют схожие значения предела текучести, но значительно различаются по прочности. Вероятно, более компактные размеры эвтектических интерметаллидов в сплаве без магния оказывают существенный вклад в показатель текучести сплава. С увеличением размеров кристаллов фазы Al_4Ca этот эффект снижается, но компенсируется упрочняемой магнием матрицей. При одновременном легировании Mg и Mn дополнительное упрочнение матрицы приводит к росту всех показателей прочности, однако резко ухудшает пластичность сплава.

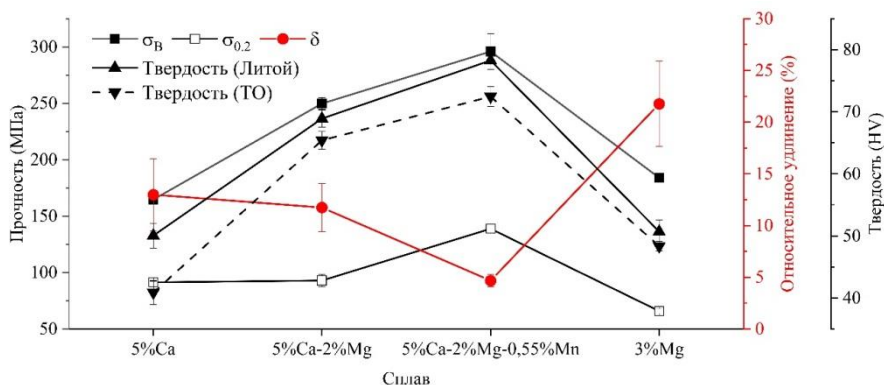


Рисунок 2. Данные твердости (слиток) и механических свойств (лист).

В результате коррозионных испытаний было выявлено, что наилучшие показатели по потере массы оказались у сплава Al-3%Mg, потерявшего в среднем 0,02% (табл. 1). Двойной сплав Al-5%Ca и сплав Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn также показали высокую стойкость, потеряв менее 0,5%. Глубина питтингов коррозии также коррелирует со значениями потери массы (рис. 3).

Таблица 1. Результаты коррозионных исследований сплавов.

Параметр	Сплав		
	Al-5%Ca	Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn	Al-3%Mg
Потеря массы, гр.	0,0016	0,0010	0,0001
Потеря массы, %	0,46	0,26	0,02
Максимальная глубина питтинга, мкм	23,5	30,6	18,3
Примечание: значения по потере массы в гр. и % даны как средние по трем образцам.			

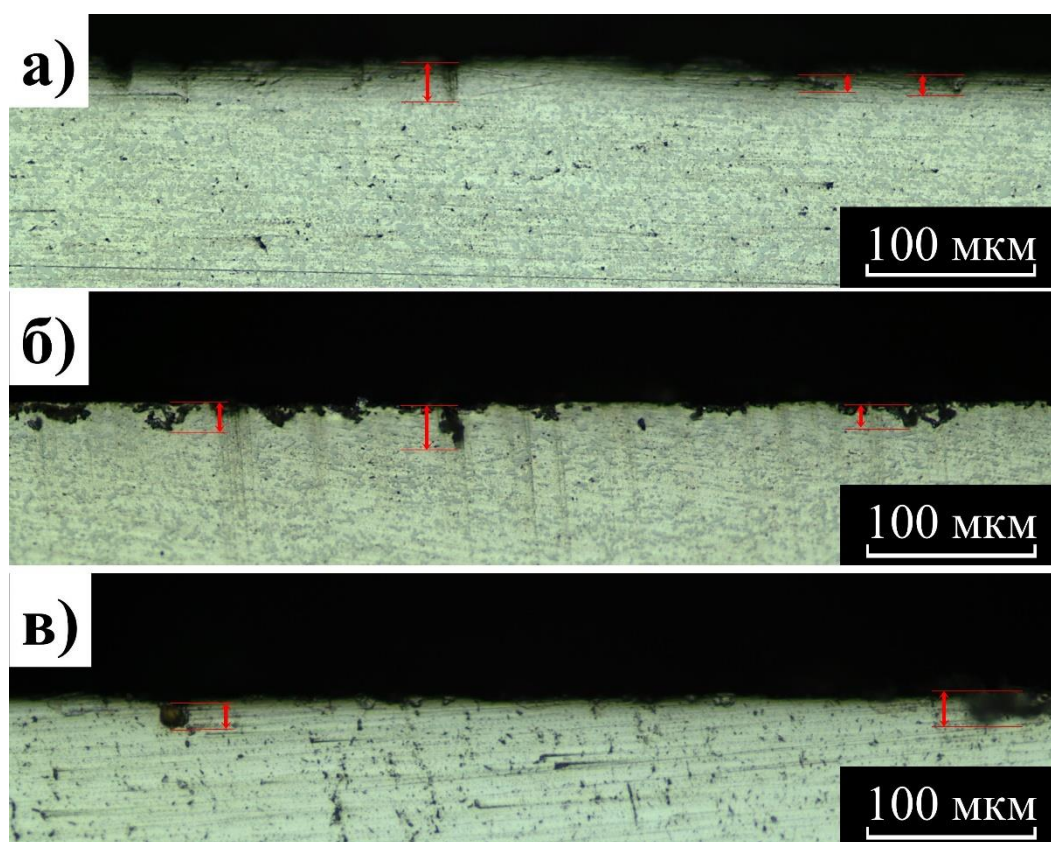


Рисунок 3. OM-изображения образцов исследуемых сплавов после коррозионных испытаний (лист после отжига 400 °C/1 ч: а) Al-5%Ca, б) Al-5%Ca-2%Mg-0,55%Mn, в) Al-3%Mg.

Заключение

Исследована эволюция микроструктуры сплава Al-5%Ca после легирования магнием и марганцем. Показано, что в литой структуре (скорость охлаждения 10 °C/c) нелегированного сплава присутствуют 2 типа эвтектик: двойная [(Al)+Al₄Ca] и тройная [(Al)+Al₄Ca+Al₁₀CaFe₂]. Тройная эвтектика является более дисперсной. Легирование магнием приводит к огрублению эвтектики, что выражается в изменении морфологии ее составляющих. При совместном легировании магнием и марганцем вместо тройной фазы Al₁₀CaFe₂ формируется фаза Al₆(Fe,Mn). При этом большая часть марганца входит в состав

твердого раствора. Термическая обработка привела к значительной фрагментации элементов структуры, а в сплаве с Mn дополнительно образовались микронные палочкообразные кристаллы, соответствующие фазе $Al_{10}CaMn_2$. Легирование магнием сплава Al-5%Ca приводит к значительному росту предела прочности. Показатели предела текучести при этом оказываются практически неизменными и оба сплава отличаются высоким уровнем пластичности (10%). Добавка Mn привела к росту прочности на 40 МПа по сравнению со сплавом Al-5%Ca-2%Mg, однако пластичность оказалась в 2 раза снижена. Коррозионные испытания показали высокую коррозионную стойкость сплавов Al-Ca-Mg-Mn в сравнении с двойным сплавом Al-3%Mg.

Финансирование

Данное исследование было профинансировано Российским научным фондом (проект № 25-79-00073, <https://rscf.ru/project/25-79-00073/>, литье, СЭМ-исследования литых//термообработанных образцов, прокатка) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № ФЗРР-2026-0005 (подготовка образцов для испытаний, испытания на растяжение, СЭМ-исследования образцов, подвергнутых испытаниям на растяжение). Часть исследований выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Научные технологии в машиностроении» Московского Политеха.

Список литературы

1. Бочкарев Е.А. Алюминий – Новая Нефть // Сб. матер XXIV Междунар. науч.-практ. конф. «СМИРНОВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2025». СПб: Издательство МБИ имени Анатолия Собчака, 2025. С. 340-348. URL: <https://www.ibispb.ru/science/conference-materials/>.
2. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016, 256 с.
3. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V. New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic // Mater. Let. 2019. Vol. 245. P. 110-113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.112/>
4. Letyagin N.V., Akopyan T.K., Sokorev A.A., Sviridova T.A., Cherkasov S.O., Mansurov Y.N. The Characterization of Coatings Formed on As-Cast Al, Al-Si, and Al-Ca Aluminum Substrates by Plasma Electrolytic Oxidation // Met. 2023. Vol. 13. Is. 9. P. 1509. DOI: 10.3390/met13091509/
5. Wang Y., Yang B., Gao M., Zhao E., Guan R. Microstructure evolution, mechanical property response and strengthening mechanism induced by compositional effects in Al-6 Mg alloys // Mater. Des. 2022. Vol. 220. 110849. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110849/
6. V Doroshenko., Aksenov A., Fortuna A., Gorlov L., Prosviryakov A., Cherkasov S., Strelalina D. Impact of Calcium Addition on Microstructural and Mechanical Properties of Al-3% Mg-0.8% Mn Alloy Under Different Treatment Paths // Met. Mater. Int. 2025. Vol. 31. P. 2363–2379 DOI: 10.1007/s12540-024-01885-5/

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Власова Д.В.¹, Плохих А.И.²

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана
(Национальный Исследовательский Университет)
Москва, Россия
E-mail: ¹vlasova-dari@bmstu.ru, ²plokhikh@bmstu.ru

Аннотация. В работе обобщены результаты исследований ударной вязкости многослойных стальных композиций, полученных технологическими циклами прокатки. Показано, что увеличение числа слоев при одновременном уменьшении их толщины радикально меняет механизм разрушения: границы раздела становятся барьерами для распространения трещины, инициируют расслоение и переводят часть энергии удара в пластическую деформацию. Также был проведен фрактографический анализ поверхностей разрушения многослойных стальных материалов, который показал различный характер разрушения.

Ключевые слова: многослойные металлические материалы, ударная вязкость, хладостойкость, вязко-хрупкий переход.

Введение

Повышение сопротивления разрушению остается одной из ключевых задач современного материаловедения. Для конструкционных сталей, работающих в условиях ударного нагружения и отрицательных температур, особенно важны не только прочностные характеристики, но и способность материала поглощать энергию до окончательного разрушения. Известно, что максимальная ударная вязкость наблюдается в материалах, где связь между слоями ослаблена: такой принцип используется в броневых панелях, бронешилетах и композитной защите.

Однако важно получить не просто составную конструкцию, а технологичный монолитный материал, в котором аналогичный механизм торможения трещины реализуется за счет строения материала. Многослойная структура позволяет сформировать систему границ раздела, более выгодных для отклонения или остановки трещины. При динамическом нагружении это приводит к перераспределению энергии: часть ее расходуется на образование новых поверхностей, локальную пластическую деформацию, внутренние шейки и расслоение.

Для большинства машиностроительных сталей ферритного класса переход от вязкого разрушения к хрупкому наступает уже происходит при незначительных отрицательных температурах. Это создает риск при эксплуатации деталей машин и механизмов в условиях холодного климата, поскольку надежность таких материалов во многом определяется их вязкостью и пластичностью. Традиционно хладостойкость повышают за счет снижения содержания вредных примесей и растворенных газов, уменьшения количества и размеров неметаллических включений, измельчения зерна, а также дополнительного легирования.

Вместе с тем опубликованные данные показывают, что температурную зависимость ударной вязкости сталей можно изменить более существенно. В частности, для низколегированной стали, подвергнутой специальной термомеханической обработке, при снижении температуры испытаний наблюдалось не уменьшение, а увеличение работы разрушения ударных образцов. Это свидетельствует об отсутствии формально выраженного порога вязко-хрупкого перехода (ВХП) и о повышении надежности материала при низких температурах [1, 2]. Такой эффект связывают с формированием ориентированной слоистой

структуры, которая увеличивает ударную вязкость в направлении, перпендикулярном плоскости проката.

Подобные результаты согласуются с ранее выполненными исследованиями. В работах [3, 4] отмечено, что при теплой или горячей деформации сплавов с ОЦК-решеткой может формироваться субструктура, способствующая возникновению трещин расслоения поперек основной трещины. Их появление повышает энергоемкость разрушения и снижает температуру ВХП. Близкое объяснение предложено в работе [5]: расслоение, возникающее при движении основной трещины, фактически уменьшает рабочую ширину образца и изменяет напряженное состояние, что затрудняет дальнейшее разрушение.

Таким образом, многослойная структура может рассматриваться как эффективный способ повышения сопротивления хрупкому разрушению. Ранее было показано, что увеличение числа слоев в стальных композиционных материалах приводит не только к росту ударной вязкости, но и к снижению порога вязко-хрупкого перехода [6, 7]. В связи с этим цель настоящей работы заключается в исследовании влияния структурного строения многослойных стальных материалов, полученных методом горячей пакетной прокатки, на температурную зависимость их ударной вязкости.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны многослойные композиции на основе сталей 08X18H10, 08X18, 40X13 и У8. После первого технологического цикла образцы состояли из 100 слоев с толщиной слоя 100 мкм; после второго цикла - около 1500 слоев с толщиной слоя около 5 мкм [8]. На композиции 08X18+08X18H10 также были исследованы образцы после третьего цикла, для которого расчетное число слоев составляло около 30 000.

Ударные испытания проводились при 20 °С, минус 70 °С и минус 196 °С. Сравнивались образцы с различной ориентацией концентратора: перпендикулярно и параллельно плоскости проката. Поскольку часть образцов с U-образным концентратором не разрушалась полностью, для сопоставления результатов использовалась приведенная работа разрушения A_{pr} ; для более жестких условий дополнительно рассматривались испытания с V-образным концентратором.

Фрактографический анализ¹ изломов ударных образцов был проведен с применением растрового сканирующего микроскопа «Vega Tescan 5130» при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты и обсуждение

На первом этапе сравнивались горячекатаные образцы с числом слоев 100. Результаты показали, что не все композиции демонстрируют преимущество перед исходными сталями [9, 10]. Исключение составляют образцы композиции 08X18+08X18H10, которые не разрушились как при поперечном, так и при продольном расположении концентраторов, значительно превысив при этом численные значения ударной вязкости сталей, входящих в состав композиции.

Фрактографический анализ изломов композиций У8+08X18H10 и 08X18+08X18H10 после испытаний при 20 °С показал сочетание мелкочечного излома с участками отрыва (рис. 1, а). Это указывает на смешанный характер разрушения: материал локально деформируется, формируя дополнительные зоны поглощения энергии.

После второго цикла, когда количество слоев увеличилось до 1500, ударная вязкость возросла наиболее заметно. При испытании в направлении, перпендикулярном плоскости проката, образцы всех композиций, кроме 40X13+08X18, не были разрушены до конца. Это связано с тем, что поверхности раздела слоев выступают барьерами для трещины (рис. 2). Возникающие расслоения останавливают ее распространение, а для продолжения

¹ Исследования проведены к.т.н., доцентом Карпухиным С.Д.

разрушения требуется зарождение микротрещин на новых поверхностях, для чего требуется дополнительная энергия.

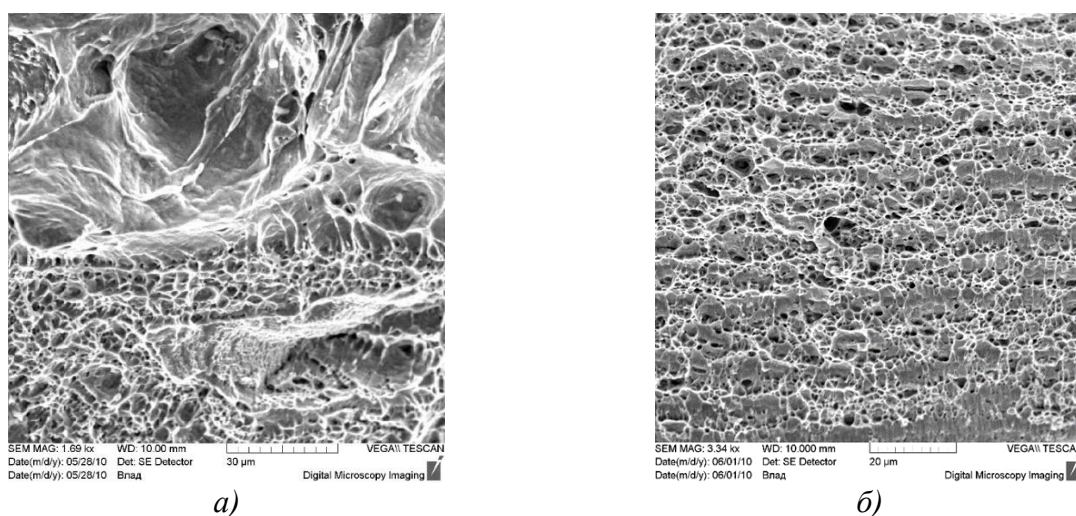


Рисунок 1. Электронное изображение изломов образцов после ударных испытаний в направлении, перпендикулярном плоскости проката, при 20 °С: а) – с количеством слоев 100, б) – с количеством слоев 1500.

Фрактограммы изломов композиции У8+08Х18Н10 после ударных испытаний при 20 °С показывают, что материал разрушается с образованием мелкоячеистого излома, причем в некоторых случаях ямки представляют собой кратероподобные полости с почти вертикальными стенками (рис. 1, б).

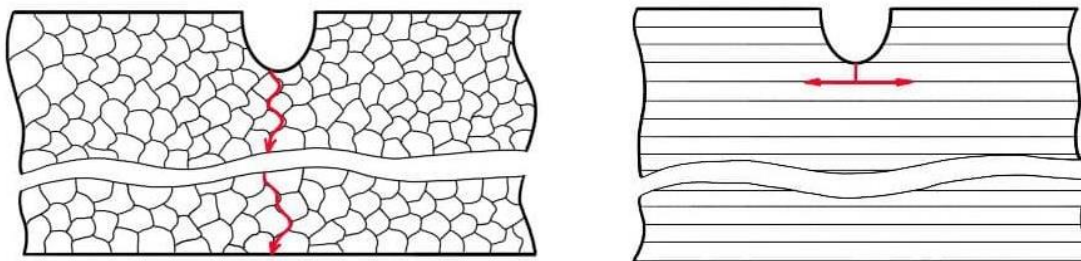


Рисунок 2. Схема движения трещины в поликристаллическом и многослойном материалах.

При понижении температуры образцы первого цикла закономерно теряли ударную вязкость. Минимальные значения A_{up} фиксировались при минус 196 °С. Для образцов второго цикла картина оказалась иной: композиции 08Х18+08Х18Н10 и У8+08Х18Н10 при испытании перпендикулярно плоскости проката не разрушались до минус 196 °С (табл.1), что позволяет говорить об отсутствии формального порога вязко-хрупкого перехода в исследованном диапазоне температур.

Поскольку часть образцов с U-образным концентратором не удалось разрушить, были проведены испытания в более жестких условиях – с V-образным концентратором. Полученные данные подтвердили сохранение общей тенденции: при уменьшении толщины слоя ударная вязкость возрастает, а образцы второго и третьего технологических циклов демонстрируют более высокую энергоёмкость разрушения (табл.2).

Таблица 1. Значения ударной вязкости исследуемых композиций при различных температурах.

Композиция	Расположение концентратора	Апр (КСУ), Дж/см ²		
		20 °С	-70 °С	-196 °С
08X18+08X18Н10	⊥	$\frac{350^*}{350^*}$	$\frac{350^*}{350^*}$	$\frac{160}{350^*}$
	//	$\frac{350^*}{83}$	$\frac{150}{79}$	$\frac{30}{70}$
У8+08X18Н10	⊥	$\frac{80}{350^*}$	$\frac{47}{350^*}$	$\frac{13}{350^*}$
	//	$\frac{57}{80}$	$\frac{43}{60}$	$\frac{25}{30}$
40X13+08X18Н10	⊥	$\frac{55}{350^*}$	$\frac{40}{350^*}$	$\frac{18}{100}$
	//	$\frac{53}{70}$	$\frac{47}{58}$	$\frac{16}{50}$
У8+08X18	⊥	$\frac{102}{350^*}$	$\frac{8}{21}$	$\frac{4}{16}$
	//	$\frac{59}{42}$	$\frac{12}{26}$	$\frac{7}{14}$
40X13+08X18	⊥	$\frac{330}{290}$	$\frac{60}{75}$	$\frac{50}{47}$
	//	$\frac{45}{60}$	$\frac{20}{25}$	$\frac{10}{17}$

Примечания: * – образец не разрушен;
в числителе – образцы первого технологического цикла (100 слоев);
в знаменателе – образцы второго технологического цикла (1500 слоев).

Таблица 2. Ударная вязкость образцов с V-образным концентратором при перпендикулярном испытании

Композиция	Число слоев	Толщина слоя, мкм	Апр, 20 °С	Апр, -196 °С	Состояние при -196 °С
08X18+08X18Н10	100	100	140	80	разрушен
08X18+08X18Н10	1500	5,0	260	180	не разрушен
08X18+08X18Н10	30 000*	0,35*	280	310	-
У8+08X18Н10	100	100	80	15	разрушен
У8+08X18Н10	1500	5,0	230	290	не разрушен
40X13+08X18Н10	100	100	45	15	разрушен
40X13+08X18Н10	1500	5,0	250	85	разрушен

Примечания: * – по расчету.

Для композиции 08X18+08X18Н10 рост Апр при комнатной температуре составил почти двукратную величину при переходе от 100 к 1500 слоям. При минус 196 °С эффект оказался еще более принципиальным: образец со 100 слоями разрушался, а образец с 1500 слоями уже не разрушался полностью. Для композиции У8+08X18Н10 изменение было особенно резким: при криогенной температуре Апр возрастала с 15 до 290 Дж/см².

Фрактограммы наглядно показывают изменение механизма разрушения с уменьшением толщины слоев (рис. 3). В стослойных образцах, испытанных при температуре минус 196 °С, наблюдается чередование хрупких участков скола и вязкого ямочного рельефа. При уменьшении толщины слоя до 5 мкм разрушение становится преимущественно вязким:

в каждом слое формируется шейка, а излом приобретает террасное строение. Это означает, что работа разрушения в этом случае затрачивается не только на формирование шейки, но и на отрыв слоев друг от друга.

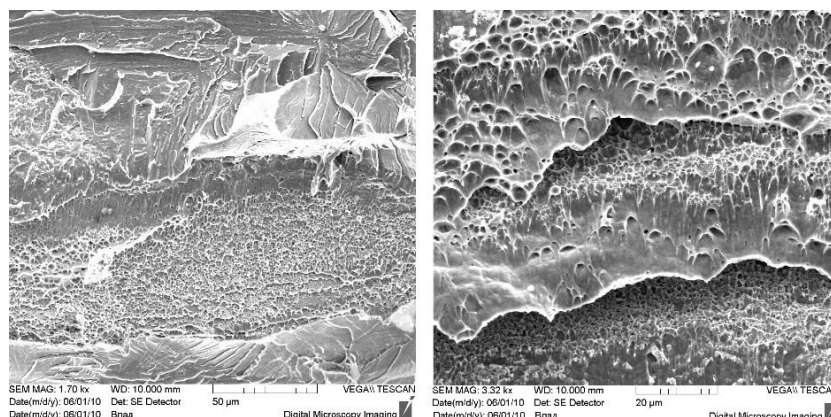


Рисунок 3. Электронное изображение излома образцов композиции 08X18+08X18H10 после испытания при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ в направлении, перпендикулярном плоскости проката с количеством слоев: а) – 100, б) – 1500

Полученные результаты формально противоречат представлению о вязко-хрупком переходе, согласно которому при понижении температуры рост предела текучести должен приводить к достижению напряжения скола и резкому хрупкому разрушению (рис. 4). В многослойном материале ситуация меняется: трещина многократно упирается в границы раздела, меняет траекторию, разветвляется и инициирует расслоение.

Кроме того, энергия удара расходуется не только на образование магистральной трещины. Значительная часть работы уходит на пластическое деформирование неразрушенной части образца. Это хорошо согласуется с видом образцов после испытаний: неразрушенные образцы имеют надрыв в зоне концентратора и затем подвергаются изгибной деформации. Следовательно, рост ударной вязкости связан не только с барьерным действием границ, но и с перераспределением работы разрушения. Учитывая рост предела текучести, в соответствии с положениями теории ВХП, можно ожидать, что температурная зависимость предела текучести многослойных материалов будет более пологой (рис. 4), что и позволяет сместить порог ВХП в область более низких температур.

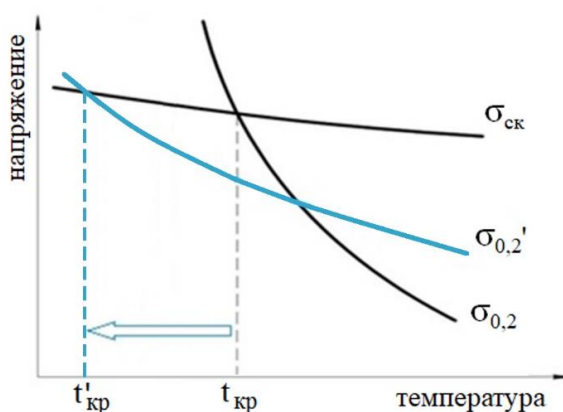


Рисунок 4. Схематическая интерпретация смещения порога вязко-хрупкого перехода

Наиболее перспективными являются композиции 08X18+08X18H10 и У8+08X18H10. Они сохраняют высокую энергоёмкость разрушения при температуре минус $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ и не демонстрируют формального порога вязко-хрупкого перехода в исследованном диапазоне.

Композиция 40X13+08X18H10 также показывает рост ударной вязкости после второго цикла, но при криогенной температуре она разрушается нормальным образом, что позволяет рассматривать это состояние как достижение порога ВХП.

Заключение

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что увеличение числа слоев при одновременном уменьшении толщины отдельного слоя существенно повышает ударную вязкость многослойных стальных материалов в направлении, перпендикулярном плоскости проката.

Одним из ключевых моментов анизотропия свойств. В направлении, параллельном плоскости проката, ударная вязкость композиций ниже, чем при перпендикулярном нагружении. Это означает, что при проектировании изделий необходимо учитывать не только состав материала, но и ориентацию листа относительно ожидаемого ударного воздействия.

Работа выполнена при поддержке АО «Альфа-Банк» «Альфа-Будущее Гранты преподавателям».

Список литературы

1. Inoue T., Yin F., Kimura Y., Tsuzaki K. // Metall. Mater. Trans. A. 2010. V. 41A. P. 341-355.
2. Kimura Y., Inoue T., Yin F., and Tsuzaki K. Inverse Temperature Dependence of Toughness in an Ultrafine Grain-Structure Steel. // Science. 2008. V. 320. P. 1057-1060.
3. Счастливец И.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. и др. Эффект повышения ударной вязкости при формировании слоистой структуры в процессе горячей прокатки ферритной стали. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 433. №1. С. 42-45.
4. Одесский П.Д., Ведяков И.И., Горпинченко В.М. Предотвращение хрупких разрушений металлических конструкций. М.: СП Интермет инжиниринг. 1998. 219 с.
5. Мирзаев Д.А., Шабуров Д.В., Яковлева И.Л. и др. Исследование причин повышения вязкости ферритной стали 08X18T1 в результате повторной горячей прокатки. // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 98. С. 90-98.
6. Kum D.W., Oyama T., Ruano O.A., and Sherby O.D. Development of Ferrous Laminated Composites with Unique Microstructures by Control of Carbon Diffusion. // Metallurgical Transactions A. 1986. V. 17A. P. 1517-1521.
7. Embury J.D., Pech N.J., Wraith A.E., Wright E.S. The fracture of mild steel laminates. // Transactions of the Metallurgical society of AIME. 1967. V. 239. P. 114-118.
8. Табатчикова Т.И., Плохих А.И., Яковлева И.Л., Клюева С.Ю. Структура и свойства многослойного материала на основе сталей, полученного методом горячей пакетной прокатки. // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. №7. С. 633-646.
9. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С. Слепцов О.И. Материалы для низких и криогенных температур: Энциклопедический справочник. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2008. 768 с.
10. Сорокин В. Г., Волосникова А. В., Вяткин С. А. и др.; Под общ. ред. В. Г. Сорокина. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение. 1989. 640 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАМИНАРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поликевич К.Б.¹, Плохих А. И., Захарова С. Д.

Московский Государственный Технический Университет им. Н. Э. Баумана
Москва, Россия
E-mail: polikevich@bmstu.ru

Аннотация. В работе исследованы трибологические свойства многослойных металлических материалов после азотирования, обладающих ламинарной структурой. Проведенные сравнительные испытания на модернизированной машине Шкода-Савина многослойных составов 08X18+У8, 08X18Н10+У8, 08X18+40X13, 08X18Н10+40X13 с толщинами ламинарных слоев 100 мкм и 5 мкм показали, что использование ламинарной структуры позволяет повысить трибологические свойства материала, что выражается в уменьшении объемного износа в сравнении с промышленно используемыми сталями 15X12Н2МВФАБ, 38X2МЮА, 15X16К5Н2МВФ, после закалки и газового азотирования.

Ключевые слова: диффузия, газовое азотирование, ламинарная структура, метод Шкода-Савина, объемный износ.

Введение

Благодаря диффузионным процессам в твёрдом теле происходит перераспределение вещества. Именно диффузия играет определяющую роль в создании новых материалов и усовершенствовании существующих технологических процессов. В этой связи актуальной задачей является разработка эффективных и производительных методов упрочнения материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Кроме того, возрастает потребность в повышении эффективности проведения химико-термических обработок, которые непосредственно влияют на износостойкость изделий и, как следствие, на их ресурс.

Целью данной работы является исследовать сравнительную износостойкость многослойных материалов с промышленно используемыми сложнлегированными сталями и выявить влияние ламинарной структуры на трибологические характеристики материала.

Материалы и методы

Предшествующие исследования показали, что использование ламинарной структуры со специально подготовленными межслойными границами обеспечивает более интенсивное протекание диффузионных процессов, что способствует увеличению глубины диффузионного слоя [1-3].

Многослойные металлические материалы с ламинарной структурой получают путем горячей пакетной вакуумной прокатки при температуре 1000 °С. Разработанный технологический процесс позволяет получать различную степень структуризации многослойного материала, а именно толщины ламинарных слоев 100 мкм, 20 мкм, 5 мкм и 1 мкм [4, 5]. Очевидно, что при увеличении степени структуризации (уменьшении толщины ламинарного слоя), увеличивается количество межслойных границ, что приводит к увеличению глубины проникновения диффузанта, так как известно, что скорость проникновения диффузанта по границам значительно превышает скорость проникновения диффузанта по объему [6].

Азотирование образцов было проведено при температуре 540 °С, время насыщения 45 ч., среде - NH₃ со степенью диссоциации аммиака 20-40 % без использования активаторов диффузии.

Было установлено, что использование ламинарных структур (на примере композиции, состоящей из попеременно чередующихся слоев сталей У8 и 08X18Н10) (рисунок 1, 2)

позволяет достичь повышения эффективности химико-термической обработки по сравнению с образцами полиэдрического строения (образец из стали 08X18H10, глубина проникновения диффузанта в котором составляет 60 мкм), что выражается в увеличении толщины диффузионного слоя по сравнению с контрольным поликристаллическим образцом.

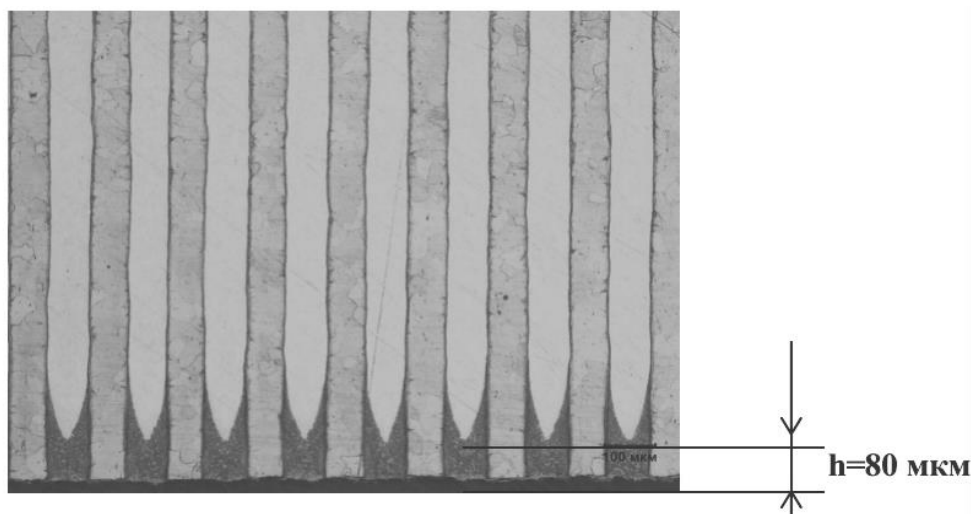


Рисунок 1. Микроструктура азотированного слоя образцов композиции 08X18H10+У8 ($\times 100$). Толщина ламинарного слоя 100 мкм.

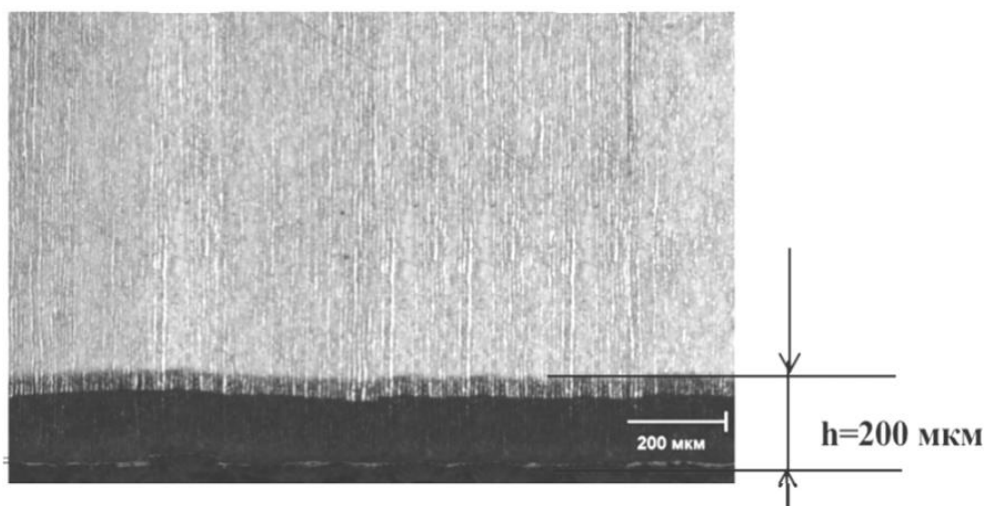


Рисунок 2. Микроструктура азотированного слоя образцов композиции 08X18H10+У8 ($\times 100$). Толщина ламинарного слоя 5 мкм.

Учитывая, что износостойкость является структурно-чувствительной величиной, актуальным является проведение трибологических испытаний для оценки влияния ламинарной структуры на параметры износостойкости.

Трибологические испытания были проведены на испытательной машине Шкода-Савина на образцах многослойных материалов с толщинами ламинарных слоев 100 мкм и 5 мкм при нагрузке 10 кг (98,07 Н) в направлении приложения нагрузки вдоль и перпендикулярно слоям. Схема испытаний представлена на рисунке 3. Классические испытания на машине Шкода-Савина представляют внедрение контртела в виде диска из сплава ВК8 в образец, после чего лунка износа, полученная в процессе испытаний, оценивается на предмет объемного износа. Однако нами для автоматизации испытаний и получения более расширенного массива данных была проведена модернизация машины Шкода-Савина, более подробно методика описана в работе [7].

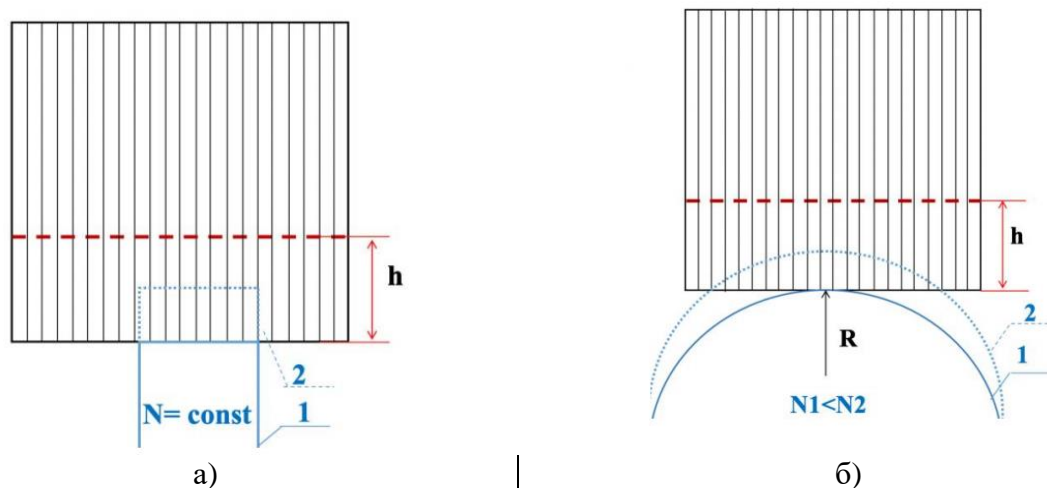


Рисунок 3. Схема контактирования контртела с многослойным образцом (N - количество слоев в зоне контакта): а) приложение нагрузки параллельно слоям, б) приложение нагрузки перпендикулярно слоям.

В качестве объектов исследования были выбраны композиции многослойных составов У8+08Х18, У8+08Х18Н10, 40Х13+08Х18 и 40Х13+08Х18Н10 с толщинами ламинарных слоев 100 мкм и 5 мкм.

Результаты исследований

Было установлено, что наилучшие показатели износостойкости многослойные материалы проявляют в направлении приложения нагрузки перпендикулярно слоям. Это связано с тем, что при приложении нагрузки в направлении вдоль расположения слоев контртело, внедряясь в образец, контактирует всегда с постоянным количеством слоев и межслойных границ, однако при контактировании в направлении перпендикулярным расположению межслойных границ контртело, заглубляясь в образец контактирует все с большим и большим количеством границ, что дает повышение износостойкости многослойного материала.

Также было установлено, что уменьшение толщины ламинарного слоя от 100 мкм до 5 мкм также приводит к уменьшению объемного износа. Механизм упрочнения также связан с увеличением доли межслойных границ в зоне контакта.

Для оценки влияния ламинарной структуры многослойных материалов на трибологические характеристики также были проведены дополнительные сравнительные испытания многослойных материалов с промышленно используемыми сложнолегированными сталями 15Х12Н2МВФАБ, 38Х2МЮА, 15Х16К5Н2МВФ, после закалки и газового азотирования. Было установлено, что все рассмотренные композиции многослойных материалов с толщиной ламинарного слоя 5 мкм обладают меньшим объемным износом, чем промышленно используемые стали, что говорит об их высоком уровне износостойкости (рисунок 4)

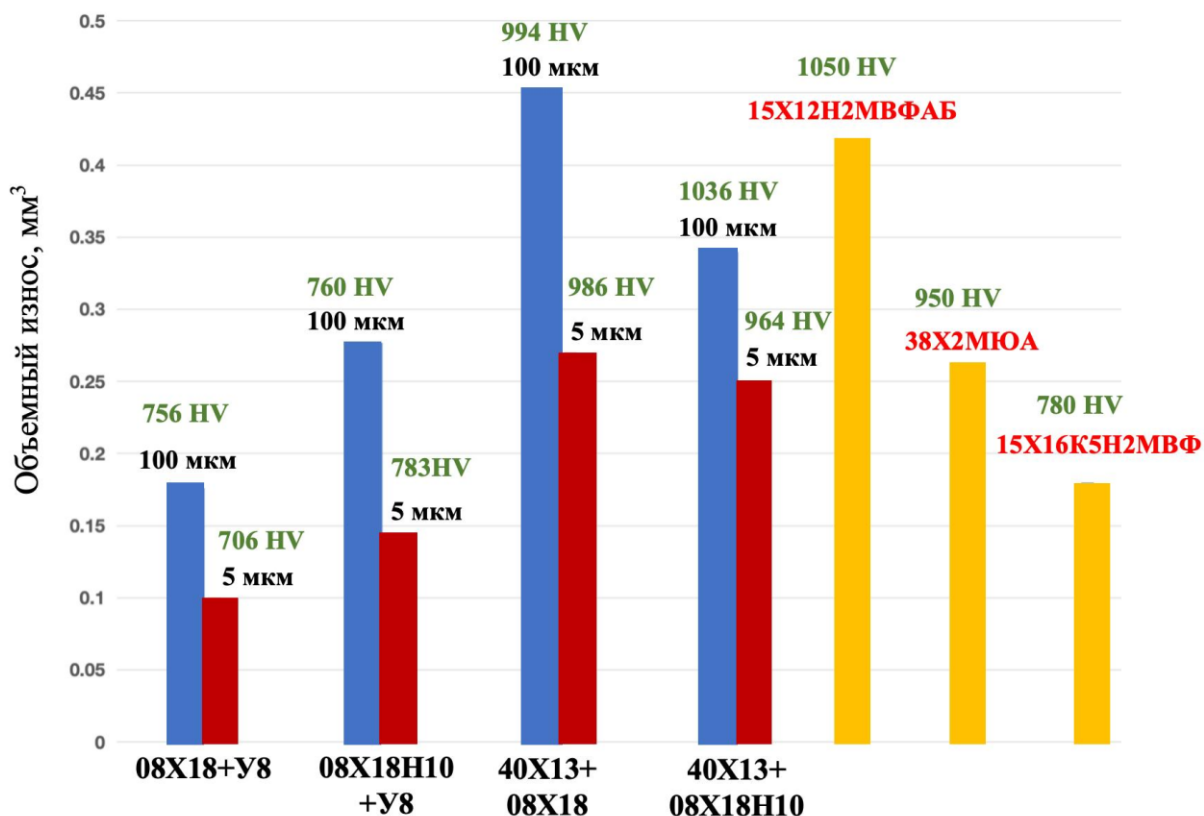


Рисунок 4. Объемный износ многослойных материалов при толщинах ламинарных слоев 100 мкм и 5 мкм и промышленно используемых сталей (нагружение многослойных материалов перпендикулярно слоям).

Таким образом, основной причиной повышения стойкости к износу многослойных материалов является наличие ламинарной структуры, что подтверждается проведенными сравнительными испытаниями со сложнoleгированными коррозионностойкими сталями. Дополнительным фактором повышения износостойкости непосредственно в данных композициях является наличие карбидной фазы Cr_{23}C_6 в слоях стали, ранее бывшей 08X18H10.

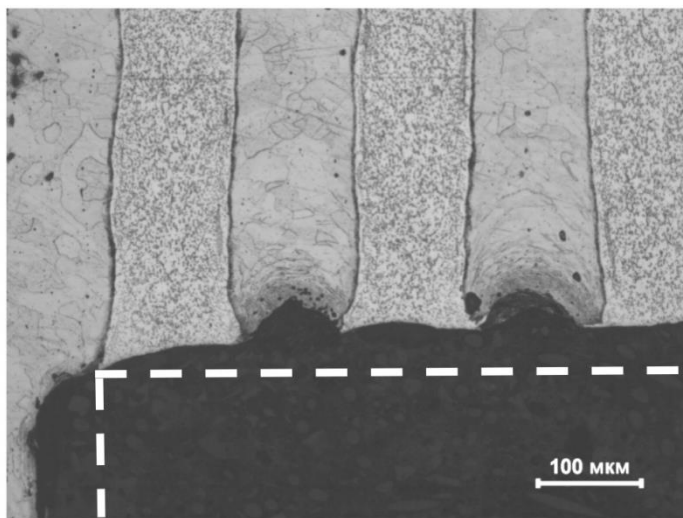


Рисунок 5. Микроструктура многослойного материала состава У8+08X18H10 в зоне контакта (пунктиром обозначен профиль контртела).

Список литературы

1. Polikevich K. B., Plokhikh A. I., Fomina L. P. Possibilities of Obtaining Diffused Layers upon Saturation of Multilayer Materials with Nitrogen and Carbon // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Т.934. № 1. P. 012054.
2. Polikevich K. B., Plokhikh A. I. Study of the process of nitriding in multilayer materials based on steel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Т. 683. № 1. P. 012054. DOI 10.1088/1757-899X/683/1/012048
3. Plokhikh A. I, Polikevich K. B. Nitriding of multilayer steel materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Т. 560. № 1. P. 012086. DOI 10.1088/1757-899X/560/1/012086
4. Колесников А. Г., Плохих А. И. Конструкционные металлические материалы с субмикро-и наноразмерной структурой //Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Приборостроение». – 2010. – №. Спецвыпуск. – С. 44-52.
5. Патент на изобретение №. 2428289 Российская Федерация, МПК В 23 К 20/22. Способ получения многослойных металлических листов со стабильной субмикро- и наноразмерной структурой: опубл. 10.09.2011. Бюл. № 25 / А.Г. Колесников [и др.]. 7 с.
6. Поликевич К.Б. Диффузия азота по границам слоев при азотировании многослойных материалов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2024. Т. 67. № 3. С. 318-324
7. Поликевич К. Б., Плохих А. И. Исследование сравнительной износостойкости многослойных стальных материалов после азотирования методом Шкода-Савина // Заготовительные производства в машиностроении. 2025. Т. 23. № 1. – С.32-39.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Nb НА СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Fe-Co

Вьюшин Е.О.

НИТУ МИСИС
Институт технологий
Москва, Россия
E-mail: m2108874@edu.misis.ru

Научный руководитель: к.т.н., доц. Базлов А.И.

Введение и выводы по обзору литературы

Развитие авиационной и электротехнической промышленности ставит новые требования перед электроприводами. Повышение рабочей частоты электродвигателя увеличивает растягивающие напряжения в материале его ротора. В то же время, поскольку компоненты электродвигателя работают в переменном магнитном поле, материал ротора должен обладать высокими магнитными свойствами. Таким образом, создается спрос на новые материалы, сочетающие в себе высокие магнитные и механические свойства. Сплавы на основе системы Fe-Co являются перспективными для таких целей, так как из-за упорядоченной структуры обладают наивысшей индукцией магнитного насыщения среди магнитомягких материалов и повышенной прочностью [1]. В то же время, упорядоченная структура сильно снижает пластичность сплава, что затрудняет обработку его давлением. Несмотря на нулевую пластичность эквиатомных сплавов Fe-Co, существует несколько перспективных легирующих элементов, повышающих их пластичность и прочность без существенного снижения магнитных свойств за счет различных, среди которых можно выделить V, Nb, Ni, Cr, В, С. Поскольку конечные свойства этих сплавов чувствительны к температуре финальной термической обработки, а в литературе отсутствует систематизация механизмов структурообразования, важно изучить влияние температуры и времени отжига на структуру и свойства сплавов [2]. В работе изучен сплав Fe-49Co-2V, легированный добавкой 0,3 масс. % Nb, изучена его структура, магнитные и механические свойства.

Результаты

На рисунке 1 представлены изображения микроструктуры сплава в литом состоянии, полученная на СЭМ и результаты МРСА области границы дендрита. Из-за фазового контраста видно, что граница дендритной ячейки обогащена ниобием, то есть наблюдается дендритная ликвация. По границам дендрита расположены частицы фазы, обогащенной ниобием. Ванадий равномерно распределен в твердом растворе на основе железа и кобальта.

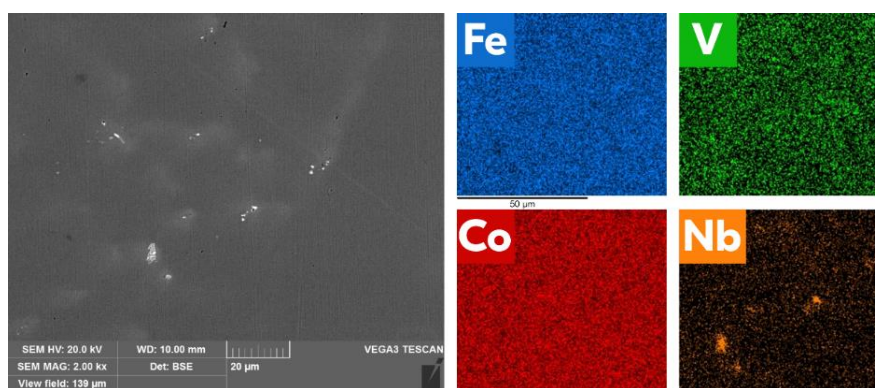


Рисунок 1. МРСА области границы дендрита сплава FeCoVNb.

На рисунке 2 представлена микроструктура сплава FeCoVNb после термических обработок. Технологической картой сплавов Hipercos 50 HS режим 720 °С, 1,5 часа рекомендован для получения оптимальных механических свойств. После такого отжига структура сплава остается нерекристаллизованной (рисунок 2а), для такой структуры характерны повышенные прочностные характеристики из-за остаточной повышенной плотности дислокаций, поэтому такая структура не является оптимальной с точки зрения магнитных свойств, что будет показано далее. Отжиг по режиму 760 °С, 4 часа рекомендован технологической картой для получения оптимальных магнитных свойств, однако, структура после сплава после термообработки остается лишь частично рекристаллизованной с размером рекристаллизованного зерна порядка 2–3 мкм (рисунок 2б). Такая структура также не соответствует максимальным магнитным свойствам из-за высокой анизотропии. Повышение температуры отжига до 800 °С ведет к полной рекристаллизации и увеличению зерна до 8 мкм. Статистически значимая разница в размере зерна после отжига при этой температуре в течение 1 и 2 часов отсутствует (рисунок 2с,д).

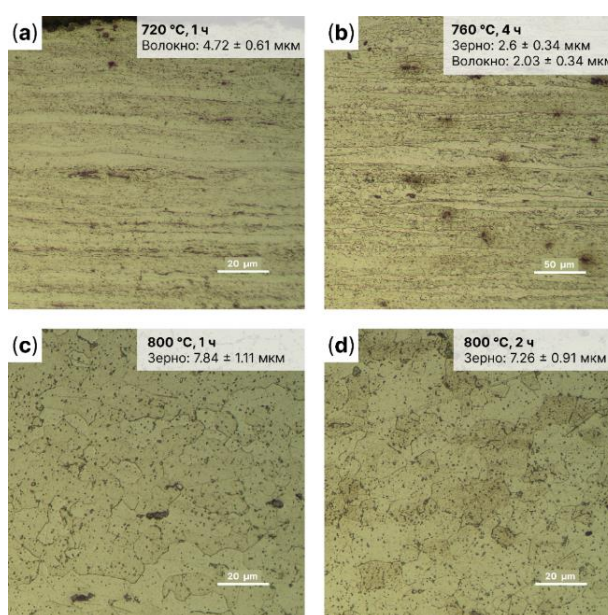


Рисунок 2. Микроструктура сплава FeCoVNb после термической обработки по режимам 720 °С, 1 ч (а), 760 °С, 4 ч (б), 800 °С, 1 ч (с), 800 °С, 2 ч (д).

Коэрцитивная сила сплава (рисунок 3) после отжига при наименьшей температуре высока и составляет 1000 А/м, из-за полностью нерекристаллизованной структуры. Сплав в таком состоянии не подходит для использования в качестве магнитомягкого материала в элементах электродвигателей. Повышение температуры отжига ведет к значительному понижению коэрцитивной силы до 300 А/м несмотря на частично нерекристаллизованную структуру после такой термической обработки. Дальнейшее повышение температуры отжига ведет к дополнительному снижению коэрцитивной силы до значения ~180 А/м. Длительность отжига при температуре 800 °С не повлияла на величину коэрцитивной силы из-за одинакового размера зерен при таком отжиге.

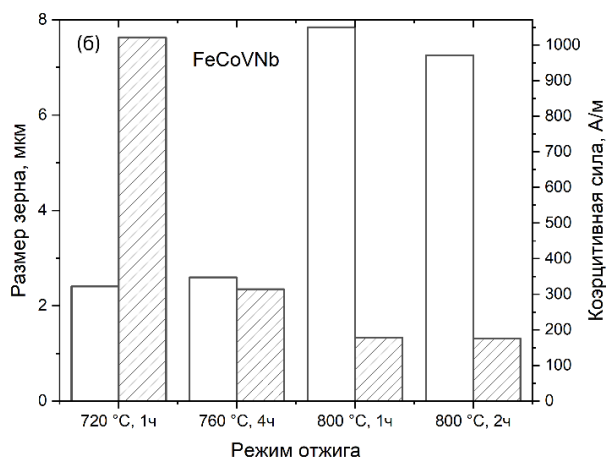


Рисунок 3. Коэрцитивная сила сплава после термической обработки.

На рисунке 4 представлены предел текучести и предел прочности сплавов, отожжённых по рекомендованным технологическими картами режимам. Для сравнения на графиках также приведены заявленные в технологических картах значения механических свойств сплава Hipercor 50HS после соответствующих режимов отжига. Получено, что вследствие оставшегося наклепа в нерекристаллизованной структуре сплава после отжига на оптимальные механические свойства (720 °C, 1 час) он обладает высоким пределом текучести (850 МПа), тогда как у Hipercor 50HS, отожженного по такому же режиму – 700 МПа. Увеличение длительности отжига может привести к увеличению степени прохождения рекристаллизации, понижению предела текучести и одновременному повышению предела прочности из-за увеличения пластичности.

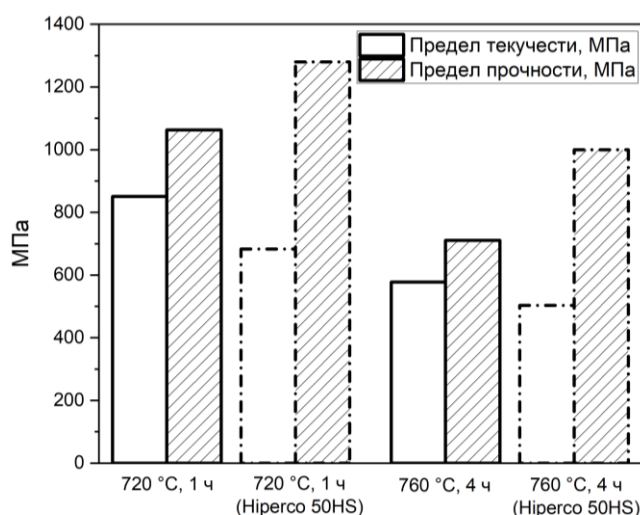


Рисунок 4. Механические свойства сплава, отожженного по рекомендуемым режимам.

Выводы

1. В работе рассмотрено влияние добавки Nb и режимов термической обработки на структуру сплава Fe-49Co-2V, степень прохождения рекристаллизации, размер зерна, величину коэрцитивной силы, потерь на гистерезис при перемагничивании, кривую намагничивания и механические свойства.

2. Увеличение температуры отжига сплава FeCoVNb с 720 с 760 °С и длительности отжига с 1 до 4 часов привело к частичному исчезновению текстуры деформации и уменьшению предела текучести с 850 до 580 МПа.

3. Повышение температуры отжига сплава FeCoVNb привело к понижению значения коэрцитивной силы. Для достижения максимальных магнитных свойств оптимальным оказался режим термообработки 800 °С, 2 часа, после которого значение коэрцитивной силы – 180 А/м, потеря в поле 1,5 Тл при частоте 800 Гц – 240 Вт/кг, индукция в поле 2 кА/м – 2 Тл. Для достижения максимальных механических свойств оптимальным режимом является отжиг при 720 °С в течение 1,5 часов, после которого сплав имеет нерекристаллизованную структуру, предел текучести 850 МПа, но высокую коэрцитивную силу 1000 А/м.

Список литературы

1. Sundar, R., & Deevi, S. (2004). Influence of alloying elements on the mechanical properties of FeCo–V alloys.
2. Muralles, M., Oh, J. T., & Chen, Z. (2024). Atomistic investigation of effect of alloying on mechanical properties and microstructural evolution of ternary FeCo-X (X = V, Nb, Mo, W).

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ДЛИННОПЕРИОДНОЙ УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Каминский В.В., Калганов Д.А.

Университет ИТМО
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vvkaminskii@itmo.ru

Введение

Магниевые сплавы с длиннопериодическими слоистыми структурами (ДПС, LPSO) рассматриваются как один из наиболее перспективных классов конструкционных материалов для авиакосмической и транспортной отраслей благодаря сочетанию низкой плотности, высокой прочности и повышенной демпфирующей способности [1]. Впервые ДПС-фазы были систематически описаны в системе Mg–Zn–Y Кавамурой с соавторами [1], которые показали, что при определённом соотношении иттрия и цинка формируются метастабильные фазы с необычной слоистой морфологией (модификации 18R и 14H). За последние два десятилетия интерес к этим материалам неуклонно растёт.

Природа упрочнения в сплавах с ДПС носит сложный характер. Упорядоченное расположение атомов в пределах фазы создаёт препятствия для движения дислокаций, а границы раздела между пластинчатыми выделениями ДПС и магниевой матрицей служат эффективными барьерами для сдвиговых процессов. При нагружении в таких материалах возникают специфические дефекты — полосы сброса [4], которые служат дополнительными каналами релаксации напряжений и существенно влияют на сопротивление разрушению.

Несмотря на значительный прогресс в статических испытаниях, поведение магневых сплавов с ДПС в условиях высокочастотного динамического нагружения остаётся малоизученным. В реальных условиях эксплуатации конструкции подвергаются вибрационным и ударным воздействиям, поэтому понимание динамических характеристик модуля упругости и внутреннего трения критически важно. Метод составного пьезоэлектрического осциллятора (СПО) на частоте 100 кГц позволяет прецизионно измерять эти параметры в широком диапазоне амплитуд деформации [2, 3].

Особого внимания заслуживает влияние термомеханической обработки. Экструзия не только устраняет литейные дефекты, но и формирует благоприятную ориентацию структурных составляющих, что может существенно изменять механические свойства [5]. Однако вопросы взаимодействия дислокаций с элементами структуры после локальной пластической деформации, особенно при высокочастотном нагружении, остаются не до конца выясненными. В частности, отсутствуют данные о влиянии ударного воздействия на диссипативные свойства сплавов с различным содержанием ДПС-фазы.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей изменения динамического модуля Юнга и внутреннего трения в магневых сплавах системы Mg–Zn–Y после ударного воздействия в зависимости от объёмной доли ДПС-фазы (0, 50 и 100%) и предварительной термомеханической обработки.

Методика

Исследованы три группы сплавов Mg–Y–Zn с объёмной долей ДПС-фазы 0%, 50% и 100% в литом состоянии и после горячей экструзии (10:1, 400°C). Локальная пластическая деформация вводилась однократным ударом груза со сферическим наконечником (энергия ~1 Дж). Микроструктура анализировалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов.

Динамический модуль Юнга E и внутреннее трение δ измерялись методом составного пьезоэлектрического осциллятора (СПО) на частоте 100 кГц при комнатной температуре в

диапазоне амплитуд деформации 10^{-7} – 10^{-2} . Дефект модуля Юнга рассчитывался как $\Delta E/E = (E_i - E(\epsilon))/E_i$. Погрешность измерений $<1\%$ [2, 3].

Результаты

Во всех исследованных образцах после ударного воздействия зафиксировано снижение модуля Юнга и рост внутреннего трения (табл. 1), что свидетельствует о генерации подвижных дислокаций.

Таблица 1. Изменение модуля Юнга и внутреннего трения после удара.

Состояние	ДПС, %	ΔE , ГПа	$\Delta\delta$, $\times 10^{-4}$
Литой	0	0,4	1,3
Литой	50	1,4	2,6
Литой	100	0,6	0,7
Экструзия	0	0,4	1,1
Экструзия	50	0,7	1,7
Экструзия	100	0,2	1,0

Наибольшее абсолютное изменение модуля упругости (до 1,4 ГПа в литом состоянии и 0,7 ГПа после экструзии) и внутреннего трения наблюдается в сплавах с 50% ДПС-фазы независимо от типа обработки. В сплавах без ДПС-фазы и со 100% ДПС эти изменения выражены слабее.

На амплитудных зависимостях дефекта модуля Юнга (рис. 1) образцы с 50% ДПС после деформации показывают максимальное смягчение: при $\epsilon = 1 \times 10^{-4}$ величина $\Delta E/E$ возрастает с 6×10^{-5} до $1,3 \times 10^{-3}$.

СЭМ-анализ выявил, что в сплаве с 50% ДПС ударное воздействие приводит к накоплению дислокаций у границ раздела пластичная матрица α -Mg / упрочняющая ДПС-фаза с формированием сильных полей внутренних напряжений. В экструдированных образцах наблюдается переориентация пластин ДПС вдоль направления экструзии и образование полос перегиба (kink bands) [4], особенно выраженных в сплаве со 100% ДПС.

Обсуждение

Максимум изменений механических свойств при 50% ДПС объясняется композитоподобным механизмом деформации [5]. Мягкая матрица α -Mg генерирует дислокации, которые упираются в непроницаемые границы с ДПС-фазой. Возникают мощные дислокационные скопления, создающие экстремально неоднородные локальные поля напряжений. При последующем высокочастотном нагружении эти дислокации совершают обратимые движения («раскачку») в глубоких потенциальных ямах, что увеличивает общую деформацию и приводит к кажущемуся снижению динамического модуля Юнга.

В сплаве без ДПС (0%) дислокации распределены равномерно, мощных барьеров нет — эффект снижения модуля меньше. В сплаве со 100% ДПС материал ведёт себя более хрупко, деформация локализована в полосах перегиба, вклад обратимого движения дислокаций ограничен.

Экструзия снижает абсолютную величину дефекта модуля (из-за высокой исходной плотности дислокаций и частичной рекристаллизации), но сохраняет качественный характер зависимости, что подтверждает фундаментальную роль межфазных границ α -Mg/ДПС в диссипации энергии.

Выводы

1. Максимальное изменение динамического модуля Юнга и внутреннего трения после ударной деформации наблюдается при содержании ДПС-фазы $\sim 50\%$ как в литых, так и в экструдированных сплавах Mg–Zn–Y.

2. Физической причиной экстремума является дислокационно-граничный механизм: накопление дислокаций у границ α -Mg/ДПС с последующим их обратимым движением в высокочастотном поле напряжений.

3. Экструзия снижает абсолютную величину эффекта, но не меняет качественной картины, указывая на фундаментальный характер выявленного механизма.

Финансирование

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-72-00073, <https://rscf.ru/project/24-72-00073/>.

Список литературы

1. Kawamura Y. et al. *Mater. Trans.*, 2001, v. 42, p. 1172.
2. Robinson W.H., Edgar A. *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, 1974, v. 21, p. 98.
3. Kaminskii V.V. et al. *Mater. Trans.*, 2025, v. 66, p. 1165.
4. Tadano Y., Zenimoto N. *Comput. Mater. Sci.*, 2026, v. 263, 114428.
5. Hagihara K. et al. *Int. J. Plast.*, 2023, v. 169, 103865.

Секция 3

Неметаллические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИЗГОТОВЛЕНИЕМ КАЧЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Палоник А.А.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студентка физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель д.т.н., профессор Дядичев В.В.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
профессор кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. Цель работы – анализ технологических процессов переработки вторичных полимерных материалов и обоснование подходов к обеспечению стабильных эксплуатационных характеристик готовых изделий. Методами исследования выступили эксперименты на пилотной экструзионно-литьевой линии, реологический и механический анализ образцов. Выявлены критические факторы деградации вторичного сырья, определены оптимальные температурно-скоростные режимы переработки. Результаты показывают, что применение целенаправленной модификации регоциклата позволяет повысить комплекс физико-механических свойств изделий на 18–24 %, снизить уровень брака до 5 % и обеспечить соответствие продукции отраслевым стандартам [4]. Сформулированы практические рекомендации по модернизации линий рециклинга для повышения экономической эффективности и экологической устойчивости производства.

Ключевые слова: вторичные полимеры, рециклинг пластик, технология экструзии, контроль качества, деградация полимеров, устойчивое производство.

Введение

Стремительный рост объёмов полимерных отходов, усугубляемый глобальными ограничениями на захоронение пластика и ужесточением экологических нормативов, делает рециклинг одним из ключевых направлений устойчивого развития промышленности [2], [10]. Переработка вторичных полимеров позволяет сократить потребление первичного сырья, снизить углеродный след производства и сформировать эффективную экономику замкнутого цикла. Однако широкое внедрение регоциклата в производство технических, упаковочных и потребительских изделий сдерживается значительной нестабильностью его физико-химических и реологических свойств [1].

В отличие от первичных гранул, вторичные полимеры характеризуются историей многократного термомеханического воздействия, наличием остаточных загрязнителей, окисленных макромолекулярных фрагментов и деградировавших добавок [1], [6]. Это приводит к непредсказуемому изменению вязкости расплава, снижению механической прочности, колебаниям усадки и, как следствие, к высокому проценту брака готовой продукции. Традиционные подходы к контролю качества, основанные на выборочных лабораторных испытаниях, не обеспечивают достаточной стабильности свойств при использовании нестабильного вторичного сырья.

Целью настоящего исследования является анализ технологических процессов переработки вторичных полимерных материалов и разработка научно обоснованных

рекомендаций по обеспечению стабильно высоких эксплуатационных характеристик готовых изделий. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Оценить влияние ключевых технологических параметров (температурный профиль, время пребывания в расплаве, скорость сдвига, степень вакуумирования) на степень деградации полимерной матрицы.

2. Определить оптимальные режимы модифицирования вторичного сырья стабилизаторами и компатибилизаторами [5].

3. Разработать практические рекомендации по совершенствованию производственных регламентов предприятий рециклинга.

Объект и предмет исследования. Объектом выступают технологические линии вторичной переработки термопластов (ПЭТ, ПЭ, ПП, ПС). Предметом исследования являются взаимосвязи между параметрами термомеханической обработки и итоговыми физико-механическими свойствами готовых изделий.

Научная новизна и практическая значимость. Научная новизна работы заключается в комплексном анализе влияния режимов экструзии на деградацию полимеров и формулировании критериев управления качеством на основе экспериментальных данных. Практическая значимость определяется возможностью прямого внедрения разработанных технологических карт и рекомендаций по модернизации оборудования на предприятиях рециклинга [9], что позволит сократить потери сырья, повысить выход годной продукции на 15–20 % и расширить номенклатуру изделий из вторичных полимеров для ответственных применений.

Материалы и методы

1. Характеристика исходного сырья

В качестве объектов исследования использованы фракции вторичных термопластов, полученные из постпотребительских и постпроизводственных отходов: полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтилен высокого и низкого давления (ПЭВД/ПЭНД), полипропилен (ПП) и полистирол (ПС) [4]. Исходное сырьё прошло многостадийную подготовку: сухую и гидромеханическую сортировку, измельчение в роторных дробилках до фракции 5–12 мм, трёхступенчатую мойку с применением щелочных растворов и ПАВ, центрифугирование и конвективную сушку при 80–100 °С до остаточной влажности не более 0,05 %.

Первичная оценка качества включала определение индекса текучести расплава (ИТР), массовой доли загрязнителей, содержания летучих веществ и влаги. Для компенсации деградационных изменений и стабилизации свойств в процессе переработки применялись пакеты технологических добавок: термостабилизаторы (фосфиты, стерически затруднённые фенолы), компатибилизаторы (малеинизированные полиолефины, сополимеры этилена с акриловой кислотой) [5], а также модификаторы ударной вязкости и нуклеирующие агенты [6]. Дозирование добавок осуществлялось гравиметрическими дозаторами с погрешностью не более $\pm 0,5$ %.

2. Описание технологической схемы

Переработка осуществлялась на двухшнековой экструзионной линии с сонаправленным вращением шнеков ($L/D = 40:1$) в конфигурации «пластификация – фильтрация – дегазация – грануляция» [3], [9]. Технологический процесс включал следующие этапы:

- дозированная подача подготовленного сырья в бункер экструдера;
- последовательная пластификация в пяти температурных зонах с контролируемым профилем нагрева;
- фильтрация расплава через сменную сетку-фильтр (ячейки 150–300 мкм) для удаления механических включений;
- вакуумная дегазация (давление 10–30 кПа) для удаления летучих продуктов деструкции и остаточной влаги [11];

- формирование гранул в водяном или воздушном контуре охлаждения.

Полученный регоциклат далее перерабатывался методом литья под давлением (для изготовления стандартных испытательных образцов) или профильной экструзии (для имитации готовых изделий). Ключевые параметры процесса (температура по зонам, давление расплава, частота вращения шнеков, производительность, температура и расход охлаждающей среды) фиксировались в системе управления для обеспечения стабильности технологических режимов.

3. Методы исследования свойств

Комплексная оценка качества материалов и изделий проводилась по аттестованным методикам:

- Реологические свойства: индекс текучести расплава (ИТР) определялся согласно ГОСТ 11645-73 (ISO 1133) при 190 °С (полиолефины) и 250 °С (ПЭТ) с нагрузкой 2,16 кг. Вязкостные характеристики расплава исследовались на капиллярном реометре при скоростях сдвига 10–1000 с⁻¹.

- Механические свойства: предел прочности и относительное удлинение при растяжении – ГОСТ 11262-80 (ISO 527) [7]; модуль упругости и прочность при изгибе – ГОСТ 4648-71 (ISO 178); ударная вязкость – ГОСТ 4647-80 (ISO 180).

- Термические свойства: температуры стеклования, плавления и степень кристалличности определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне 20–280 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Термическая стабильность оценивалась термогравиметрическим анализом (ТГА) в атмосфере азота и воздуха до 600 °С.

- Структурно-химический анализ: степень окисления и наличие карбонильных/гидроксильных групп контролировали ИК-Фурье спектроскопией (метод НПВО) [1]. Морфология изломов и дисперсность фаз анализировались растровой электронной микроскопией (РЭМ) после напыления токопроводящим слоем.

- Качество поверхности и геометрия: цвет, мутность, наличие дефектов (непроплавы, раковины, линии сварки, коробление) оценивались визуально, с помощью спектрофотометра и цифровых оптических микроскопов.

4. Методы обработки данных

Экспериментальные данные обрабатывались с применением статистических и математических методов: дисперсионный анализ (ANOVA) для оценки значимости влияния технологических факторов, множественная линейная регрессия и метод главных компонент (РСА) для выявления скрытых корреляций между параметрами процесса и свойствами изделий. Расчёт погрешностей проводился с доверительной вероятностью 95 % (t-критерий Стьюдента). Все вычисления выполнены в программных средах Python и OriginPro 2024. Оптимизация режимов переработки проводилась методом планирования эксперимента с последующим построением поверхностей отклика и определением зон устойчивого качества.

5. Экспериментальная база и условия проведения

Исследования выполнены на базе аккредитованной испытательной лаборатории полимерных материалов. Всё измерительное оборудование прошло поверку и калибровку. Испытания проводились в контролируемых условиях: температура (23±2) °С, относительная влажность (50±5) %. Образцы перед механическими и реологическими испытаниями кондиционировали не менее 40 ч в климатической камере согласно требованиям стандартов [7]. Суммарная неопределённость измерений механических свойств не превышала ±3 %, реологических – ±2 %, термических – ±1,5 °С. Для обеспечения воспроизводимости каждый эксперимент повторяли не менее пяти раз; результаты представлены как среднее арифметическое ± стандартное отклонение.

Обсуждение и результаты

1. Влияние технологических параметров на деградацию и свойства полимеров

В ходе исследования установлено, что ключевыми факторами, определяющими степень деградации вторичных термопластов, являются температура расплава, время

пребывания в зоне пластификации, интенсивность сдвиговых воздействий и эффективность дегазации [1], [3].

Для полиолефинов (ПЭ, ПП) критическим диапазоном температур экструзии является интервал 190–230 °С: превышение верхнего порога приводит к ускоренному окислению макромолекул, что подтверждается ростом карбонильного индекса (по данным ИК-спектроскопии) на 35–60 % и снижением относительного удлинения при разрыве на 20–45 % [6]. Для ПЭТ, склонного к гидролитической деструкции, определяющим фактором стала остаточная влажность: при содержании воды свыше 0,02 % наблюдалось падение характеристической вязкости на 0,15–0,25 дл/г, что коррелировало с уменьшением ударной вязкости образцов [1].

Оптимизация температурного профиля (снижение пиковых температур на 10–15 °С при одновременном увеличении длины зоны пластификации) позволила сократить термоокислительную деградацию на 28–33 % [9]. Применение вакуумной дегазации при давлении 15–20 кПа обеспечило удаление 85–92 % летучих продуктов распада, что положительно сказалось на стабильности реологических характеристик расплава [11].

2. Сравнительный анализ свойств: первичное сырьё – вторичное сырьё – оптимизированный регоциклат

Результаты механических и реологических испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов из различных типов сырья.

Показатель	Первичный ПП	Вторичный ПП (базовый режим)	Оптимизированный регоциклат	Изменение, % (оптимизация / базовый)
ИТР, г/10 мин	3,2 ± 0,2	5,8 ± 0,6	3,9 ± 0,3	↓ 33 %
Предел прочности при растяжении, МПа	32,5 ± 1,1	24,1 ± 1,8	30,2 ± 1,3	↑ 25 %
Относительное удлинение при разрыве, %	450 ± 35	180 ± 40	380 ± 30	↑ 111 %
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	4,8 ± 0,3	2,1 ± 0,4	4,1 ± 0,3	↑ 95 %
Температура плавления, °С	165,2 ± 0,5	163,8 ± 0,7	164,9 ± 0,4	↑ 1,1 °С
Содержание гелей, шт./кг	< 5	120 ± 25	18 ± 6	↓ 85 %

Примечание: данные приведены для образцов, переработанных в идентичных условиях литья под давлением

Анализ показывает, что применение оптимизированных режимов экструзии в сочетании с целенаправленным введением пакета стабилизаторов (0,3–0,5 мас. %) и компатибилизаторов (1,0–2,0 мас. %) позволяет восстановить ключевые эксплуатационные характеристики вторичного полипропилена до уровня, сопоставимого с первичным материалом [5], [6]. Особенно значимым является восстановление эластичности и ударной вязкости, что расширяет потенциальные области применения регоциклата.

3. Экономические и экологические результаты

Внедрение оптимизированных технологических режимов позволило достичь следующих показателей:

- Снижение уровня брака с 14,2 % до 4,8 %, что соответствует экономии сырья ~1,8 т на 100 т переработанного материала;
- Увеличение производительности линии на 12–15 % за счёт сокращения времени переналадки и минимизации простоев, связанных с корректировкой качества;

- Сокращение энергопотребления на 8–10 % благодаря оптимизации температурных профилей и использованию рекуперации тепла от систем охлаждения;
- Уменьшение углеродного следа продукции на 22–28 % (расчёт по методике ISO 14067) за счёт замещения первичного полимера и снижения энергозатрат [8].

Экономический расчёт показал, что срок окупаемости модернизации линии составляет 14–18 месяцев при годовой производительности 2000 т регоциклата.

4. Ограничения исследования и пути их устранения

Несмотря на полученные положительные результаты, исследование имеет ряд ограничений:

1. Влияние сложных загрязнителей: остатки пищевых продуктов, красители, многослойные композиты могут снижать эффективность переработки. Решение: развитие методов предобработки сырья (флотация, сепарация по плотности) [4].

2. Необходимость контроля оборудования: экструзионное оборудование требует регулярного обслуживания при работе с абразивными наполнителями. Решение: внедрение плано-предупредительных ремонтов и использование износостойких материалов для шнеков и цилиндров [9].

3. Масштабирование результатов: данные, полученные на пилотной линии (производительность 50–100 кг/ч), требуют верификации на промышленных установках (500–2000 кг/ч). Решение: проведение промышленных испытаний и адаптация режимов с учётом гидродинамических эффектов крупного масштаба.

4. Ограниченная номенклатура полимеров: исследование охватывало преимущественно ПП, ПЭ и ПЭТ. Перспектива: расширение базы данных для ПС, АБС, ПВХ и биоразлагаемых полимеров [2].

Выводы

1. Установлено, что интенсивность термоокислительной и механохимической деградации вторичных термопластов определяется температурным профилем экструзии, временем пребывания в расплаве, скоростью сдвига и эффективностью вакуумной дегазации [1], [11]. Оптимизация указанных параметров (снижение пиковых температур на 10–15 °С, давление дегазации 15–20 кПа) позволяет уменьшить степень деструкции полимерной матрицы на 28–33 %.

2. Целенаправленное введение пакетов термостабилизаторов (0,3–0,5 мас. %) и компатибилизаторов (1,0–2,0 мас. %) в сочетании с корректировкой режимов переработки обеспечивает восстановление ключевых эксплуатационных характеристик регоциклата до уровня, сопоставимого с первичным сырьём [5], [6]: ударная вязкость увеличивается на 95 %, предел прочности при растяжении – на 25 %, содержание гелей снижается на 85 %.

3. Практическое применение оптимизированных технологий подтверждает экономическую целесообразность и экологическую эффективность рециклинга: срок окупаемости модернизации составляет 14–18 месяцев, экономия сырья достигает 1,8 т на 100 т переработки, углеродный след продукции снижается на 22–28 % [8], [10].

4. Разработанные технологические регламенты и рекомендации могут быть непосредственно внедрены на предприятиях переработки полимерных отходов для расширения номенклатуры изделий, в том числе для ответственных и технически нагруженных применений [4], [9].

Перспективными направлениями дальнейших исследований являются масштабирование решений на промышленные объёмы (500–2000 кг/ч), а также разработка единых отраслевых стандартов верификации качества вторичных полимерных материалов [10].

Список литературы

1. Auras, R., et al. Mechanical recycling of polyethylene terephthalate: A review of degradation mechanisms and stabilization strategies // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – Vol. 185. – P. 109487.

2. Vollmer, I., et al. Beyond mechanical recycling: Giving plastics a new life // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – P. 15402–15423.
3. Колесов, С. В. Технология переработки полимерных материалов: учебное пособие. – М.: Химия, 2019. – 480 с.
4. ГОСТ Р 58748-2019. Пластмассы. Вторичные полимерные материалы. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2020. – 18 с.
5. Garrido-López, A., et al. Compatibilization of recycled polyolefin blends: Mechanisms and processing optimization // *Polymer Engineering & Science*. – 2023. – Vol. 63, No. 4. – P. 890–905.
6. La Mantia, F. P., Morreale, M. Green composites from post-consumer plastics: Rheology, morphology and mechanical properties // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Vol. 138, No. 15. – P. 50122.
7. ГОСТ Р ИСО 527-1-2017. Пластмассы. Определение свойств при растяжении. Часть 1. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2018. – 24 с.
8. Zhao, Y., et al. Life cycle assessment of recycled polypropylene versus virgin resin in packaging applications // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 385. – P. 135721.
9. Осипов, В. Г., Сидоренко, А. В. Современные экструзионные технологии в переработке вторичных полимеров. – СПб.: Политех-Пресс, 2021. – 312 с.
10. World Economic Forum. Scaling Plastic Recycling: A Roadmap to Circularity. – Geneva: WEF, 2023. – 64 p.
11. Bockhorn, H., et al. Volatiles removal and degassing efficiency in recycled polymer processing // *Polymer Testing*. – 2022. – Vol. 108. – P. 107512.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кожичкин В.М.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель к.э.н. Менюк С.Г.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
доцент кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В статье рассматриваются методы термического анализа, применяемые для исследования полимерных смесей: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и термомеханический анализ (ТМА). Проанализированы ключевые характеристики смеси на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности: температура плавления, теплоёмкость, термическая стабильность и механические свойства в зависимости от температуры. Особое внимание уделено интерпретации термических кривых и оценке совместимости компонентов смеси.

Ключевые слова: полимерная смесь, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, полипропилен, полиэтилен высокой плотности, совместимость полимеров, температура плавления, термическая стабильность.

Введение

Полимерные смеси являются одним из наиболее экономически эффективных способов получения материалов с улучшенным комплексом свойств. Смешение двух и более полимеров позволяет сочетать достоинства каждого компонента и нивелировать их недостатки без необходимости синтеза принципиально новых соединений [1]. Среди промышленно значимых смесей особый интерес представляют системы на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), широко применяемые в упаковочной отрасли, автомобильной промышленности и производстве труб.

Ключевым инструментом изучения термических и структурных характеристик полимеров и их смесей служат методы термического анализа. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет определить температуры фазовых переходов и степень кристалличности, термогравиметрический анализ (ТГА) – оценить термическую стабильность и кинетику деструкции, а термомеханический анализ (ТМА) – установить зависимость деформационных свойств от температуры [3, 4].

Целью данной работы является комплексное исследование бинарной смеси ПП/ПЭВП (70/30 мас.%) с использованием методов ДСК, ТГА и ТМА, а также сравнительный анализ полученных данных с характеристиками исходных компонентов.

Материалы и методы

В основе термических методов анализа лежит наблюдение за свойствами образца в зависимости от времени в процессе изменения температуры образца в контролируемой атмосфере. Изменение температуры может быть достигнуто нагреванием или охлаждением с заданной скоростью либо комбинацией различных режимов. Для изучения исходной смеси будем использовать два его основных метода: дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ).

В зависимости от поставленных задач различают качественный и количественный анализы. Качественный анализ основан на регистрации температур термических

превращений образца и целью его является идентификация исследуемого вещества. Для решения количественных задач используются отдельные элементы интегральной и дифференциальной температурных кривых: длину горизонтального участка на интегральной температурной кривой, высоту и площадь пика на дифференциальной кривой (площадь пика - площадь, заключенная между пиком и базовой линией). Целью количественного анализа является определение содержания термоактивного компонента в образце, установление характеристик изучаемого процесса - теплового эффекта реакции, энергии активации, порядка реакции.

Исследование закономерностей разложения полимерной поликомпонентной смеси проводили методом неизотермического анализа на дериватографе в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. до 250°C .

Объектом исследования являлась смесь полипропилена и смесь, состоящая из 42% производственного вторичного полимера, 14% первичного полимера, 38% вторичного полимера бытового происхождения и 6% наполнителя. Влажность смеси – 0,8%. Все компоненты предварительно измельчались до размера частиц 1,6...6,3 мм. В качестве эталона использовали Al_2O_3 , прокаленный до 1500°C . Были выбраны следующие режимы снятия дериватограмм: чувствительность гальванометра *DTA* - 1/2; чувствительность гальванометра *DTG* - 1/5; чувствительность гальванометра *TG* - 100 мг.

Обсуждение и результаты

Анализ данных ДСК показал наличие двух отдельных пиков плавления на термограмме смеси ПП/ПЭВП: при $163,4^{\circ}\text{C}$ (плавление ПП) и $128,7^{\circ}\text{C}$ (плавление ПЭВП). Сохранение индивидуальных температур плавления свидетельствует о несовместимости компонентов в кристаллической фазе и формировании гетерогенной структуры — что является типичным для данной полимерной пары [2]. Степень кристалличности смеси составила 42,3%, что близко к аддитивному значению, рассчитанному с учётом долевого вклада компонентов (44,1%), и указывает на отсутствие существенного взаимодействия между кристаллическими фазами.

Результаты ТГА демонстрируют улучшенную термическую стабильность смеси по сравнению с чистым ПП. Температура для смеси составила 278°C против 251°C для ПП, что объясняется более высокой термостабильностью ПЭВП. Значение T_{max} для смеси (462°C) занимает промежуточное положение между T_{max} для ПП (452°C) и ПЭВП (481°C), что также соответствует аддитивной модели поведения. Двухступенчатый характер кривой ТГА с перегибом при $\sim 430^{\circ}\text{C}$ отражает различную термостойкость компонентов [6].

Термомеханический анализ показал, что смесь ПП/ПЭВП демонстрирует более раннее начало деформации (при $\sim 85^{\circ}\text{C}$) по сравнению с чистым ПП ($\sim 98^{\circ}\text{C}$). Это связано с присутствием фазы ПЭВП, которая начинает терять жёсткость при более низкой температуре. Вместе с тем значение теплостойкости по Вика для смеси (91°C) остаётся приемлемым для большинства технических применений.

Метод динамической термогравиметрии заключается в измерении потери массы вещества при изменении температуры и позволяет проследить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. В термогравиметрии регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени в соответствии с рисунком 1, кривая *TG*.

Одновременно с интегральной кривой изменения массы (*TG*) регистрируется производная изменения массы по времени в функции температуры или времени (*DTG*) в соответствии с рисунком 1. Кривая *DTG* является первой производной кривой изменения массы.

Дериватограмма имеет характеристические температуры, определяемые пиком эндотермического эффекта, сопровождающиеся испарением влаги. Из анализа кривых *DTA* и *DTG* были найдены следующие точки: начало процесса дегидратации смеси (точка *A*) происходит при температуре 42°C и заканчивается (точка *C*) при температуре 153°C . Максимальная скорость процесса дегидратации достигается при температуре 81°C (точка *B*).

Температура полимерной смеси в соответствующих точках определяется проецированием на кривую *TA*, а затем на ось ординат.

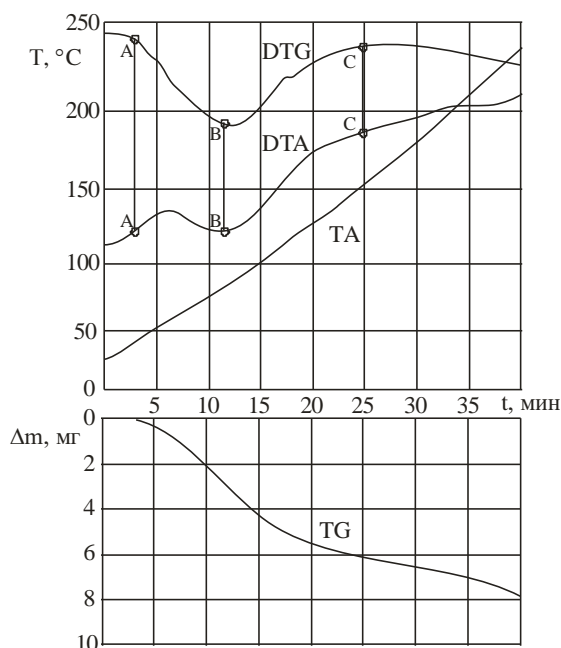


Рисунок 1. Дериватограмма полимерной поликомпонентной смеси

DTA - дифференциальная термическая кривая; *TG* - интегральная кривая изменения массы; *DTG* - дифференциальная кривая изменения массы; *TA* - интегральная термическая кривая.

Для получения данных о механизме влагоудаления по кривой *TG* рассчитывали степень превращения α и строили зависимость $-\lg \alpha$ от величины $10^3/T$ в соответствии с рисунком 2. Для этого через каждые 5°C определяли потерю массы образца, которую относили к величине изменения массы образца в конце процесса разложения и рассчитывали степень превращения α . Общая потеря массы составляет 0,5 % при нагревании смеси до 170°C.

Зависимость $-\lg \alpha$ от величины $10^3/T$ в соответствии с рисунком 2 выполнена для интервала 40...220°C, так как именно в этом температурном интервале наиболее интенсивно происходят процессы дегидратации, при дальнейшем увеличении температуры происходят только процессы термического разложения.

На рисунке 2 видны четыре линейных участка, что свидетельствует о ступенчатом выделении продуктов реакции. В частности, до температуры 110°C происходит нагрев и удаление свободной и осмотически связанной влаги. В интервале температур 110-210°C происходит удаление поли- и моноабсорбционной связанной влаги. От 220°C наблюдается удаление химически связанной влаги и происходит интенсивное терморазложение компонентов смеси.

Таким образом, анализ полученных данных позволил выявить температурные зоны, которые соответствуют испарению влаги с различной энергией, и последующему термическому разложению смеси производственного вторичного полимера, бытового вторичного полимера, первичного полимера и наполнителя, полипропилена, а также установить максимальную температуру нагрева полимерной смеси, которая составляет 220°C.

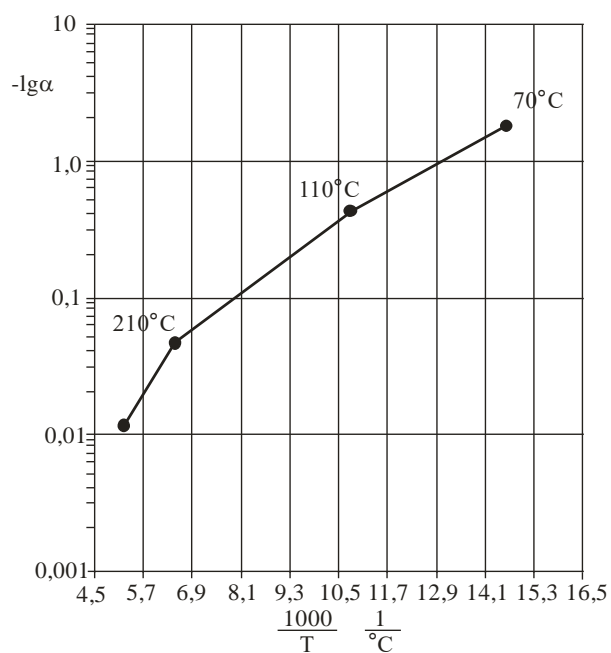


Рисунок 2. Зависимость $-\lg \alpha$ от величины $10^3/T$

Сравнение с литературными данными [5-8] подтверждает воспроизводимость полученных результатов и соответствие их общим закономерностям поведения полиолефиновых смесей.

Выводы

1. В ходе работы выполнено комплексное исследование бинарной полимерной смеси ПП/ПЭВП (70/30 мас.%) методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и термомеханического анализа. Установлено, что компоненты смеси не смешиваются в кристаллической фазе и образуют гетерогенную структуру с сохранением индивидуальных температур плавления.

2. Ключевыми результатами исследования являются: повышение температуры начала термоокислительной деструкции на 27 °С по сравнению с чистым ПП; аддитивный характер изменения степени кристалличности; двухступенчатый профиль деструкции по данным ТГА, соответствующий вкладу каждого компонента.

3. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения смеси ПП/ПЭВП в составе 70/30 мас.% для изготовления изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах переработки и умеренных механических нагрузках. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение влияния компатибилизаторов на морфологию и термические свойства смеси, а также на расширение диапазона составов.

Список литературы

1. Полимерные смеси: в 2 т. / Под ред. Д. Пола, К. Ньюмена; пер. с англ. — Л.: Химия, 1981. — Т. 1. — 551 с.
2. Структура и свойства полипропилена и его смесей с полиэтиленом / В.И. Сергеев, Р.А. Штарке // Высокомолекулярные соединения. — 2019. — Т. 61, № 4. — С. 287–299.
3. Термический анализ полимеров. Практическое применение / Б. Вундерлих; пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 528 с.
4. Методы исследования и анализа полимерных материалов / В.В. Коршак, А.Л. Русанов. — М.: Наука, 2020. — 320 с.
5. Thermal and mechanical properties of PP/HDPE blends / M. García, J. González // Polymer Engineering & Science. — 2021. — Vol. 61, No. 8. — P. 2145–2153.
6. ГОСТ 33 пластмассы — Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Ч. 1: Общепринципы (ГОСТРИСО 11357-1-2015). — М.: Стандартинформ, 2016.

7. Crystallization and melting behavior of binary blends of isotactic polypropylene and high-density polyethylene / P. Sarazin, B.D. Favis // *Biomacromolecules*. — 2019. — Vol. 4, No. 6. — P. 1669–1679.
8. Применение термогравиметрии для оценки термостабильности полиолефинов / О.А. Волков // *Пластические массы*. — 2022. — № 3–4. — С. 51–56.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОГИПСА

Меденников О.А., Яхонова Д.В., Земченко Г.Н., Егорова М.А., Шабельская Н.П.

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

Аннотация. Исследование посвящено поиску способа переработки фосфогипса в люминесцентный материал на основе сульфида кальция. При этом введение катиона легирующей добавки осуществляли через сорбцию из растворов. Результаты работы показывают возможность утилизации отработанных углеродных сорбентов, отхода химической промышленности в инновационные продукты.

Ключевые слова: фосфогипс, переработка промышленного отхода, неорганический люминесцентный материал, сульфид кальция, сульфат кальция.

Введение

Тяжелые металлы, такие как свинец, создают повышенную опасность для окружающей среды. Не грамотная утилизация приводит к попаданию свинца в воду и почву, ставя под угрозу здоровье человека и экосистемы [1]. Наличие ионов свинца (Pb^{2+}) в промышленных сточных водах является основным фактором загрязнения грунтовых вод [2], что делает их эффективное удаление актуальной задачей [3]. В настоящее время широко используемой в очистке сточных вод [4] является технология емкостной деионизации, известная своей энергоэффективностью, экологичностью и использованием возобновляемых материалов. Углеродные материалы рассматривают как наиболее коммерчески перспективные, так как они способны адсорбировать ионы тяжелых металлов за счет образования двойного электрического слоя на границе раздела твердой и жидкой фаз. В процессе сорбции ионы тяжелых металлов обычно адсорбируются во внутреннем слое Гельмгольца за счет кратковременных взаимодействий (т.е. координационного эффекта). Таким образом, емкостные свойства углеродных материалов имеют первостепенное значение для адсорбции ионов тяжелых металлов.

С другой стороны, вовлечение в процессы вторичной переработки твердых отходов химической промышленности, таких как фосфогипс, является актуальной задачей современности. В работе [5] была показана возможность получения ультрафиолетовых пигментов при переработке фосфогипса. Были получены пигменты с желтым свечением под действием ультрафиолетового облучения. В этой связи актуальным является исследование, направленное на расширение возможности переработки фосфогипса с получением составов различного цвета свечения в ультрафиолете. Соединения, содержащие катионы свинца [6] и марганца [7] являются достаточно распространенными в технологии люминесцентных материалов.

Целью работы являлась изучение возможности использования процесса сорбции катионов марганца (II) и свинца (II) для дозированного введения легирующей добавки в матрицу сульфида кальция для получения из фосфогипса ультрафиолетовых пигментов.

Материалы и методики исследования

Для получения матрицы сульфидного люминофора использовали процесс термического восстановления фосфогипса в присутствии углеродсодержащего вещества. Для приготовления модельных сточных вод использовали соли металлов: сульфат марганца (II) 7-водный, нитрат свинца (II). Были приготовлены водные растворы солей с концентрацией 5 г/л (в пересчете на катион двухвалентного металла). Эксперимент по сорбции проводили с применением двух видов углей: кокосовый активированный уголь (фракция 0,6-2,4 мм)

(КАУ), антрацит марки АС (фракция 6-13 мм) (А). Уголь выдерживали в растворе соответствующего катиона металла в течение не менее 48 часов с целью достижения максимальной сорбции углем катионов металлов. Далее твердую фазу отделяли, высушивали при комнатной температуре, смешивали с фосфогипсом, измельчали в ступке до пудрообразного состояния. Описание состава образцов приведено в табл. 1. Масса фосфогипса во всех случаях составляла 17,2 г.

Таблица 1. Состав образцов.

№ образца	Масса, г				
	КАУ + Mn ²⁺	КАУ + Pb ²⁺	А + Mn ²⁺	А + Pb ²⁺	АУК
1	3,5	-	-	-	-
2	-	3,5	-	-	-
3	-	-	1,75	1,75	-
4	1,75	1,75	-	-	-
5	0,88	0,88	-	-	1,75

Полученную смесь помещали в тигель, изолировали от доступа свободного воздуха, засыпая древесным углем, и термообработывали в течение 60 мин при температуре 1100 °С. Далее образцы остывали вместе с печью, затем проводили оценку их способности к люминесценции.

Спектры люминесценции регистрировали при помощи прибора Спектрофлуориметр СМ 2203.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных материалов. Они представлены набором пиков, характеризующих фазы безводного сульфата кальция и сульфида кальция.

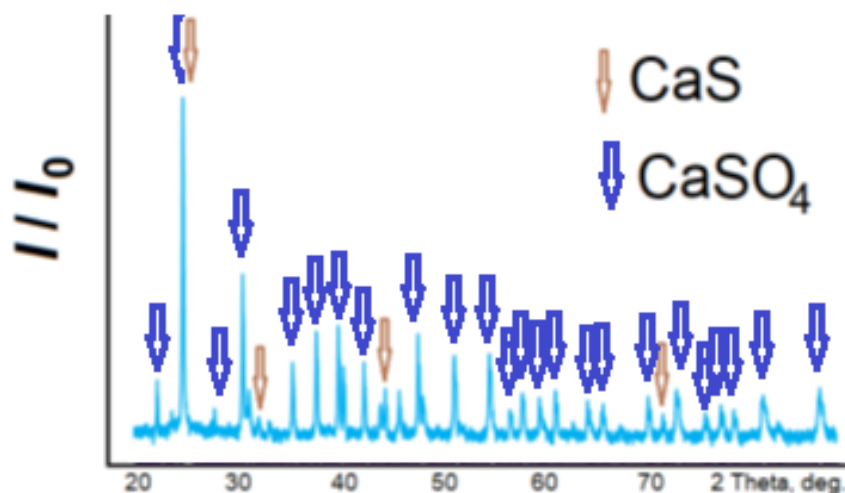


Рисунок 1. Рентгенограмма образца фосфогипса, термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1000 °С.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности свечения от количества и вида используемого сорбента.



Рисунок 2. Зависимость интенсивности свечения от количества и вида используемого сорбента (номера образцов по табл. 1).

Полученные данные позволяют сделать ряд важных выводов:

1. Возможно использовать процесс сорбции катионов металлов из водных растворов углеродсодержащим сорбентом для последующего введения в матрицу люминофора легирующей добавки.
2. Введение легирующей добавки одновременно с углерод содержащим восстановителем позволяет получать люминофоры с желто-оранжевым свечением в процессе термической обработки фосфогипса.
3. Использование кокосового активированного угля в качестве сорбента приводит к получению образцов с более выраженным свечением, чем применение угля марки антрацит.
4. Наиболее яркое свечение демонстрируют образцы, полученные при введении одинаковых масс восстановителя (кокосового активированного угля), насыщенного катионами марганца (II) и свинца (II).
5. Введение дополнительно восстановителя (кокосовый активированный уголь) снижает интенсивность свечения.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания, проект FENN-2024-0006 «Разработка технологии неорганических ультрафиолетовых красителей».

Благодарность

Автор выражает благодарность сотруднику центра коллективного пользования ЮРГПУ (НПИ) к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов.

Список литературы

1. Tian C., Zheng N., Liu B., Vereš J., Omran M., Tang J., Zhang F., Chen G. Pyrolytic reduction roasting of used ternary lithium-ion battery cathode powder using coconut shell powder for selective recovery of lithium // Fuel. 2025. V. 386. N 134327.
2. Alkhadra M.A., Su X., Suss M.E., Tian H., Guyes E.N., Shocron A.N., Conforti K.M., de Souza J.P., Kim N., Tedesco M., Khoiruddin K., Wenten I.G., Santiago J.G., Hatton T.A., Bazant M.Z. Electrochemical methods for water purification, ion separations, and energy conversion // Chemical Reviews. 2022. V. 122. pp 13547-13635.
3. Cao S., Li Y., Tang Y., Sun Y., Li W., Guo X., Yang F., Zhang G., Zhou H., Liu Z., Li Q., Shakouri M., Pang H. Space-confined metal ion strategy for carbon materials derived from cobalt benzimidazole frameworks with high desalination performance in simulated seawater // Advanced Materials. 2023. V. 35. N. 2301011.
4. Li Y., Liu H., Peng W., Li Y., Zhang F., Fan X. Plasma-enhanced vanadium-based hybrid capacitive deionization for high selective removal of Pb^{2+} // Desalination. 2023. V. 561. N 116657.
5. Egorova M.A., Monastyrsky D.I., Medennikov O.A., Shabelskaya N.P., Khliyan Z.D., Ulyanova V.A., Sulima S.I., Sulima E.V. Study of the Process of Calcium Sulfide-Based Luminoform Formation from Phosphogypsum // Molecules. 2024. V. 29. Is. 22. Article number 5486. 20 p.

6. Zhang X.-Y., Yin Z., Huang R., Yu Y.-N., Cheng Y., Cao L.-H., Ma Y.-M. Polymeric lead(II) phosphor featuring cubane [Pb4] and [Pb8] units: Organic vs inorganic binding competition, colour regulation and white luminescence // *Inorganic Chemistry Communications*. 2021. V. 129. N 108632.
7. Hu C., Luo L., Guo R., Ma Z., Liu Y. A novel Y³⁺ modified La₃Li₅Sb₂O₁₂:Mn⁴⁺ far-red-emitting garnet phosphor for plant cultivation // *Journal of Luminescence*. 2025. V. 282. N 121244.

РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»-ВИАМ В ОБЛАСТИ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Евдокимов А.А., Смирнов Д.Н., Герасимов Д.М., Венедиктова М.А.,

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» – ВИАМ
Москва, Россия

E-mail: lab28@viam.ru

Аннотация. Статья посвящена описанию разработок НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ в области герметизирующих материалов, используемых в авиационной технике. Рассмотрены полисульфидные, силиконовые и фторсиликоновые типы герметизирующих материалов. Представлена информация по серийно выпускаемым маркам герметиков, а также недавно разработанным и планируемым к разработке в ближайшем будущем.

Ключевые слова: герметизирующий материал, полисульфидный герметик, силиконовый герметик, фторсиликоновый герметик

Введение

Основная потребность в герметиках и сам термин «герметик» возникли в 50-е годы, в том числе и в связи с введением в конструкцию воздушного лайнера топливных баков. В изданной в 1963 году энциклопедии авиационных материалов герметиками были названы такие материалы, которые применяются для обеспечения непроницаемости металлических конструкций, а позднее и конструкций из полимерных композиционных материалов, но (в отличие от других средств герметизации) используются не в виде готовых деталей или изделий, а, благодаря жидкотекучей консистенции, распределяются путем технологических операций в зонах швов, обеспечивая их герметичность в условиях перепада давлений, переменных температур и нагрузок, после вулканизации переходя в резиноподобное состояние, как правило, при комнатной температуре.

Основными областями применения герметиков являются герметизация кабин, остекления, приборных и топливных отсеков. Герметики используются также для защиты радиоэлектронных схем и блоков, монтажа штепсельных разъемов, герметизации кабелей и других приборов от попадания влаги и механических воздействий.

По своей текучести герметики могут быть классифицированы на: вязкие замазки (высыхающие и невысыхающие) и низковязкие составы, изготовленные из полимеров с наименьшей вязкостью и содержащие небольшое количество растворителя (рис.1). Каждый из приведенных видов герметиков обладает уникальными особенностями, обеспечивающими им широкое применение в современных конструкциях летательных аппаратов.

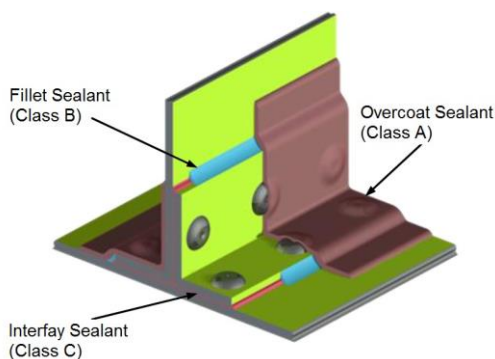


Рисунок 1. Классификация герметиков: класс А – для нанесения кистью, класс В - для нанесения экструзионным пистолетом, шпателем или валиком, предназначенный для жгутовой (поверхностной) герметизации, класс С- для нанесения экструзионным пистолетом, шпателем или валиком предназначенный для внутришовной герметизации.

Еще одной отличительной особенностью герметиков является то, что для обеспечения непроницаемости соединения, элементы которого при работе претерпевают взаимные перемещения, герметик должен обладать высокой адгезией к материалам конструкции и эластичностью. Способность герметика сохранять адгезию, эластичность, прочность и другие свойства при работе в различных условиях определяется химической природой основного полимера, входящего в его состав [1].

Материалы и методы исследования

Основными типами олигомеров, используемых для разработки герметиков, используемых в авиации являются:

- полисульфидные олигомеры или тиоколы, обладающие топливо- маслостойкостью которые могут быть использованы при температурах до 130 °С длительно и до 150 °С кратковременно.

- кремнийорганические эластомеры с температурой эксплуатации от минус 120 до плюс 400 °С, стойкие к действию озона, света, других факторов старения, обладающие гидрофобными и диэлектрическими свойствами.

- фторсилоксановые эластомеры, сочетающие в себе стойкость к воздействию топлив и масел и возможность эксплуатации при повышенных температурах до 300 °С.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Среди используемых герметизирующих материалов широкое использование получили полисульфидные герметики марок У-30М, У-30МЭС-5, У-30МЭС-5М, У-30МЭС-5НТ, ВИТЭФ-1НТ, ВИТЭФ-1Бм, ВТК-1-29, УТ-32НТ, ВЭР-1, ВИТЭФ-2НТ, ВИПС-1 и другие, представляющие собой самовулканизирующиеся пасты, переходящие из пастообразного состояния в резиноподобное без нагревания, не давая при этом усадки. Некоторые марки герметиков были разработаны ещё в 60-е годы XX века и успешно применяются по настоящее время. Они отверждаются при комнатной температуре, и достигают полной вулканизации через 2-7 дней.

Отличительной особенностью герметиков марок У-30МЭС-5 и У-30МЭС-5М является самостоятельная адгезия к различным металлическим и неметаллическим материалам, которая сохраняется при воздействии эксплуатационных факторов.

Для обеспечения повышенных механических и адгезионных свойств в том числе к ПКМ, разработан герметик ВЭР-1 пастообразной консистенции полная вулканизация которого достигается за 48 часов без нагрева. При этом жизнеспособность герметика ВЭР-1 составляет от 1 до 2 часов, что позволяет использовать данный материал в качестве ремонтного герметика в полевых условиях.

При герметизации остекления кабин и фонарей самолетов, а также при герметизации различных элементов конструкции вертолетов, а также для герметизации радиоэлектронной аппаратуры применяется герметики типа ВИТЭФ, а также УТ-32НТ.

Для дополнительной антикоррозионной защиты были разработаны герметик ВГМ-17 и невысыхающий компаунд ВГМ-19 применение которых в изделиях авиационной техники позволяет повысить противокоррозионную защищенность самолета, увеличить межремонтный интервал и снизить трудозатраты при проведении сервисных работ. Герметики могут использоваться для внутришовной и жгутовой герметизации при установке фитингов пассажирских, сервисных и грузовых дверей.

Начиная с 2016 года полисульфидные герметики марок У-30МЭС-5НТ и ВИТЭФ-1НТ, производятся упакованными в одноразовые полимерные картриджи для ручного или пневматического выжимного пистолета. Такая форма выпуска герметиков позволяет на равных конкурировать с импортными аналогами в части технологичности нанесения. Кроме того герметик марки У-30МЭС-5НТ выпускается в трех модификациях с жизнеспособностью от 2 до 12 часов. Для автоматического смешения герметиков упакованных в картриджи

разработана специальная перемешивающая машина, применение которой позволяет добиться высокого качества приготовленного герметика.

Дальнейшие разработки составов герметиков на основе тиокола будут посвящены созданию композиций, обладающих пониженной адгезией для выполнения работ по герметизации ревизионных люков. Это позволит сократить время технологического цикла изготовления и обслуживания изделия, а так же снизить трудоемкость ремонта.

Разработка силиконовых герметиков велась в ВИАМ с 1957 г. под руководством Н.Б. Барановской. Первым кремнийорганическим эластомером был синтезирован диметилполисилоксан и в начале 1960-х г. был осуществлен его промышленный выпуск на КЗСК им. С.М.Кирова. На основе метода вулканизации диметилполисилоксана путем каталитической поликонденсации полиорганосилоксандиолов с полифункциональными силанами был разработан ряд термостойких герметиков типа ВИКСИНТ, которые являются герметиками общего назначения (обозначение аббревиатуры: ВИ – ВИАМ; КСИ – композиции силиконовые, НТ – не требующие термообработки) [2].

Среди герметизирующих материалов на кремнийорганической основе, используемых в авиации следует отметить марки герметиков и компаундов: ВИКСИНТ У-20-99, ВИКСИНТ У-20-92, ВИКСИНТ У-2-28 (внутришовный), ВГО-1 (однокомпонентный), ВПГ-300М (пенoгерметик) и теплопроводный компаунд ВИКСИНТ КТМ.

Среди последних разработок следует отметить неотверждаемый кремнийорганический компаунд ВГМ-20 предназначенный для электроизоляции электрических разъемов и соединителей, токоведущих участков электрооборудования от неблагоприятного воздействия окружающей среды. Применение компаунда обусловлено тем, что загерметизированные отверждаемыми герметиками соединители, становятся неразборными, и при необходимости ремонта, должны быть полностью заменены, что предполагает пайку всех его контактов, приводящая к увеличению продолжительности ремонта. Применение неотверждаемого кремнийорганического компаунда ВГМ-20 позволяет существенно повысить ремонтпригодность электрических разъемов и соединителей, уменьшить время ремонта и, в целом, продлить срок службы изделий.

Дальнейшие разработки составов герметизирующих материалов на кремнийорганической основе будут вестись по нескольким направлениям. Первое из которых - разработка однокомпонентного кремнийорганического герметика для поверхностной герметизации элементов остекления и радиоэлектронных приборов для создания бесцветного состава, обладающего собственной адгезией к различным материалам. Это позволит своевременно выявлять дефекты герметизируемой поверхности, повысить эстетические характеристики при монтаже интерьеров и обеспечить качественный монтаж элементов конструкций. Второе направление - разработка быстровулканизуемого заливочного пенoгерметика пониженной плотности, способствующего облегчению веса конструкций авиационной техники и повышению тепло-, звукозащитных характеристик, а также вибропоглощающих свойств.

Начиная с 1980-х г.г. в НИИСК им. С.В. Лебедева были начаты работы по синтезу бензо- маслостойких силиконовых эластомеров в результате чего были созданы каучуки СКТФТ-100 (высокомолекулярный) и НФС-100 (низкомолекулярный), а также низкомолекулярный сополимер марки СКТН-Ж-33, содержащие в своем составе атомы фтора до 33 мол. %. Благодаря большому содержанию фтора в эластомере, достигается снижение набухания в растворителях. С использованием разработанных каучуков были начаты работы по созданию фторсилоксановых герметиков типа ВГФ (ВИАМ герметик фторсилоксановый), обладающие стойкостью к воздействию топлива и другим неполярным жидкостям, сочетающимися с повышенной теплостойкостью.

Были разработаны фторсилоксановые герметики марок ВГФ-1, ВГФ-4-10 и ВГФ-7-10, предназначенные для поверхностной герметизации узлов авиационной техники. Данные герметизирующие материалы обладают повышенной стойкостью к действию горюче-

смазочных материалов, жизнеспособностью от получаса до 8 часов в зависимости от концентрации катализатора и временем полной вулканизации 3 суток [3].

Использование фторсилоксановые эластомеры получили и при разработке герметизирующих материалов, предназначенных для создания вспомогательного материала, используемого при автоклавном и термовакуумном методах формования конструкций из ПКМ - герметизирующего жгутового материала марки ВГМ-18 [4]. Данный материал успешно опробован при изготовлении ПКМ температура формования которого достигает 250 °С, используемые для изготовления конструктивных элементов перспективных двигателей ПД-8, ПД-14 и двигателя большой тяги на базе унифицированного газогенератора ПД-35, а также перспективных вертолетных двигателей ПДВ, ВК-1600, двигателя ВК-2500 и др.

Обобщение и заключение

В НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ начиная с 1957 г. проведена большая работа по созданию герметизирующих материалов. Разработанные герметики на основе полисульфидных олигомеров, кремнийорганических и фторсилоксановых эластомеров нашли широкое применение в изделиях авиационной техники и используются для герметизации топливных отсеков, остекления кабин и фонарей, а также иных конструкций. Широкое применение герметиков специального назначения в современных изделиях обусловлено высоким уровнем свойств в том числе: топливостойкостью, широким диапазоном температур эксплуатации, влаго- и паронепроницаемостью.

Список литературы

1. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огнетеплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 437-451.
2. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Ибрагимова А.И. Получение термостойких и адгезионных композиционных материалов на основе кремнийорганических оксиранов // Сборник трудов. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии. Дзержинск. 2013 г.
3. Кравченко И.Н., Мясников А.В., Клименко А.А. и др. Обоснование выбора герметиков для изоляции неподвижных фланцевых соединений // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 8. С. 7-12.
4. Д.М. Герасимов, А.А. Евдокимов, Я.А. Вахрушева и др. Исследование влияния вулканизирующих агентов на работоспособность герметизирующего жгутового материала для автоклавного формования ПКМ при повышенных температурах // Авиационные материалы и технологии. 2025. №3. С. 74-82. DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-3-74-82.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ЛИГНИНА И СОЗДАНИЕ ИХ ОСНОВЕ НОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ОТВЕЧАЮЩИХ СОВРЕМЕННОМУ УРОВНЮ ТРЕБОВАНИЙ

Свинороев Ю.А.¹, Рябичев В.Д.¹, Дядичев В.В.², Менюк С.Г.²

¹ФГБОУ ВО «Луганский государственный университет имени Владимира Даля»

²ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского»

Анотация. В результате обработки получали связующие материалы с высокими прочностными (до 3,0 МПа, в абсолютном выражении) показателями и стабильными свойствами.

Оценивая и обобщая имеющиеся научные результаты, можно сказать, что в технологическом плане разработаны теоретические основы методологии поиска оптимальных составов многокомпонентных стержневых смесей с ЛСТ, рассматриваемых как связующие системы с применением к ним общих принципов комплексного физико-химического анализа.

Определены возможные способы и технологические приёмы для разработки новых комплексных связующих материалов с управляемой скоростью теплового отверждения, обеспечивающих снижение температуры сушки стержней и заданные прочностные характеристики.

Установлены научные критерии для поиска эффективных модификаторов ЛСТ. Таковыми могут быть как индивидуальные неорганические вещества, так и органические материалы, а также кубовые остатки органического синтеза. Они применяются целенаправленно для разработки специализированных товарных продуктов – модифицированных лигносульфонатов.

Выявлены технологические зависимости физико-механических и технологических свойств смесей и стержневых систем с ЛСТ от соотношения компонентов связующего комплекса, температуры и времени отверждения, а также от вида наполнителя. Предложены методы модифицирования ЛСТ и упрочнения литейных стержней на их основе.

Выводы. Приведенное позволяет говорить о технологической возможности разработки связующих материалов на основе ЛСТ способных заменять и реально успешно конкурировать с широко применяющимися сейчас синтетическими смолами и масляными связующими материалами. Приведенная аргументация позволяет утверждать, что лигносульфонатные материалы можно рассматривать как типовой пример технологии ресурсосбережения и рационального использования вторичного сырья производимого из возобновляемого источника.

Ключевые слова: отливка, литейные связующие, связующая способность, технический лигнин, технические лигносульфонаты, модификаторы, современный уровень требований.

Введение

Практика работы промышленных предприятий литейного производства показывает, что технические решения, базирующиеся на концепции ресурсосбережения, позволят получать более дешёвые, экологически чистые, а значит и конкурентно способные конечные продукты. Коснемся области использования связующих материалов. На промышленных предприятиях, где они применяются как компонент технологии, а это: литейное производство, металлургия, производство древесно-стружечных и древесно-волоконистых

плит, фанеры, в строительной индустрии и автопроме - целесообразен переход на связующие производимые из растительного сырья. Отсутствие реальных шагов в этом направлении приводит к возникновению целого спектра негативных проблем: удорожание конечной продукции, за счет повышения её себестоимости (неуклонный рост цен на нефть и природный газ); снижение, по этой причине её конкурентоспособности; ухудшение экологической ситуации в местах расположения подобных производств; снижение производственной безопасности; увеличение всевозможных профессиональных заболеваний связанных с применением дорогостоящих и экологически опасных связующих материалов на основе разнообразных синтетических смол и масляных связующих [1,4,5].

Целью проводимых исследований является комплексное изучение возможностей создания на основе продуктов переработки растительного сырья – лигниносодержащих материалов (технических лигносульфонатов), новых связующих материалов. Такой подход, в случае его реализации, позволит достичь рационального использования ресурсного потенциала растительного сырья, а также эффективно решать экологические задачи производства и обеспечения безопасности и охраны труда на рабочих местах.

Материалы и результаты исследования.

Для определения путей преодоления указанной проблемы необходимо рассмотреть ресурсный потенциал продуктов переработки растительного сырья и его реальную, техническую и технологическую способность заменить традиционно используемые связующие материалы, при условии сохранения требуемого уровня качества выпускаемой продукции.

Рассмотрим потенциал возможного ресурсного обеспечения для реализации концепции создания новых эффективных связующих материалов на основе продуктов переработки растительного сырья.

В странах СНГ, крупнейшим производственным комплексом по переработке растительного сырья являются деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность. Анализ технологии переработки древесины, как наиболее значимого, по масштабам производства, представителя крупнотоннажной переработки растительного сырья, имеющего сложившиеся традиции производства, носящего масштабный характер, показывает, что примерно 90 – 95% приходится на технологию переработки древесины на целлюлозу по сульфитному способу варки. Продуктом такой технологии есть целлюлоза, перерабатываемая затем в бумагу; отходом – сульфитный щелок. Примерно 30% от объема перерабатываемой древесины приходится на этот отход. Он, в свою очередь, сбрасывается в реки. Следствием такого состояния является тотальное загрязнение водного бассейна, рек и озер в районах расположения подобного производства (целлюлозно-бумажные комбинаты). Примером может служить нашумевшая в своё время «проблема Байкала» [1,3].

Более детальный анализ показывает что отход, сбрасываемый в реки и их загрязняющий – сульфитный щелок – может быть ценным продуктом для разработки и создания на его основе принципиально новых связующих материалов с наперед заданными свойствами в замен дорогостоящим и потенциально экологически опасным синтетическим смолам и масляным связующим материалам которые сейчас традиционно используются в качестве литейных связующих.

Объемы генерирования сульфитного щелока по странам СНГ в абсолютном выражении составляют примерно 3 млн. тонн в год. Объемы рационального использования, в качестве связующего материала, всего 250 - 300 тыс. тонн, т.е. примерно 8 – 10% от объема, что ярко иллюстрирует противоречие между огромными потенциальными ресурсными возможностями и малой практической востребованностью этого материала как техногенного сырья для разработки эффективных связующих, как альтернативу синтетических смол на фенольной основе [1].

Сказанное свидетельствует о высоком ресурсном потенциале указанного лигносульфонатного материала, как сырья для производства высокоэффективных связующих материалов.

В этой связи целесообразно рассмотреть техническую и технологическую составляющие, способные перевести этот класс лигниносодержащих веществ в такие кондиционные состояния которые бы могли обеспечивать получение качественных связующих материалов и таким образом постепенно вытеснять дорогостоящие и экологически опасные синтетические смолы и масляные материалы.

Проанализируем, более детально, совокупность возможных технологических инструментов и методов создания эффективных связующих композиций на основе ЛСТ. Рассматривая их как материал, обладающий неограниченным ресурсом, а их применение как способ решения экологических проблем, за счет исключения из цикла производства связующих приводящих к образованию вредных выбросов на этапах технологического процесса.

Это предполагает выяснение и разрешение проблемных моментов представленных в таблице 1.

Таблица 1. Анализ проблемных моментов связанных с решением проблемы повышения связующей способности связующих на основе технического лигнина.

№	Проблемный момент	Направление решения
1	Низкая связующая способность	Понимание причин обуславливающих низкие прочностные свойства лигносульфонатных связующих
2	Эффективные модификаторы	Поиск и выявление механизмов воздействия отдельных веществ на связующую способность лигносульфонатных материалов
3	Стабильность свойств	Выявление и изучение факторов влияющих на связующую способность лигносульфонатных материалов
4	Экология	Анализ выбросов на этапах технологического процесса, определение степени их опасности
5	Инструменты	Поиск доступных, но эффективных инструментов преодоления выявленных недостатков и причин сдерживания их более широкого распространения
6	Лучшие решения для конкретных технологических задач	Оптимизацией технологических режимов обработки для создания новых связующих композиций на основе ЛСТ
7	Технические решения	Разработка рецептуры эффективных связующих материалов на основе ЛСТ для различных условий применения
8	Адаптация к производственным условиям	адаптацией разработанных составов связующих материалов на основе ЛСТ и их интеграция в существующие технологические цепочки
9	Аспекты применения	Учет и отработка различных аспектов применения предлагаемых технических решений

Рассмотрим технологический аспект затронутой проблемы. Основным сдерживающим фактором рассматриваемого класса материалов является то, что ЛСТ имеют низкую связующую способность и обладают не стабильными свойствами. В последнее время наметились пути решения этих проблем, прежде всего, за счет модифицирования ЛСТ, то есть введения в их состав специальных добавок, устраняющих в той или иной мере указанные недостатки [2,3,6].

Для преодоления указанных недостатков, прежде всего низкой связующей способности лигносульфонатных связующих, была предложена гипотеза о возможности введения в их состав специальных веществ комплексного действия: структурирующих, упорядочивающих связующую композицию в жидком состоянии и обеспечивающих формирование трехмерного сетчатого полимера в процессе структурообразования. При этом, для создания центров инициирования, интенсификации процессов структурообразования предложено проводить обработку связующей композиции на дезинтеграторе [1,2].

С материаловедческих позиций, такой обработкой обеспечиваются процессы приводящие к формированию структуры с трехмерной полимерной матрицей и поперечными сшивками, а именно такие полимерные конструкции соответствуют максимальным прочностным характеристикам.

Комплекс проведенных экспериментов подтвердил данную гипотезу [2]. Наиболее эффективными оказались модификаторы из класса неионогенных ПАВ (НПАВ). Экспериментально установлено, что применение некоторых видов неионогенных поверхностно-активных веществ в качестве модификаторов ЛСТ резко (на порядок, с 0,05 МПа/% до 0,5-0,7 МПа/%, по показателю удельной связующей способности) повышает их прочностные характеристики и стабилизирует свойства (см. рис. 1.).

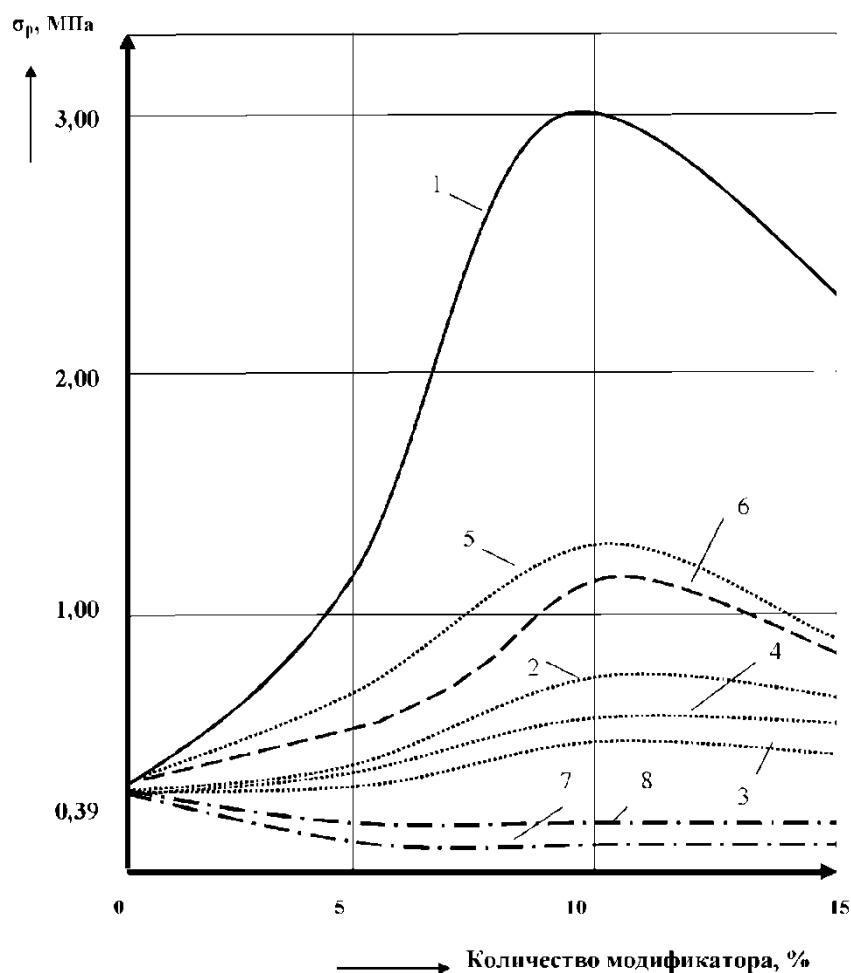


Рисунок 1. Показатели действия веществ различных классов (кислоты, соли, щелочи) на связующую способность ЛСТ, кривые: 1. – неионогенные поверхностноактивные вещества (НПАВ); 2. - соляная кислота; 3.- серная кислота; 4.- азотная кислота; 5.- сульфоновая кислота; 6- сульфат аммония (12% водный раствор); 7- раствор едкого кали; 8 – раствор едкого натрия [1, 2].

Технологически процесс модифицирования состоит в добавлении в определённых пропорциях и при установленных режимах модификаторов (специальных химических добавок) в ЛСТ. Эффективность действия модификатора оценивали по степени повышения связующей способности ЛСТ, при этом, контролировали изменение скорости отверждения и влияние модификатора на стабильность их свойств.

Оценку изменения указанных параметров производили по свойствам технологической пробы. Состав технологической пробы включает: сухой кварцевый песок 1К02Б или 1 К016А – 94 мас. ч., Верхнеднепровского карьера; лигносульфонат Сокольского ЦБК – 5,2 – 5,7 мас. ч., модификатор – 0,3-0,8 мас. ч.

В свою очередь механообработка (механоактивация) приводит к интенсификации процессов структурообразования, повышается скорость отверждения.

Выводы

В результате обработки получали связующие материалы с высокими прочностными (до 3,0 МПа, в абсолютном выражении) показателями и стабильными свойствами.

Оценивая и обобщая имеющиеся научные результаты [2,3,4,6], можно сказать, что в технологическом плане разработаны теоретические основы методологии поиска оптимальных составов многокомпонентных стержневых смесей с ЛСТ, рассматриваемых как связующие системы с применением к ним общих принципов комплексного физико-химического анализа.

Определены возможные способы и технологические приёмы для разработки новых комплексных связующих материалов с управляемой скоростью теплового отверждения, обеспечивающих снижение температуры сушки стержней и заданные прочностные характеристики.

Установлены научные критерии для поиска эффективных модификаторов ЛСТ. Таковыми могут быть как индивидуальные неорганические вещества, так и органические материалы, а также кубовые остатки органического синтеза. Они применяются целенаправленно для разработки специализированных товарных продуктов – модифицированных лигносульфонатов.

Выявлены технологические зависимости физико-механических и технологических свойств смесей и стержневых систем с ЛСТ от соотношения компонентов связующего комплекса, температуры и времени отверждения, а также от вида наполнителя. Предложены методы модифицирования ЛСТ и упрочнения литейных стержней на их основе.

Список литературы

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. Основы материаловедения и технология материалов: учебное пособие/ Батышев К.А., Батышев А.И., Безпалько В.И., Семенов К.Г., Свинороев Ю.А., Рябичев В.Д., Гутько Ю.А. - Москва, Луганск: изд-во «Перо»/Изд-во ЛГУ им. В.Даля, 2021.-374с.
3. Евстифеев Е.Н. Разработка малотоксичных связующих материалов и ресурсосберегающих смесей на их основе для усовершенствования технологий изготовления литейных стержней и форм при производстве отливок//Автореф. на соискание уч. степ. д.т.н.: Ростов на Дону, 2007г, 20с.
4. Свинороев Ю.А. Ресурсосбережение как фактор устойчивого экономического развития региона//Материалы научно-практической конференции «Деловое и государственное администрирование» 27-29 апреля 2011г.- Славянск, 2011-С.321-327.
5. Инженерная экология литейного производства: учебное пособие/ А.Н. Болдин, А.И. Яковлев, С.Д. Тепляков, Под общ. ред. А.Н. Болдина. М.: Машиностроение, 2010г.-352с.
6. Евстифеев Е.Н. Модифицированные технические лигносульфонаты для изготовления стержней конвективной сушкой: Монография / РГАСХМ ГОУ, 2003. —230 с.

ИЗМЕРЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНО-МАТРИЦА В ПКМ МЕТОДОМ ВЫТАЛКИВАНИЯ МОНОВОЛОКНА

Гуляев А.И., Лосев А.В., Мовенко Д.А.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Аннотация: Работа обобщает и систематизирует результаты исследования прочности адгезионной связи волокно-матрица методом выталкивания моноволокна индентором, проводимые в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Приведены методические рекомендации, которые обеспечивают получение метрологически корректных результатов измерения адгезионной прочности. Представлены результаты исследования эпоксидных углепластиков с волокнами различного диаметра, формы поперечного сечения и морфологии поверхности. Показано изменение адгезионной прочности в эпоксидном стеклопластике после тепловлажностного воздействия и в полиимидном углепластике после термического старения.

Ключевые слова: полимерные композиты, адгезионная прочность, граница раздела, климатические испытания, наноиндентирование, микроскопия

FIBER-MATRIX ADHESION STRENGTH DETERMINATION IN POLYMER COMPOSITES USING PUSH-OUT METHOD

Gulyaev A.I., Losev A.V., Movenko D.A.

NRC «Kurchatov Institute» – VIAM

Abstract. The paper summarizes and systemizes the results of the fiber-matrix adhesive strength study using push-out method. Methodological recommendations that insure metrologically correct data are provided. The adhesive strength values are presented for epoxy carbon fiber reinforced plastics with fibers of different diameters, cross-sectional shapes, and surface morphologies. The change in adhesive strength in glass fiber epoxy composite after heat-moisture exposure and in carbon fiber polyimide composite after thermal aging is shown.

Key words: polymer composites, adhesive strength, interface, climatic testing, nanoindentation, microscopy

При разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) важным аспектом является управление состоянием граничного слоя волокно-матрица [1]. Особенно актуальным данный вопрос становится при переходе к ПКМ на основе суперконструкционных термостойких термопластов, для которых низкая адгезионная прочность волокно-матрица может стать лимитирующим фактором всего комплекса эксплуатационных свойств. В ПКМ на основе кристаллизующихся термопластов (полиолефины, полиарилэфиркетоны, полиамиды и др.) при определенных условиях переработки формируется транскристаллитный слой [2]. Данный слой образуется при гетерогенной нуклеации полимерной матрицы на поверхности армирующих волокон с последующим ростом столбчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно оси волокна. Его наличие, морфология и свойства существенно влияют на адгезионную прочность волокно-матрица, перераспределение напряжений и макроскопические характеристики композита [3]. В ряде работ [2-4] показано, что формирование данного слоя способствует повышению адгезионной прочности без необходимости дополнительной физико-химической обработки волокон.

Методы измерения адгезионной прочности волокно-матрица принципиально различаются по схеме приложения нагрузки, особенностям изготовления объектов испытаний, сложности интерпретации результатов [5, 6]. Сравнительно новой группой прямых методов измерения прочности адгезии волокна к матрице являются подходы, основанные на наноиндентировании [7]. Данная группа включает методы вдавливания и выталкивания волокна индентором. Преимуществом данных методов является отсутствие необходимости изготовления модельных систем волокно-полимер и возможность проводить определение адгезионной прочности опытных и промышленных ПКМ, в том числе после воздействия различных факторов.

В настоящей работе обобщается опыт применения в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ метода выталкивания моноволокна индентором для определения адгезионной прочности волокно-матрица [8-11]. Цель работы – продемонстрировать возможности метода для решения задач, связанных с влиянием различных факторов на адгезионную прочность волокно-матрица.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования в серии работ [8-11] являлись:

- углепластики на основе трех марок высокопрочных волокон, различающихся диаметром, формой поперечного сечения и морфологией поверхности, и двух марок эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном, различающихся концентрацией термопласта;

- стеклопластик на основе стеклоровинга и эпоксидного связующего, модифицированного диапластом (продуктом взаимодействия эпихлоргидрина и бисфенола А). Образцы стеклопластика в исходном состоянии (состояние 1) были подвергнуты тепловлажностному старению до равновесного влагосодержания (состояние 2). Влагонасыщенные образцы были высушены до постоянной массы (состояние 3). Высушенные образцы были подвергнуты термоциклированию (состояние 4), включающему 200 циклов перепада температуры от минус 60 до 110 °С;

- углепластик на основе однонаправленной углеродной ткани и термореактивного расплавленного полиимидного связующего. Одна партия исследованных образцов углепластика была подвергнута термическому старению при температуре 320 °С в течение 105 и 200 часов. На другой партии образцов было проведено термоциклирование, включающее 250, 500 и 1000 циклов нагрева до температуры 280 °С.

Требования к образцам, пробоподготовка, методика проведения эксперимента по выталкиванию моноволокна индентором, а также анализа участков наноиндентирования и измерения толщины образца описаны в работах [8-11].

Результаты и их обсуждение

Проведено определение геометрические характеристики волокон в углепластиках (таблица 1).

Таблица 1. Геометрические характеристики углеродных волокон.

Характеристика	Марка углеродного волокна		
	№ 1	№ 2	№ 3
Форма сечения	Круглая	Неправильная (от округлой до бобовидной)	Круглая
Морфология поверхности	Гладкая	Фибриллизованная	Фибриллизованная
Средний диаметр, мкм	7,1	5,2	7,1

Проведен анализ структурно-фазового состояния эпоксидных матриц углепластиков и показано, что для обеих марок эпоксидных матриц характерна сонепрерывная фазовая морфология.

На рисунке 1 приведены изображения углеродных волокон после индентирования.

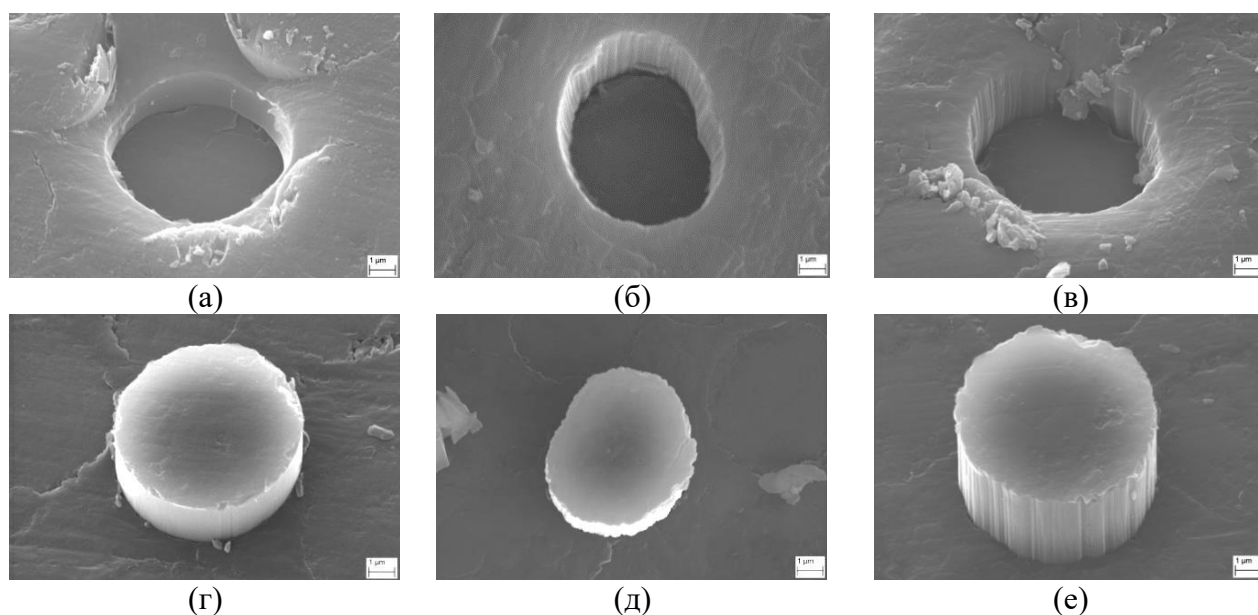


Рисунок 1. Изображения волокон после испытаний с рабочей (а, б, в) и оборотной (г, д, е) стороны: углеродные волокна марок 1 (а, г), 2 (б, д) и 3 (в, е)

Результаты измерения прочности адгезионной связи для образцов различной толщины позволяют сделать вывод о том, что определяемая данным методом величина адгезионной прочности – размерно-независимая. Следовательно, полученные экспериментальные значения характеризуют исследуемую систему волокно-полимер, а не конкретный объект испытания.

В таблице 2 представлены средние значения адгезионной прочности и диапазоны, характеризующие среднеквадратическое отклонение, для пяти марок углепластика в исходном состоянии и одной марки углепластика (на основе УВ № 1 и матрицы № 1) после 90 суток ускоренного тепловлажностного старения.

Таблица 2. Прочность адгезионной связи волокно–матрица, МПа (в скобках указан коэффициент вариации).

	УВ №1	УВ №2	УВ №3
Матрица №1	114±13 (11,8%)	138±19 (14,0 %)	-
Матрица №2	121±16 (13,1 %)	131±17 (13,3 %)	115±9 (7,4 %)

Углепластики на основе УВ марки № 2 обладают наибольшей прочностью адгезионной связи волокно–матрица. Для углепластиков на основе матрицы марки № 1 превосходство при переходе от УВ марки № 1 к УВ марки № 2 составило 17,4%, в то время как для углепластиков на основе матрицы марки № 2 – 7,6%. Сохраняемость адгезионной прочности после 90 сут тепловлажностного воздействия составила 92,1%.

Результаты определения адгезионной прочности волокно-матрица для стеклопластика после воздействия различных климатических факторов приведены на рисунке 2.

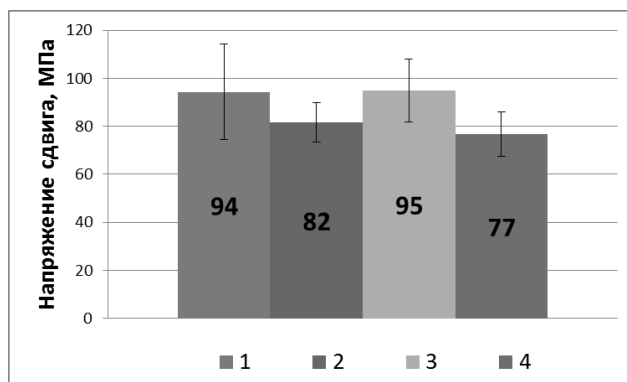


Рисунок 2. Гистограмма значений адгезионной прочности волокно-матрица для стеклопластика в различных состояниях: 1 – исходное состояние; 2 – после тепловлажностного старения; 3 – после тепловлажностного старения и сушки; 4 – после тепловлажностного старения, сушки и термоциклирования.

На основании приведенной гистограммы можно проследить за эволюцией адгезионной прочности волокно-матрица. В исходном состоянии величина адгезионной прочности составила 94 ± 20 МПа. После тепловлажностного старения до равновесного влагосодержания, составившего 0,55%, адгезионная прочность падает до 82 ± 8 МПа. Последующая сушка способствовала полному восстановлению адгезионной прочности до значения 95 ± 13 МПа. Однако воздействие термоциклирования привело к падению определяемой характеристики до 77 ± 9 МПа.

На рис. 3 приведена гистограмма со средними значениями напряжения сдвига по границе раздела волокно-матрица для полиимидного углепластика в различных состояниях.

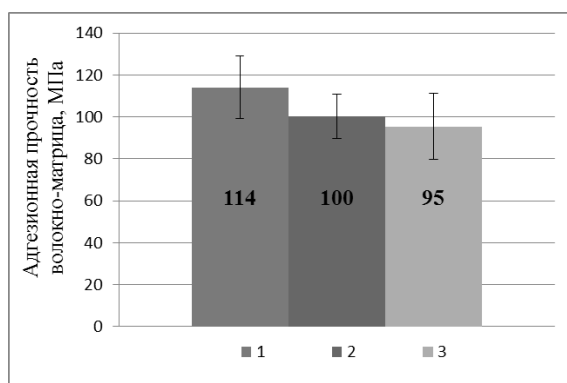


Рисунок 3. Гистограмма значений адгезионной прочности волокно-матрица для полиимидного углепластика в исходном состоянии (1), после термоциклирования (2) и после теплового старения (3).

Из приведенной гистограммы видно, что наибольшее падение адгезионной прочности происходит в результате теплового старения. В исходном состоянии величина адгезионной прочности составила 114 ± 15 МПа. После 1000 циклов нагрева до $280\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждения до комнатной температуры адгезионная прочность падает до 100 ± 11 МПа. Экспонирование при $320\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 200 часов приводит к снижению адгезионной прочности до 95 ± 16 МПа.

Заключение

Установлено, что углеродное волокно бобовидной формы поперечного сечения обладает наибольшей адгезией к применяемым в работе полимерным матрицам.

Углепластики на основе матрицы с меньшей концентрацией термопластичного модификатора характеризуются большей чувствительностью к изменению морфологии

поверхности и диаметра углеродного волокна марки (адгезионная прочность изменилась на 17,4 % для матрицы марки № 1 и на 7,6 % для матрицы марки № 2).

В работе проведен анализ изменения адгезионной прочности волокно-матрица в стеклопластике после различных видов климатического воздействия. Показано, что адгезионная прочность падает до 87% от начальной величины после тепловлажностного старения до равновесного содержания влаги (0,55 масс. %), а затем полностью восстанавливается при высушивании образцов. Сохраняемость адгезионной прочности волокно-матрица после тепловлажностного старения и последующего термоциклирования составила 82 %.

Проведен анализ изменения адгезионной прочности волокно-матрица в полиимидном углепластике после различных видов температурного воздействия. Показано, что адгезионная прочность падает на 12% относительно начальной величины после термоциклирования. Сохраняемость адгезионной прочности волокно-матрица после термического старения при 320 °С в течение 200 часов составила 83 %.

Список литературы

1. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 73. P. 1–43.
2. Chen E.J.H., Hsiao B.S. The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites // *Polymer engineering and science*. 1992. Vol. 32. P. 280–286.
3. Gao S.-L., Kim J.-K. Correlation among crystalline morphology of PEEK, interface bond strength, and in-plane mechanical properties of carbon/PEEK composites // *Journal of applied polymer science*. 2002. Vol. 84. P. 1155–1167.
4. Chen H., Ji C., Yang Y., et al. Exploring the interlocking transcrystalline: Forming a new structure of transcrystalline for improved mechanical performance of carbon fiber reinforced polyether ether ketone composites // *Polymer composites*. 2026. Vol. 47. P. 1838–1846.
5. Herrera-Franco P.J., Drzal L.T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites // *Composites*. 1992. Vol. 23. P. 2–27.
6. Горбаткина Ю.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Иванова-Мумжиева В.Г., Кербер М.Л., Коротеев В.А. Сравнение различных методов оценки прочности соединений модифицированный эпоксидный полимер - твердое тело // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №1. С.16–20.
7. Гуляев А.И. Измерение адгезионной прочности «волокно–матрица» с применением наноиндентирования (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2019. №3. Ст.08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 30.04.2025).
8. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности волокно-матрица в углепластике на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №4. С. 80–86.
9. Гуляев А.И., Сбитнева С.В., Зайцев Д.В., Медведев П.Н. Методические аспекты определения адгезионной прочности волокно-матрица выталкиванием моноволокна индентором // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2023. №4. С. 41–48.
10. Гуляев А.И., Сбитнева С.В. Эволюция адгезионной прочности волокно-матрица в стеклопластике при воздействии климатических факторов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2023. № 10. С. 9–16.
11. Гуляев А.И., Сбитнева С.В., Валуева М.И., Зеленина И.В. Влияние температурных факторов на адгезионную прочность волокно-матрица в полиимидном углепластике // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2025. № 4. С. 8–15.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДРУГИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Мекалина И.В., Морозова В.С.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

E-mail: ivanovms@viam.ru

Аннотация: В рамках общей квалификации, разработанного НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ слоистого термопластичного полимерного композиционного материала на основе полиэфирэфиркетона и тканого углеродного наполнителя, определено влияние температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ на механические характеристики материала при их непосредственном воздействии, тепловом старении и термоциклировании. Обнаружено повышение модуля упругости на 50 % при тепловом старении 2000 часов при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлена стойкость материала к влаге, воде и другим эксплуатационным жидкостям включая Скайдрол. Проведено исследование ползучести при растяжении при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, обнаружено отсутствие удлинения в течение 260 часов.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, термопластичный полимерный композиционный материал, внешние воздействующие факторы.

Введение

В связи с ужесточением экологических норм, направленных на снижение выбросов парниковых газов, повышения цен на энергоносители а также необходимости ускорения выпуска гражданских воздушных судов (ВС), в связи с увеличивающимся пассажиропотоком, и как итог, снижения стоимости жизненного цикла ВС и повышения рентабельности авиационных перевозок для авиакомпаний, и производителей самолетов, в последние десятилетия наблюдается тенденция снижения массы и повышения топливной эффективности ВС, которая проявляется, в основном, увеличением степени двухконтурности ТВДД и переходе предприятий авиационной отрасли с металлов к реактопластичным ПКМ, и, в настоящее время, к термопластичным ПКМ (ТПКМ), которые обладают превосходной удельной прочностью, теплостойкостью, огнестойкостью пониженным дымообразованием и токсичностью, повышенной стойкостью к внешним воздействиям (температура, влага, эксплуатационные жидкости); трещиностойкостью; неограниченным сроком хранения полуфабрикатов; сокращенным производственным циклом; возможностью термоформования, автоматизированной выкладки и сварки в т.ч. без необходимости консолидации в автоклаве.

В связи с выявленной потребностью НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ были разработаны технологии изготовления (патент № 2765042), переработки методом термоформования и квалифицирован ТПКМ на основе термопластичного полиэфирэфиркетонного (ПЭЭК) связующего и тканого углеродного наполнителя для применения в мотогондоле перспективных авиационных двигателей (АД) ПД-8, ПД-14, ПД-35 с рабочей температурой не менее $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Проведено опробование ТПКМ при изготовлении методом термоформования КПО деталей (ДСЕ) мотогондол АД ПД-8 «панель внутренняя» и ПД-14 «сектор спрямляющего аппарата», «кронштейн реверсивного устройства», показавшее положительные результаты.

Детали мотогонды АД, подвергаются воздействию температур окружающего воздуха от минус 60 до плюс $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и термоциклических воздействий, а также воды/влаги/термовлаги, различных технических и эксплуатационных жидкостей, в т.ч. противообледенительной жидкости, топлива ТС-1, масел и гидравлической жидкости типа Скайдрол, и их комплексного воздействия [1, 2].

ПЭЭК является жесткоцепным частично-кристаллическим термопластом. Благодаря его высоким эксплуатационным свойствам углепластики на основе ПЭЭК обладают превосходной термо-, хим-, атмосферо-, огнестойкостью, возможностью длительной эксплуатации под нагрузкой, он также обеспечивает экологичность, экономическую рентабельность и высокую удельную прочность, что очень важно в 21 веке для разработки перспективных изделий авиационной техники [3]. Срок службы ТПКМ на основе ПЭЭК при эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и в химической промышленности в 6 раз выше по сравнению с эпоксидными ПКМ [4].

ПЭЭК и ТПКМ на его основе имеют тенденцию к сшивке при термообработке при температуре ниже температуры плавления ($T_{пл}$), что приводит к повышению физико-механических свойств ПЭЭК, однако его степень кристалличности при этом не изменяется и составляет 40 %. Степень кристалличности влияет на прочность при сдвиге, ударную вязкость, модуль упругости при растяжении ТПКМ. В процессе разрушения на долю ПЭЭК приходится 44 %, а на УВ 10 % от общей энергии разрушения. Введение в ПЭЭК УВ и СВ 20-30 % повышает трещиностойкость в сравнении с чистым полимером. Высокая скорость охлаждения влияет на процессы развития усталостных трещин на поверхности и внутри ПКМ, при отжиге усталостная прочность на поверхности и внутри выравнивается. При этом ПКМ полученные при высокой скорости охлаждения имеют более высокие в стеклообразном состоянии значения молекулярной подвижности. Температура стеклования ПЭЭК 143 °С, позволяет долговременно применять его и ТПКМ на его основе в нагруженных конструкциях с рабочей температурой 120 °С и не нагруженных до 250 °С [4-6].

ТПКМ на основе ПЭЭК, армированные УВ, проявляют более высокую усталостную трещиностойкость по сравнению со стекловолокном (СВ) – это может говорить о более сильном адгезионными взаимодействиями на границе ПЭЭК-УВ. Более вязкая матрица ПЭЭК, чем эпоксидной смолы, предотвращает развитие локальных процессов разрушения углеродных волокон и повышает их усталостную выносливость. Критическая скорость высвобождения энергии деформирования при расслоении однонаправленных углепластиков на основе ПЭЭК в 10 и больше раз превышает соответствующий показатель аналогичных материалов на основе термореактивных связующих [5].

Было обнаружено, что ТПКМ на основе ПЭЭК превосходят эпоксидные по стойкости в условиях космоса (циклические температурные воздействия от -156 до +108 °С, УФ-лучи, облучение электронами и протонами ТПКМ на основе ПЭЭК теряют в вакууме ~0,02 % массы тогда как эпоксидные 0,33-0,88 % [6].

Джар и Кауш [7] изучено влияние отжига на поведение при растяжении пленок ПЭЭК, закристаллизованного из высокоэластического или расплавленного состояния. Установлено, что отжиг в течение 1,5 часов при 250 °С вызывает рост вторичных кристаллитов.

Тардиф [8] также указывал на появление двойного пика плавления при изотермической кристаллизации (отжиг ниже 260 °С), который является следствием процесса реорганизации при нагревании.

Борба с коллегами [9] исследовал влияние гидротермального старения при 71 °С, влажности 95 % в течение 28 дней на заклепочное соединение трением на основе титанового сплава (Ti6Al4V) и ТПКМ на основе ПЭЭК и тканого наполнителя (Toho Tenax) и установил, что предел прочности при растяжении ТПКМ увеличивается на 23 % по сравнению с исходным. Для авиационных конструкций понятие долговечности заключается в способности конструкции противостоять разрушению по разным причинам включая усталость, коррозию, случайные повреждения, изменение условий окружающей среды включая воздействие температуры, влажности, УФ, различных эксплуатационных жидкостей. Для определения долговечности композитной конструкции проводят ускоренные климатические испытания (УКИ) в наиболее агрессивных условиях, например термовлажностное старение при 71 °С, влажности 95 %. После термовлажностного старения поглощенная вода в ТПКМ способствует пластификации макромолекул и набуханию

вызванному расширением и растяжением полимерных цепей. Такие эффекты полезны для ТПКМ при отрицательных температурах, но при комнатной и выше (80 °С) ухудшают сопротивление усталости. Воздействие УКИ, по видимому, вызывает дополнительную подвижность в аморфной фазе, что приводит к макромолекулярному упорядочению и зарождению кристаллов. Предположено также, что влага в ТПКМ вызывает компрессионное упрочнение за счет оптимизированной передачи нагрузки между волокном и матрицей, что в свою очередь усиливает сопротивление сдвигу. ПЭЭК, хоть и не сильно, но может набухать под действием растворителей, что вызывает его пластификацию и кристаллизацию, вызванную действием растворителя. Однако температура играет более важную роль в увеличении подвижности аморфной фазы, из-за низкого влагопоглощения ПЭЭК.

В работах [10, 11] исследовано влияние термического старения при температурах 120, 250 и 310 °С в течение 0,5-76 недель и термоциклирования (быстрый нагрев до 250 °С, 17-часовая выдержка при этой температуре, медленное охлаждение и 6-часовая выдержка при комнатной температуре; время полного цикла - 24 часа) на статические и динамические (малоцикловая усталость (МЦУ) при частоте 5 Гц; R 0,1; 70-95 % от статической прочности) механические свойства при изгибе (прочность и модуль) ТПКМ на основе ПЭЭК армированных УВ (ламинаты марки APC-2 с укладкой [0] и [0/90]). Установлено, что старение, термоциклирование и МЦУ при температуре 120 °С, что ниже T_с ПЭЭК матрицы, практически не приводит к ухудшению свойств ламинатов, а в некоторых случаях прочность увеличивается. Прочность и модуль упругости сохраняются при термостарении при 250 °С до 16 недель, при этом значения МЦУ для ламинатов с укладкой [0/90] даже увеличиваются в этот период, что связано с наблюдаемым увеличением степени кристалличности и совершенства кристаллитов и, предположительно, снижением остаточных напряжений в образцах, однако в период 32-76 недель наблюдается резкое снижение прочности до 60 % и 15 % соответственно от исходной из-за деградации матрицы, что также характерно для термоциклирования. При 310 °С резкое снижение механических свойств до 40 % от исходной наблюдалось после двух недель термостарения.

Материалы и методы

Квалификационные испытания проводили на не менее чем двух опытных партиях ТПКМ со структурой армирования [0/90]_n с направлением вырезки образцов для механических испытаний 0°, для механических свойств приведены средние значения показателей, проведена статистическая обработка результатов испытаний, определены коэффициент вариации и среднеквадратичные отклонения.

Характеристики листового слоистого ТПКМ, которые не уступают импортными аналогами компаний Toray Advanced Composites (бывш. Tencate) и Teijin Carbon Europe GmbH [12], представлены в таблице 1.

Были проведены испытания ТПКМ в исходном состоянии и после воздействия эксплуатационных (внешних воздействующих) факторов (ВВФ):

- физико-механические испытания при непосредственном воздействии температур – 60; + 20; + 120; + 150, + 200, + 250 °С: растяжение по ГОСТ Р 56785-2015, сжатие по ГОСТ Р 56812-2015, изгиб ГОСТ Р 57866-2017, межслойный сдвиг по ГОСТ Р 57745-2017;

- сдвиг в плоскости армирования при непосредственном воздействии температур – 60; + 20; + 120; + 150 °С в направлениях 12, 21, 13, 23 по ГОСТ Р 56799-2015;

- термическое старение 2000 часов при температурах + 120; + 150, + 200, + 250 °С по СТО 1-595-20-101-2016;

- термоциклирование 20 циклов от – 60 до + 150 °С, а также до + 250 с режимом цикла – 2 ч при температуре – 60 °С, 2 ч при температуре + 150 °С по ГОСТ 306.2.1-2013 (метод 205-1.1) и ГОСТ 9.707-81 (метод 2);

- в состоянии ETW (испытания материала при повышенной температуре + 120 °С после кондиционирования в условиях влажности 85 % и температуры 60 °С в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 (метод В) в течение 90 суток);

Таблица 1. Характеристики листового слоистого ТПКМ в сравнении с импортными аналогами.

Наименование показателя	Значения показателей	Характеристики импортных аналогов ТПКМ	
		Cetex TC1200 _{PEEK}	Tenax – E TPCL PEEK-HTA40
Плотность, г/см ³	1,51-1,55	1,53	–
Массовая доля связующего, %	39-45	42	42
Температура стеклования полимерной матрицы, °С	140	143	143
Предел прочности при изгибе при (23 ± 3) °С, МПа	930	859	1166
Предел прочности при межслойном сдвиге при (23 ± 3) °С, МПа	67	–	–
Предел прочности при сжатии при (23 ± 3) °С, МПа	675	585	725
Пористость, %	не более 0,1	не более 0,2	-
Горючесть	трудногорающий, слабодымящий		

- тропикостойкость при выдержке в течение 90 сут с суточным циклом – 8 ч при температуре (50 ± 5) °С и влажности (98 ± 2) %, 12 ч при температуре (20 ± 5) °С и влажности (98 ± 2) %, 4 ч при температуре (50 ± 5) °С и влажности (50 ± 10) % по СТП 1–595–20–100–2002;

- влагостойкость при выдержке в течение 90 сут при температуре (23 ± 2) °С и влажности (98 ± 2) % по ГОСТ 56762–2015 (метод В);

- водостойкость при выдержке в дистиллированной воде в течение 90 сут при температуре (23 ± 2) °С по ГОСТ 12020–2018;

- стойкость к техническим средам при выдержке в топливе ТС–1, масле ИПМ–10, гидравлической жидкости Skydrol в течение 90 сут при температуре (23 ± 2) °С по ГОСТ 12020–2018;

- стойкость к воздействию плесневых грибов в течение 90 сут при температуре + 28 °С и влажности 98 % по ГОСТ 9.049–91 (метод 1).

После воздействия эксплуатационных факторов были определены температура стеклования методами ДСК и ДМА и деформационно-прочностные свойства (предел прочности при межслойном сдвиге методом короткой балки по ГОСТ Р 57745-2017; предел прочности и модуль упругости при изгибе при трехточечной схеме нагружения по ГОСТ Р 57866-2017) образцов УП с направлением вырезки 0° при температурах плюс 23, плюс 120 °С и плюс 150 °С.

Температуры стеклования, плавления и степень кристалличности полимерной матрицы определены методом ДСК по ГОСТ Р 55135-2012;

Температура стеклования также определена методом ДМА по ГОСТ Р 57739-2017;

Длительная прочность при растяжении по ОСТ 1 90068-79;

Ползучесть при растяжении по ОСТ 1 90075-79, ГОСТ 18197-2014.

Обсуждение результатов

Исследование температуры стеклования

Рабочая температура слоистого ПКМ определяется температурой стеклования (T_с) его матрицы. После T_с матрица начинает терять прочность, что особенно критично для аморфных матриц, к которым относятся в т.ч. все реактопласты.

ПЭЭК является жесткоцепным частично-кристаллическим термопластом, а при

совмещении с углеродным волокном (УВ) образуется транскристалличность, которая увеличивает адгезию и теплостойкость, при этом не требуется применение аппарата для системы ПЭЭК-УВ [3]. Поэтому ТПКМ на основе ПЭЭК может применяться как конструкционный материал при температурах выше T_c .

ПЭЭК относится к полимерам, температура изгиба которых превышает $200\text{ }^\circ\text{C}$, у ПЭЭК и армированных углеволокном (УВ) ТПКМ на его основе эта температура достигает 250 и $315\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, он может сохранять эксплуатационные характеристики вплоть до температур близких к началу плавления полимерной матрицы. По литературным данным ПЭЭК имеет рабочую температуру до $250\text{ }^\circ\text{C}$, а угленасыщенный до $300\text{ }^\circ\text{C}$ [4, 5].

T_c ПЭЭК по литературным данным, определенная методом ДСК, имеет диапазон 143 - $155\text{ }^\circ\text{C}$, однако при исследовании в НИЦ «КИ» - ВИАМ методом ДСК (рис. 1 а) первый прогрев на воздухе при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{/мин}$ (необходимо отметить, что после второго прогрева T_c по ДСК как для чистого ПЭЭК, так и ТПКМ обнаружить не удалось) как чистого ПЭЭК, так и ТПКМ на его основе (рис. 1 б), T_c обнаружена в диапазоне 170 - $185\text{ }^\circ\text{C}$, а методом ДМА (рис. 1 в) трехточечный изгиб в среде аргона при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{/мин}$ T_c (экстраполированное значение начала перехода на кривой модуля упругости) обнаружена в диапазоне 128 - $148\text{ }^\circ\text{C}$.

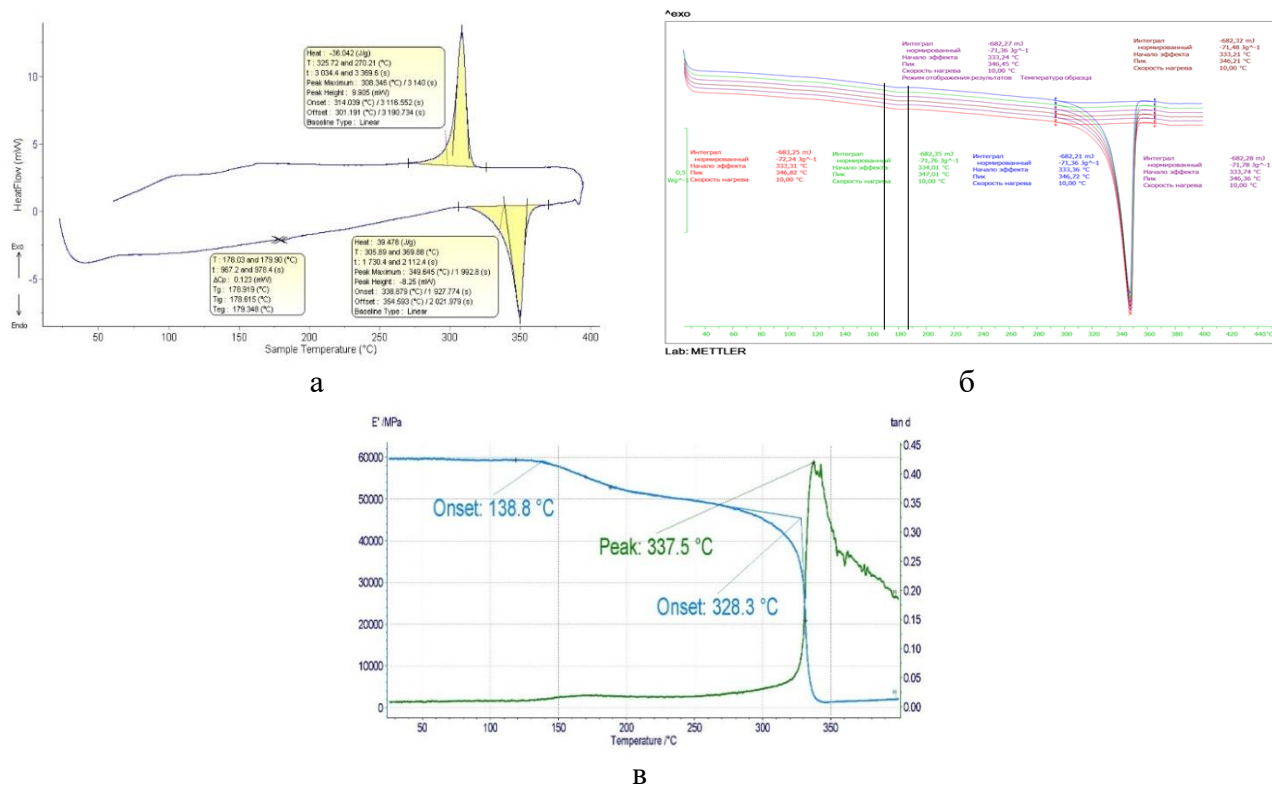


Рисунок 1. Исследование температуры стеклования ПЭЭК и ТПКМ на его основе методами: ДСК (а, б) ПЭЭК (в-д) ТПКМ на его основе; ДМА (е, ж) ТПКМ на основе ПЭЭК.

Такие отклонения от справочных значений обусловлены разными механизмами испытаний ДСК - по тепловому потоку, ДМА - по модулю упругости и методами регистрации T_c , влиянием среды испытаний (воздух и аргон) хотя термодеструкция ПЭЭК на воздухе по ТГА начинается при температуре не менее $550\text{ }^\circ\text{C}$ [13], а также термической предысторией образцов при исследовании методом ДСК.

T_c ПЭЭК по ДСК в диапазоне 170 - $185\text{ }^\circ\text{C}$, а также его частично-кристаллическая морфология и транскристалличность при совмещении с УВ, позволит долговременно применять ТПКМ на его основе в нагруженных конструкциях с рабочей температурой 120

°С и не нагруженных до 250 °С. Поэтому также были проведены испытания ТПКМ при максимально возможной рабочей температуре 250 °С.

По результатам исследований Тс более прикладным методом ДМА установлено, что Тс не менее 128 °С обеспечит рабочую температуру ТПКМ на основе ПЭЭК не менее 120 °С длительно.

Непосредственное воздействие температуры

Проведены испытания механических характеристик ТПКМ на основе ПЭЭК при непосредственном воздействии температуры, определены предел прочности и модуль упругости при: растяжении, сжатии, изгибе от -60 до + 250 °С, сдвиге в плоскости армирования до + 150 °С; предел прочности при межслоевом сдвиге от -60 до + 250 °С образцов ТПКМ. Зависимость средних значений полученных показателей от температуры представлена на рис. 2 (а, б, в, г).

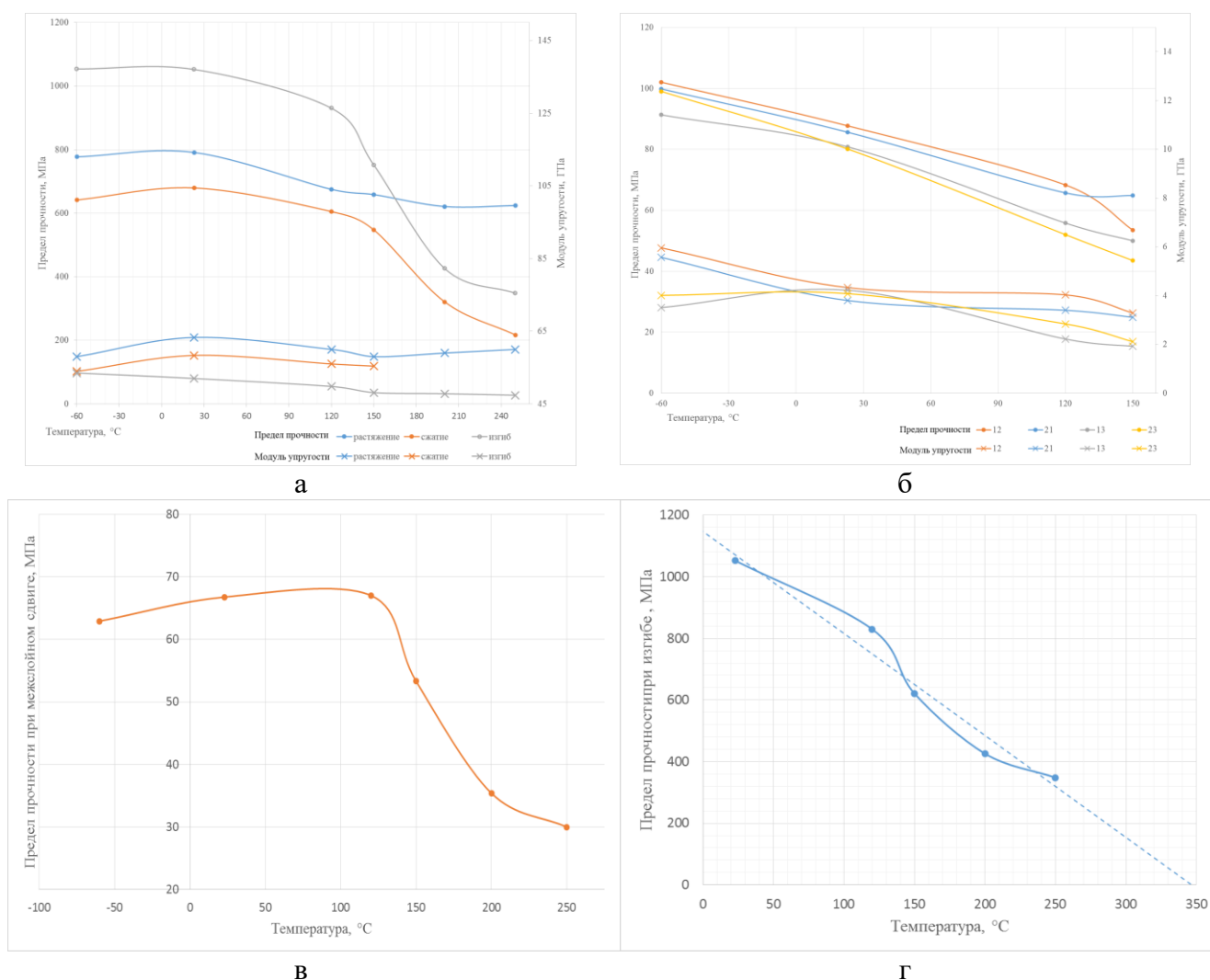


Рисунок 2. Непосредственное воздействие температуры на (а) предел прочности и модуль упругости при растяжении, сжатии, изгибе; (б) сдвиге в плоскости армирования в направлениях 12, 21 13, 23; (в) предела прочности при межслойном сдвиге; (г) экстраполяция предела прочности при изгибе ТПКМ на основе ПЭЭК.

По результатам испытаний при непосредственном воздействии температуры обнаружено резкое снижение пределов прочности (таблица 2) после 150 °С до 40 % от исходного при изгибе при 200 °С, при этом не наблюдается такого же резкого падения

модуля упругости которое составило не более 7 % для изгиба, а для растяжения он даже немного увеличился на 3 % при 250 °С по сравнению со 150 °С.

Таблица 2 – Влияние температуры на механические свойства ТПКМ.

Предел прочности при	Сохранение при °С, по сравнению с 23, %				
	-60	120	150	200	250
изгибе	100	88	71	40	33
сжатии	94	89	80	47	32
межслоевом сдвиге	94	100	81	53	45
растяжении	98	84	83	79	79

При этом можно проследить вклад матрицы и наполнителя в зависимости от типа испытания. Наибольшее сохранение предела прочности при 200 и 250 °С обнаружено при растяжении, где в основном «работает» наполнитель, при этом сжатие также с преимущественным вкладом наполнителя показало гораздо худшие результаты, ниже межслоевого сдвига с преимущественным вкладом матрицы. Наибольшее влияние температура оказала на предел прочности и модуль упругости при изгибе, где «работает» как матрица, так и наполнитель.

Также проведена экстраполяция (рис. 2 г) зависимости предела прочности при изгибе ТПКМ от температуры посредством линейной линии тренда в «excel», пересечение с осью абсцисс обнаружено при температуре ~ 345 °С, т.е. при температуре плавления ПЭЭК.

Воздействие температуры 150 °С оказывает влияние на предел прочности и модуль упругости при сдвиге в плоскости армирования на образцах с V-образными надрезами, наибольшее падение прочности при 150 °С по сравнению с 23 °С наблюдается для направления 23, модуль для направления 13 (рис. 2 г) (таблица 3).

Таблица 3. Влияние температуры на сдвиг на образцах с V-образными надрезами ТПКМ.

Сохранение предела прочности при сдвиге на образцах с V-образными надрезами, % при 150 °С по сравнению с 23 °С				
направление	12	21	13	23
прочность	61	76	62	54
модуль	76	82	45	52

Влияние теплового старения и термоциклирования на ТПКМ на основе ПЭЭК.

Проведено две серии испытаний ТПКМ на термическое старение 2000 часов при температурах + 120 °С и + 150 °С, а также + 200 °С и + 250 °С.

Также проведено две серии испытаний ТПКМ на термоциклирование 20 циклов при температурах от – 60 до + 150 °С и от – 60 до + 250 °С. Анализ результатов испытаний представлен на рис. 3 и в таблице 4.

По результатам испытаний установлено, что долговременное воздействие температуры от 120 до 250 °С не оказывает влияния на пределы прочности при межслойном сдвиге и изгибе ТПКМ, однако модуль упругости при изгибе после старения при 200 и 250 °С возрастает более чем на 50 % по сравнению с испытанием в исходном состоянии при 23 и 150 °С, что может свидетельствовать о термосшивке ПЭЭК матрицы при 250 °С. Термоциклирование при различных режимах не оказало влияния на свойства ТПКМ.

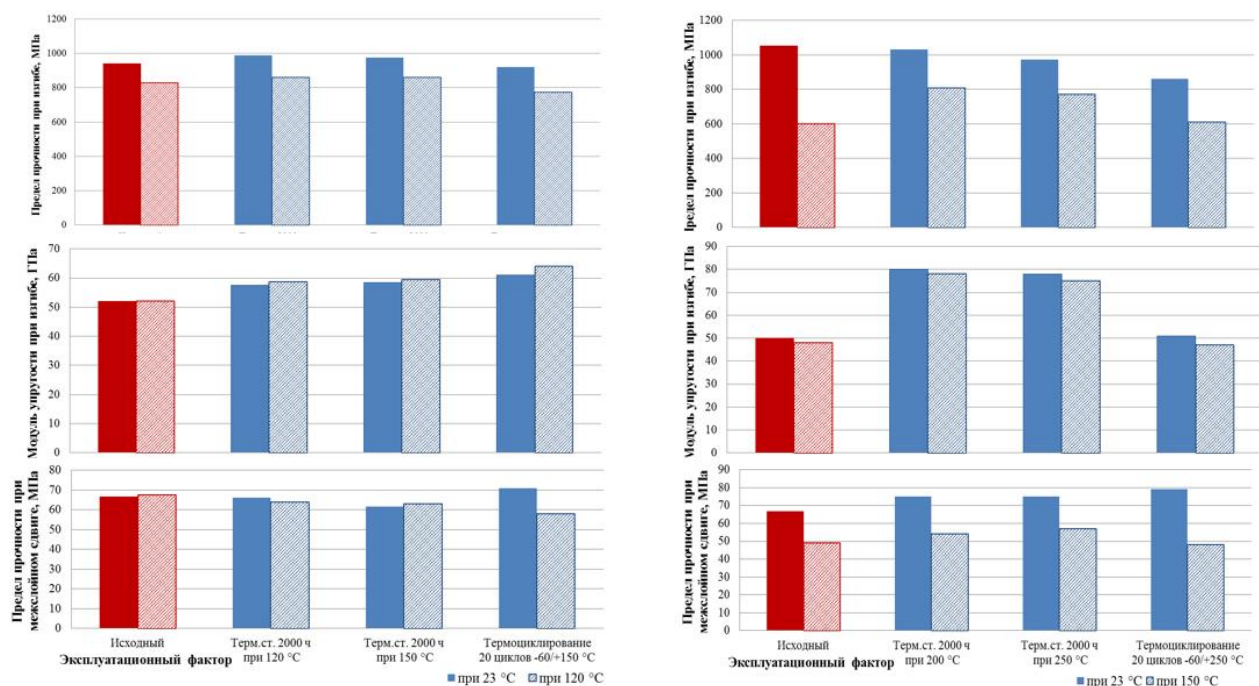


Рисунок 3. Влияние теплового старения и термоциклирования на предел прочности, модуль упругости при изгибе, предел прочности при межслойном сдвиге ТПКМ на основе ПЭЭК.

Таблица 4. Влияние теплового старения и термоциклирования на свойства ТПКМ на основе ПЭЭК.

Характеристика	Испытание после воздействия при температурах, °С	Влияние ВВФ		
		Термическое старение 2000 ч. при 250 °С	Термоциклирование 20 циклов	
			-60/+150 °С	-60/+250 °С
Предел прочности при межслойном сдвиге	23	+ 12 %	+ 7 %	+ 12 %
	120	-	- 14 %	-
	150	+ 17 %	-	не повлияло
Предел прочности при изгибе	23	- 7 %	не повлияло	- 18 %
	120	-	- 7 %	-
	150	+ 28 %	-	не повлияло
Модуль упругости при изгибе	23	+ 57 %	+ 17 %	не повлияло
	120	-	+ 23 %	-
	150	+ 56 %	-	не повлияло
Температура стеклования	-	не повлияло	-	-

Воздействие влаги и других жидкостей на ТПКМ на основе ПЭЭК

При работе АД, вследствие высоких температур, и происходит полное или частичное испарение всех жидкостей, попавших внутрь конструкции, поэтому длительное (до 90 суток) воздействие эксплуатационных жидкостей на рассматриваемые детали мотогондолы АД, возможно лишь при продолжительной стоянке самолета на земле.

Благодаря околонулевой пористости ТПКМ и высокой инертности ПЭЭК матрицы за счет её частично-кристаллического строения влаго/водопоглощение ТПКМ не превышало 0,157 % за 90 сут (рис. 4). Наибольшее изменение массы за 90 сут наблюдали в Скайдроле и ТС-1 0,58 и 0,53 % соответственно.

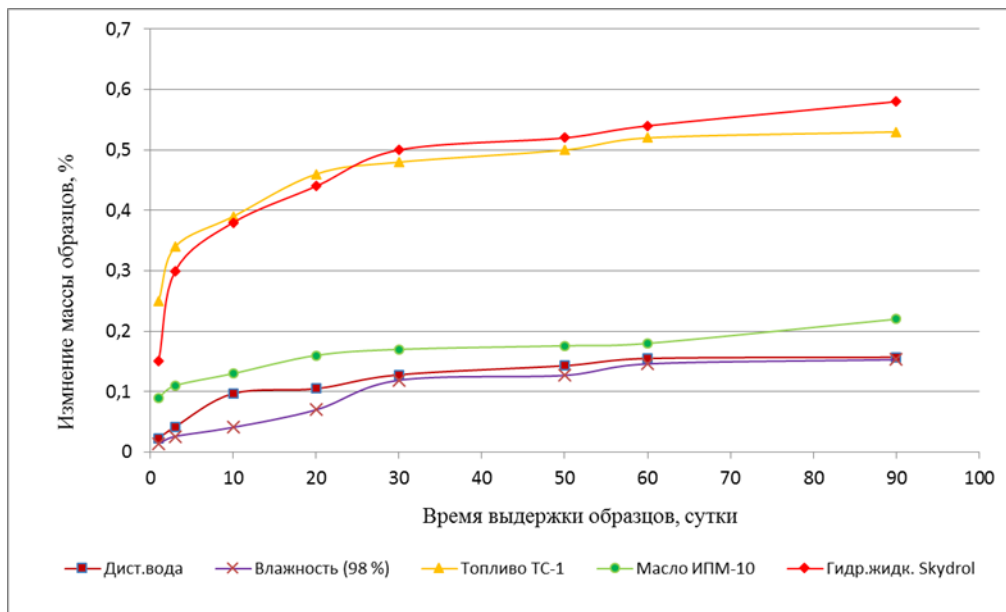


Рисунок 4. Изменение массы образцов ТПКМ при выдержке в различных технических средах.

Воздействие влаги и жидкостей (рис. 5) в целом благоприятно сказалось на пределе прочности и модуле упругости при изгибе и межслоевом сдвиге испытанных при 23 °С, что особенно заметно на пределе прочности при межслоевом сдвиге после выдержки в Скайдроле и ИПМ-10, который вырос на 32 %, что может быть связано с некоторой пластификацией матрицы.

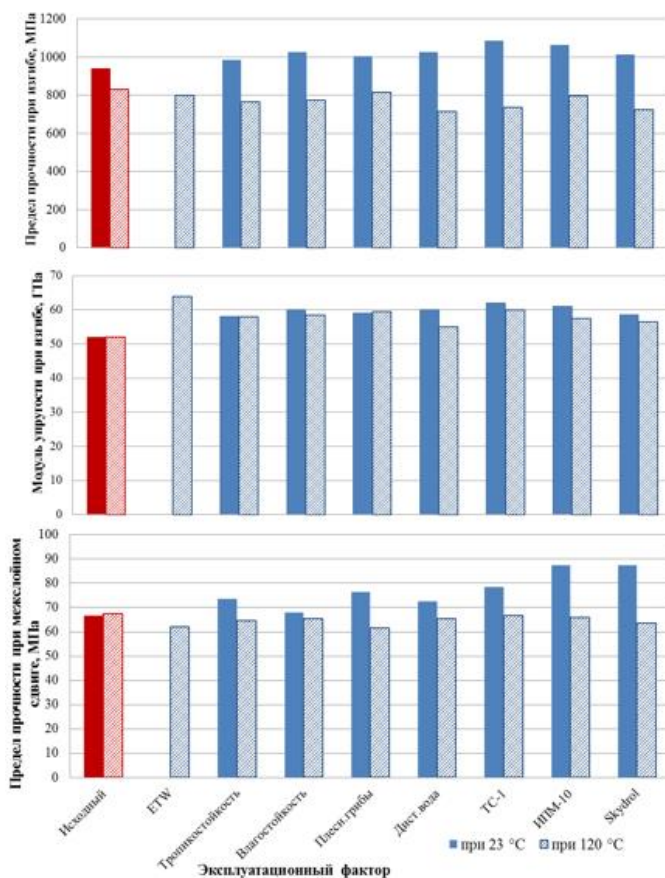


Рисунок 5. Влияние влаги и других жидкостей на предел прочности, модуль упругости при изгибе, предел прочности при межслойном сдвиге ТПКМ на основе ПЭЭК.

Сохранение температуры стеклования, испытанной методом ДСК составляет не менее 90 % (рис.6), методом ДМА не менее 93 % после всех воздействий.

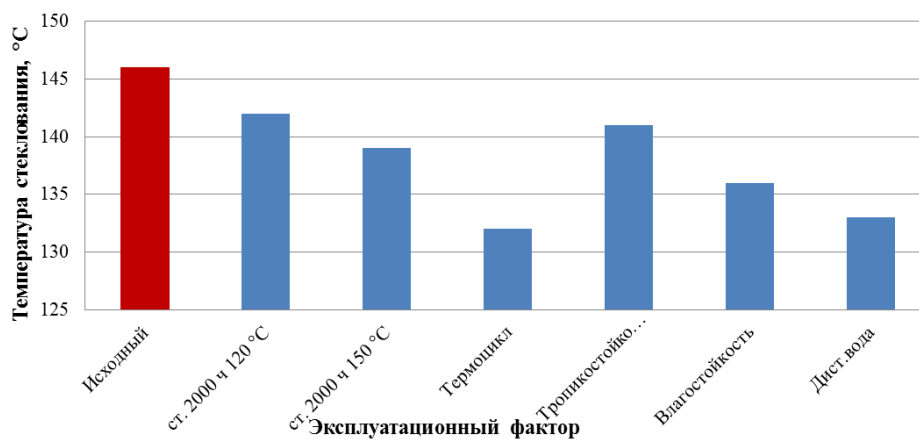


Рисунок 6. Влияние ВВФ на температуру стеклования ТПКМ на основе ПЭЭК.

Исследование длительной прочности и ползучести

Проведено исследование длительной прочности и ползучести ТПКМ на основе ПЭЭК. Результаты испытаний длительной прочности представлены на рис. 7.

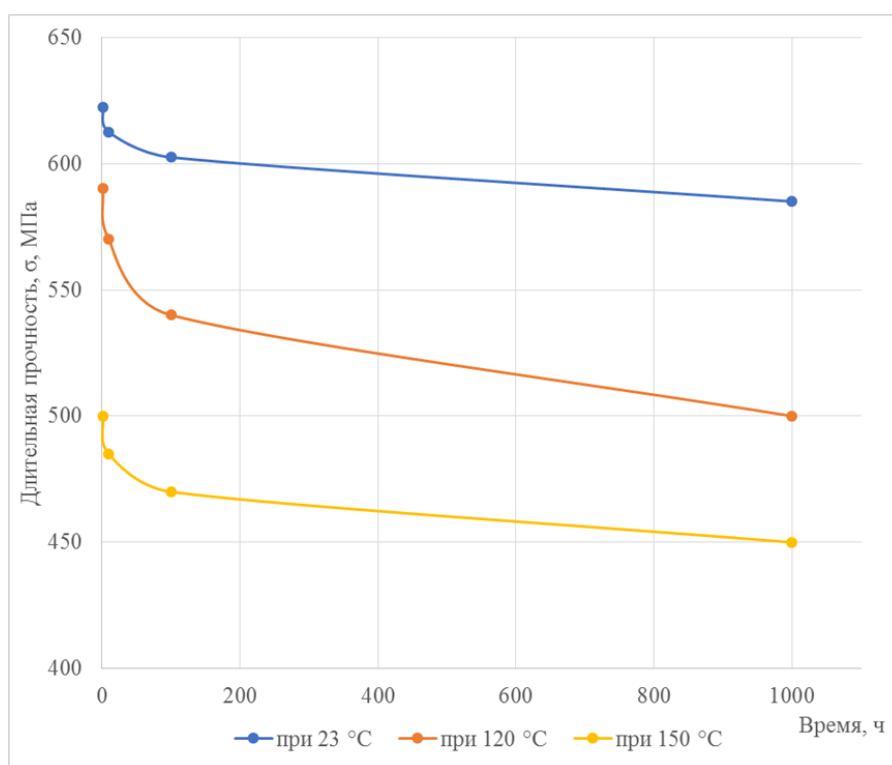


Рисунок 7. Длительная прочность на базе времени 1-1000 часов при температурах 23, 120 и 150 °C ТПКМ на основе ПЭЭК.

По результатам испытания длительной прочности установлено, что наибольшее падение прочности через 1000 часов на 15 % (90 МПа), по сравнению со значением через 1 час наблюдали при 120 °C. При 150 °C падение через 1000 часов составило 10 % (50 МПа). При 23 °C – 6 % (38 МПа). А наибольшее падение через 1000 часов по сравнению с 23 °C наблюдали при 150 °C на 23 %.

Также проведено исследование ползучести при растяжении при 120 °С и нагрузке 550 МПа, обнаружено отсутствие удлинения в течение 260 часов.

Выводы

1) Тс ПЭЭК матрицы не менее 128 °С обеспечит рабочую температуру ТПКМ на его основе не менее 120 °С длительно.

2) По результатам испытаний механических характеристик при непосредственном воздействии температуры обнаружено резкое снижение пределов прочности после 150 °С до 60 % от исходного при изгибе, однако не наблюдается такого же резкого падения модуля упругости которое составило не более 7 % для изгиба, а для растяжения он даже немного увеличился на 3 % при 250 °С по сравнению со 150 °С. Воздействие температуры 150 °С оказывает влияние на предел прочности и модуль упругости при сдвиге в плоскости армирования, наибольшее падение прочности наблюдается для направления 23, модуль для направления 13. При экстраполяции зависимости предела прочности при изгибе ТПКМ от температуры посредством линейной линии тренда в «excel» пересечение с осью абсцисс обнаружено при температуре ~ 345 °С, т.е. при температуре плавления ПЭЭК.

3) Долговременное 2000 час. воздействие температуры от 120 до 250 °С не оказывает влияния на пределы прочности при межслойном сдвиге и изгибе ТПКМ, при этом модуль упругости при изгибе при термостарении 200 и 250 °С возрастает более чем на 50 % по сравнению с испытанием в исходном состоянии при 23 и 150 °С, что может свидетельствовать о термосшивке ПЭЭК матрицы при 250 °С. Термоциклирование при различных режимах, в т.ч. 1000 циклов -60/+120 оС не оказало влияния на свойства ТПКМ.

4) Благодаря околонулевой пористости и высокой инертности ПЭЭК матрицы влаго/водопоглощение ТПКМ не превышало 0,157 % за 90 сут. Воздействие влаги и жидкостей практически не повлияло на предел прочности и модуль упругости при изгибе и предел прочности при межслоевом сдвиге, однако последний вырос на 32 %, после выдержки в Скайдроле и ИПМ-10, что может быть связано с некоторой пластификацией матрицы. Сохранение температуры стеклования, испытанной методом ДСК составляет не менее 90 %, методом ДМА не менее 93 % после всех воздействий.

5) По результатам испытаний длительной прочности, наибольшее падение свойств наблюдали при 150 °С через 1000 часов, которое составило 23 % от исходной. В течение 260 часов не обнаружено ползучести при растяжении при 120 °С и нагрузке 550 МПа.

6) Характеристики разработанного и квалифицированного НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ листового слоистого ТПКМ не уступают импортными аналогами компаний Тогау (бывш. Tencate) и Teijin. По результатам общей квалификации определена область применения разработанного ТПКМ для изготовления методом термоформования элементов перспективной авиационной техники с рабочей температурой до 150 °С в том числе деталей мотогондолы: кронштейнов реверсивного устройства, секторов спрямляющего аппарата, панелей внутренних и т. п.

Список литературы

1. Иванов М.С., Морозова В.С., Павлюкович Н.Г. Влияние эксплуатационных факторов на свойства углепластика на основе полиэфирэфиркетона // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). С. 99-108.

2. Богомолова А.Д., Сеницын А.В. Исследование влияния эксплуатационных и климатических внешних воздействующих факторов (ВВФ) на характеристики прочности углепластиков авиационного назначения // Тезисы доклада. XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», п. Эльбрус, 2024

3. Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Куршев Е.В., Морозова В.С. Исследование морфологии листового углепластика на основе полиэфирэфиркетона // Тезисы доклада. XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», п. Эльбрус, 2025

4. А.Х. Шаов, А.М. Хараев, А.К. Микитаев, Г.С. Матвелашвили, З.С. Хасбулатова. // Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетон // Пластические массы 1992 №3 с. 3-7.

5. А.К. Микитаев, А.Х. Саламов, А.А. Беев, Д.А. Беева. // Наполнение полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) как способ получения композитов с высокими эксплуатационными свойствами // Пластические массы 2017 №5-6 с. 6-9.
6. А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева // Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор) // Пластические массы 2018 №7-8 с. 15-23.
7. Jar P.-Y., Kausch H.-H. Annealing effect on mechanical behavior of PEEK //J. Polym. Sci. B. 1992. 30, № 7. - P. 775-778.
8. X. Tardif , B. Pignon, N. Boyard, J. W.P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, C. Schick // Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter // Polymer Testing 36 (2014) 10–19 // <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2014.03.013>
9. N.Z. Borba, J.F. dos Santos, S.T. Amancio-Filho // Hydrothermal aging of friction riveted thermoplastic composite joints for aircraft applications // Composite Structures 255 (2021) 112871
10. Buggy M., Carew A. The effect of thermal ageing on carbon fibrereinforced polyetheretherketone (PEEK): Part I. Static and dynamic flexural properties //J. Mater. Sci. 1994. 29, № 7. - P. 1925-1929
11. Ma C.-C. M., Lee C.-L., Shen H.-C., Ong C.-L. Hydrothermal behavior of carbon fiber reinforced polyether-ether-ketone (PEEK) and polyphenylene sulfide (PPS) composites ANTEC'90: Plast. Environ.: Yesterday, Today and Tomorrow. Soc. Plast. Eng.: 48th Annu. Techn. Conf. and Exhib. Dallas, Tex., May 7-11, 1990: Conf. Proc. Brookfield (Conn.). 1990. - P. 1279-1285
12. Иванов М.С., Сагомонова В.А., Морозова В.С. / Отечественный термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2022. № 12 (118). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-49-62
13. Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Мекалина И.В, Гусева М.А. Морозова В.С. Влияние температуры на свойства полиэфирэфиркетона и слоистого термопластичного полимерного композиционного материала на его основе // Тезисы доклада IX Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» г. Москва, 2025.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕЧАТИ, СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PETG-ПЛАСТИКА ПРИ FDM-ПЕЧАТИ

Былеев А.С.

Псковский государственный университет

Псков, Россия

E-mail: a.byleev@pskgu.ru

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментального исследования влияния трёх ключевых параметров FDM-печати – температуры экструзии, типа внутренней структуры заполнения и плотности заполнения – на прочностные свойства образцов из PETG-пластика. Образцы изготавливались по ГОСТ 11262-2017 [2] (тип 1А) на 3D-принтере GERALCOM Vector X300. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине STM-50. Полученные результаты позволяют оптимизировать параметры печати для изготовления нагруженных деталей из PETG.

Ключевые слова: 3D-печать, PETG, FDM, прочность на растяжение, температура печати, структура заполнения, плотность заполнения.

Введение

В современном машиностроении и производстве изделий аддитивные технологии, в частности FDM-печать, занимают всё более значимое место. Однако широкому внедрению 3D-печати для изготовления функциональных деталей, работающих под нагрузкой, препятствует недостаточная изученность влияния технологических параметров на механические свойства полимерных материалов. Особенно актуальна эта проблема для PETG-пластика, который сочетает в себе прочность, химическую стойкость и технологичность, но его характеристики сильно зависят от температуры печати, внутренней архитектуры и степени заполнения объёма детали.

Практическая задача заключается в том, чтобы определить такие сочетания параметров, которые обеспечат максимальную прочность при разумных временных и материальных затратах. Решение этой задачи позволит использовать PETG в ответственных узлах (кронштейны, шестерни, корпусные детали, прототипы для инженерных испытаний) вместо более дорогих и трудоёмких технологий.

Анализ последних достижений и публикаций, выделение нерешённых вопросов

Исследованию влияния параметров FDM-печати на свойства полимеров посвящено множество работ. Так, в [1] показана общая зависимость прочности полимеров от температурных условий, а в [3] рассмотрено поведение макромолекул при нагреве – установлено, что повышение температуры улучшает межслойную адгезию. Влияние структуры заполнения анализируется в руководствах [4, 5], где качественно описаны различные варианты (треугольник, гироид, соты и др.), однако отсутствуют количественные сравнения прочности для PETG при одинаковой плотности.

Несмотря на наличие отдельных данных, остаются нерешёнными следующие вопросы: систематическое сравнение температур в узком диапазоне 220–245 °С для PETG-пластика с испытаниями по аттестованной методике ГОСТ; одновременная оценка влияния трёх факторов (температура, тип заполнения, плотность заполнения) в рамках единого эксперимента; определение минимальной плотности заполнения, при которой прочность ещё сопоставима со 100%-ным заполнением. Данная статья направлена на восполнение этих пробелов.

Материалы и методы исследования

Оборудование и материалы. Для изготовления образцов использовался 3D-принтер GERALCOM Vector X300 (FDM, диаметр сопла 0,4 мм, нить 1,75 мм). Материал – PETG-пластик фирмы «НИТ». Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной электромеханической машине SANTAM STM-50 (максимальная нагрузка 50 кН, точность 0,5%). Контроль геометрии осуществлялся видеоизмерительной системой PARAGON M322 (погрешность в плоскости XY – $2,5+L/200$ мкм). Взвешивание проводилось на прецизионных весах VIBRA (дискретность 0,001 г). Характеристики оборудования сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Оборудование для изготовления и испытаний.

№ п/п	Оборудование	Основные характеристики
1	3D-принтер GERALCOM Vector X300	Технология печати: FDM Диаметр нити: 1,75 мм Скорость печати: 10 – 200 мм/с Максимальная температура платформы: 130 °С Максимальная температура экструдера: 420 °С
2	Универсальная испытательная электромеханическая машина SANTAM STM-50	Максимальная нагрузка: 50 кН Диапазон скоростей: 0,001 – 1000 мм/мин Точность измерения нагрузки: 0,5% в диапазоне от 0,2% до 100% Точность заданной скорости: 0,5% Точность измерения перемещения: выше 0,05 мм
3	Видеоизмерительная система PARAGON M322	Разрешение 0,0005 мм, оптическое увеличение 0,7 – 4,5×, цифровое увеличение 18 – 200X Погрешность измерений в плоскости XY, мкм: $2,5 + L/200$ Погрешность измерений по оси Z, мкм: $5,0 + L/200$
4	Весы прецизионные VIBRA	MAX: 320 г MIN: 0.02 г Дискретность: 0,001 г Класс точности: II

Методика изготовления образцов. Образцы изготавливались в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (тип 1А). Высота слоя – 0,2 мм, скорость печати – 50 мм/с, заполнение – варьируемое. Каждая партия состояла из 5 образцов. После печати проводили контрольные измерения ширины, толщины и массы образцов.

Программа испытаний. Испытания на растяжение проводились при скорости перемещения траверсы 5 мм/мин, при комнатной температуре. Образец зажимался в клиновые захваты, нагрузка и деформация регистрировались автоматически (рисунок 1). После разрушения выполнялась фотосъемка места разрыва при оптическом увеличении 0,7× (35 кратное увеличение) для оценки морфологии излома.



Рисунок 1. Испытание образцов: а) испытание образца на универсальной испытательной электромеханической машине SANTAM STM-50; б) образцы после испытаний.

Обработка данных. Предел прочности при растяжении (σ , МПа) рассчитывался по формуле:

$$\sigma = F_{\max} / A_0,$$

где: F_{\max} – максимальная растягивающая нагрузка, Н;
 A_0 – первоначальная площадь поперечного сечения образца (ширина \times толщина, мм²).

Результаты исследований

Влияние температуры печати. Образцы печатались при температурах 220, 225, 230, 235, 240 и 245 °С, 100% заполнение, структура «линии». На рисунке 2 представлен график зависимости нагрузки от перемещения для образцов, напечатанных при разных температурах. В таблице 2 показаны значения результатов испытаний при разных температурах печати.

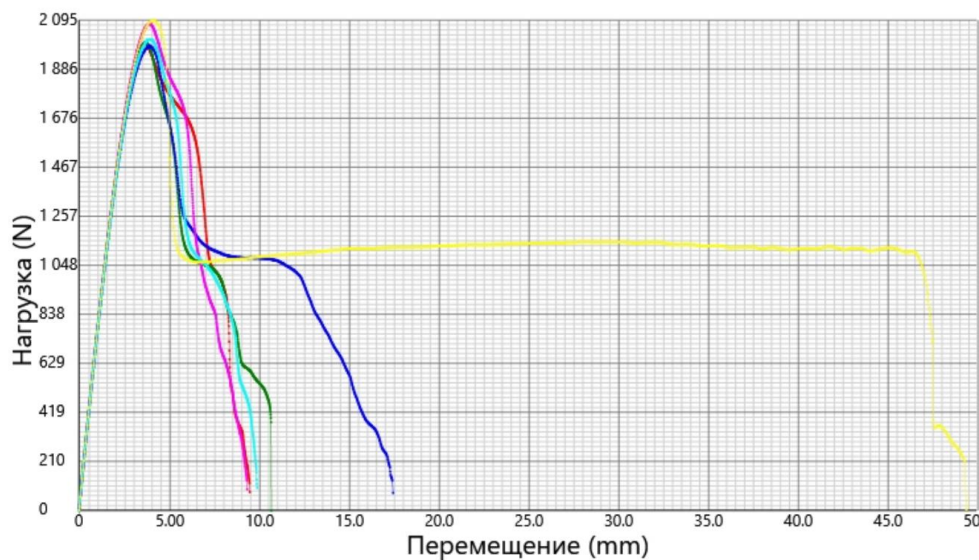


Рисунок 2. График зависимости нагрузки от перемещения для образцов, напечатанных при разных температурах.

Таблица 2. Результаты испытаний при разных температурах печати

Температура, °С	Макс. нагрузка, Н (среднее значение)	Предел прочности σ , МПа	Относительное удлинение, %
220	2000	50	12,69
225	2000	50	14,27
230	1990	49,75	23,33
235	2080	52	12,49
240	1990	49,75	21,33
245	2090	52,25	69,20

Обращает на себя внимание anomalно низкое значение относительного удлинения при 235 °С (12,49%) по сравнению с соседними температурами 230 °С (23,33%) и 240 °С (21,33%). Поскольку все образцы изготавливались в идентичных условиях, наиболее вероятной причиной является наличие локальных дефектов (микропор, неравномерного сплавления) в образцах этой партии. Таким образом, данное выпадение не отражает системной температурной зависимости и может быть проигнорировано при выборе оптимальных параметров печати. Для более точного определения поведения PETG в узком диапазоне 235–240 °С требуются дополнительные испытания с увеличенной статистикой.

Как видно из таблицы 2, повышение температуры не даёт значительного прироста прочности, значения находятся примерно на одном уровне, тогда как переход к 245 °С увеличивает относительное удлинение примерно в 3...5 раз. Это объясняется тем, что при 245 °С достигается более полное сплавление слоёв и молекулярная диффузия через границы дорожек, снижается количество дефектов (микропор) [3]. На рисунках 3–4 представлены фотографии мест разрушения.

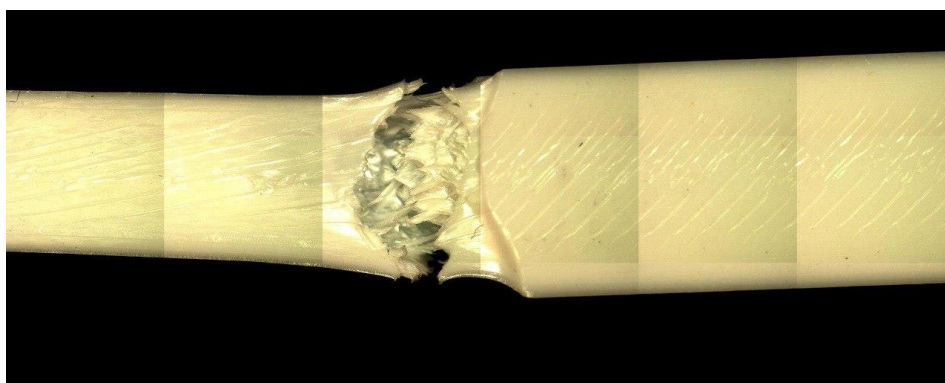
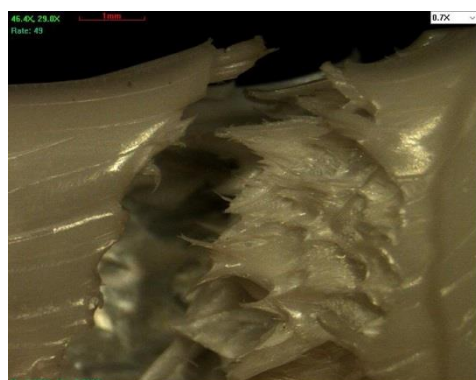
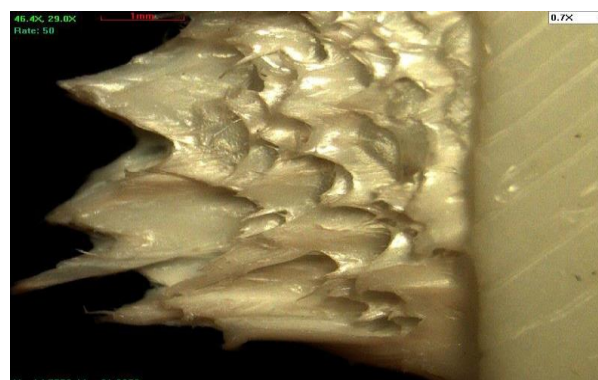


Рисунок 3. Общий вид места разрыва образца.



а



б

Рисунок 4. Микрофотографии зоны разрыва образца: а) в верхней части образца; б) в нижней части образца

Характер разрушения – вязкий с вытянутыми волокнами, что подтверждает хорошую межслойную адгезию. Для получения максимальной прочности и пластичности PETG-деталей рекомендуется температура печати 245 °С; диапазон 220–240 °С даёт стабильные, но более низкие показатели, особенно по пластичности.

Влияние типа внутренней структуры заполнения. При постоянной температуре 245 °С и плотности заполнения 30% были напечатаны образцы с 12 типами внутренней структуры. Контрольные измерения приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики образцов с разной структурой заполнения (30% плотности).

№	Структура заполнения	Масса, г	Время печати, мин	F_max, Н (средн.)	σ , МПа
1	Треугольник	7,707	29	1030	25,75
2	Прямолинейный	7,723	30	974	24,35
3	Сетка	7,608	29	927	23,18
4	Линии	7,786	29	999	24,98
5	Кубический	7,662	29	1050	26,25
6	Гироид	7,634	42	1050	26,25
7	Медовые соты	8,123	45	1070	26,75
8	3D-соты	7,446	38	929	23,23
9	Кривая Гильберта	7,712	41	964	24,1
10	Хорды Архимеда	7,755	30	970	24,25
11	Перекрестная решетка	7,555	38	931	23,28
12	Спиральная октаграмма	7,715	31	883	22,08

График зависимости нагрузки от перемещения для всех структур представлен на рисунке 5.

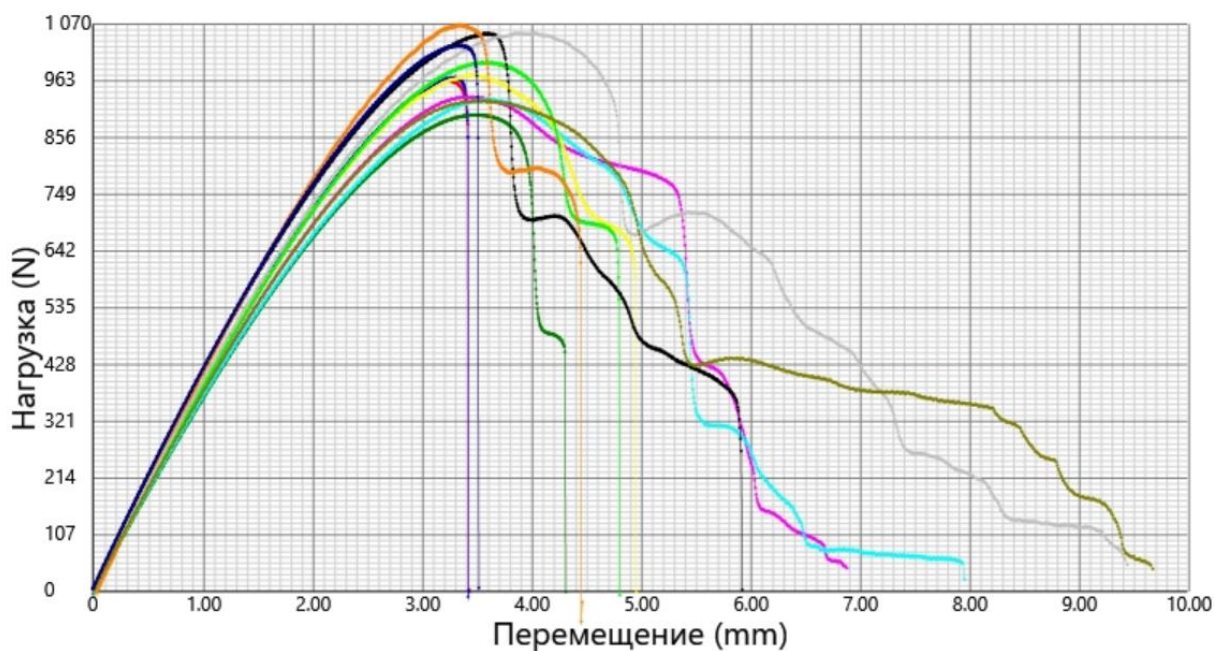


Рисунок 5. График зависимости нагрузки от перемещения для разных структур

Анализ таблицы 3 и рисунка 5 показывает, что разброс максимальной нагрузки для разных типов заполнения составляет 17,5% (от 883 до 1070 Н). Наиболее прочными

оказались структуры «медовые соты» ($\sigma = 26,75$ МПа), «гириод» (26,25 МПа) и «кубический» (26,25 МПа), но их преимущество по сравнению с самым слабым («спиральная октаграмма» – 22,08 МПа) составляет ~16...17%. С учётом технологических факторов (время печати у «сот» на ~ 55% больше, чем у «кубический») можно утверждать, что тип заполнения не является критическим для прочности при одинаковой плотности. Выбор структуры следует диктовать экономией времени и материала.

Влияние плотности заполнения. Образцы с плотностью заполнения 15, 30, 45, 60, 75, 85 и 100% печатались при температуре 245 °С со структурой «треугольник». Вид сечений с разной плотностью заполнения продемонстрирован на рисунке 6. Результаты полученных данных показаны в таблице 4, графики зависимости нагрузки от перемещения при разном процентном заполнении образцов – на рисунке 7.

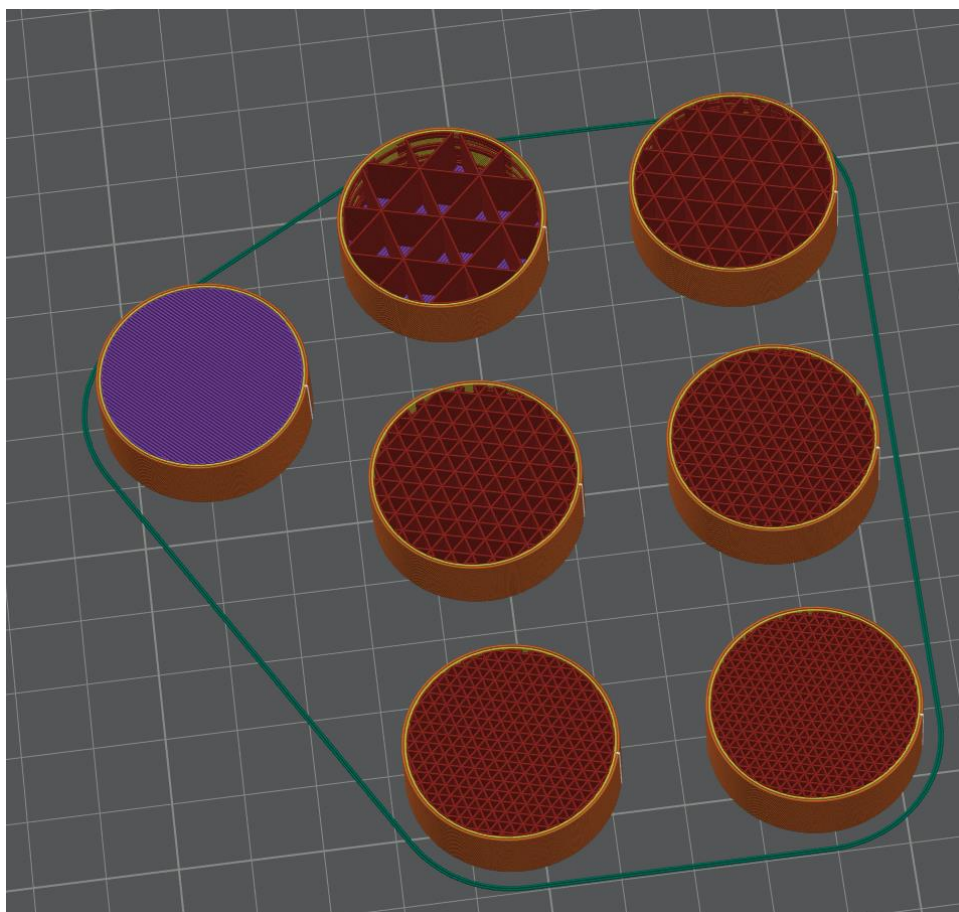


Рисунок 6. Вид сечений с разным заполнением от 15% до 100%.

Таблица 4. Результаты исследований образцов с разной плотностью заполнения (структура «треугольник»).

Плотность, %	Масса, г	Время печати, мин	F_max, Н	σ , МПа	Относительное удлинение, %
15	6,669	25	934	23,35	4,47
30	7,707	29	1030	25,75	4,71
45	8,765	32	1050	26,25	4,39
60	9,758	36	1130	28,25	4,79
75	10,658	39	1210	30,25	3,87
85	11,348	41	1360	34	4,11
100	12,022	40	2080	52	12,49

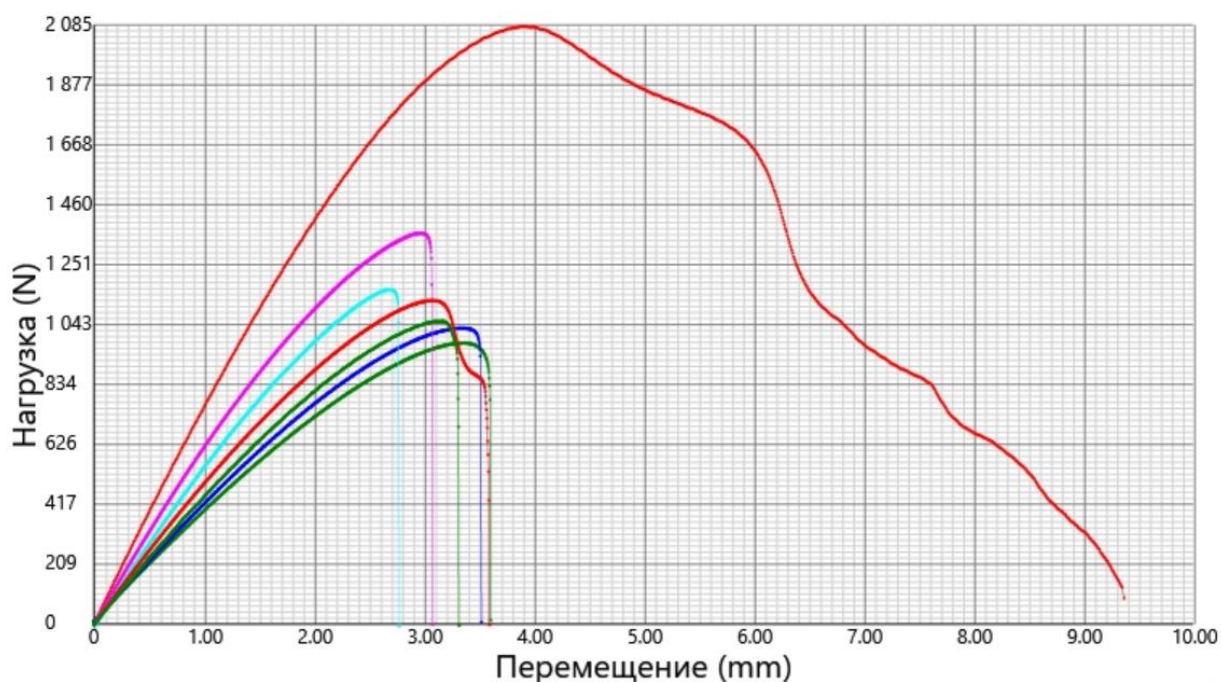


Рисунок 7. График зависимости нагрузки от перемещения при разном процентном заполнении образцов.

Как видно из таблицы 4 и рисунка 7, увеличение плотности заполнения до 85% приводит к практически линейному росту массы и времени печати, но прочность возрастает нелинейно. Наиболее резкий скачок прочности наблюдается при переходе от 85% к 100% (+52,9% по нагрузке). Образцы с плотностью 15–85% имеют предел прочности в 1,5–2,2 раза ниже, чем у 100%-ных образцов. При этом характер разрушения при плотностях ниже 85% становится хрупким (малое удлинение), а при 100% – вязким.

Практический вывод: для нагруженных деталей из PETG предпочтительно 100% заполнение. При невозможности (экономия материала, снижение веса) можно использовать плотность 85% – прочность составит ~65% от максимальной. Дальнейшее снижение процентного заполнения образцов существенно ухудшает механические свойства.

Научное обоснование полученных результатов

Достоверность результатов обеспечивается:

- аттестованным оборудованием (разрывная машина с классом точности 0,5%);
- испытаниями по стандартной методике ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012);
- статистической обработкой (по 5 образцов на точку, указаны средние значения);
- визуальным и инструментальным контролем геометрии и характера разрушения.

Физический механизм наблюдаемых зависимостей: при низких температурах (<245 °С) вязкость расплава выше, межслойная адгезия недостаточна, что приводит к преждевременному разрушению по границам дорожек. При 245 °С достигается оптимальное течение, полимерные цепи успевают диффундировать через границы. Влияние структуры заполнения незначительно, поскольку при 30% плотности разрушение в первую очередь инициируется в зонах несплошности (пустоты), а геометрия перегородок не меняет общую площадь поперечного сечения, несущего нагрузку. Резкое повышение прочности при 100% заполнении объясняется отсутствием внутренних концентраторов напряжений и непрерывностью материала.

Выводы

По результатам проведённой работы можно сделать следующие выводы:

1. **Температура печати** существенно влияет на прочность PETG-пластика. Оптимальной является 245 °С, при которой предел прочности достигает 52,25 МПа, а относительное удлинение – 69,2%. В диапазоне 220–240 °С прочность снижается незначительно, относительное удлинение снижается в 3...5 раз.

2. **Тип внутренней структуры заполнения** (при 30% плотности) не является критическим фактором: максимальная разница по прочности между разными структурами не превышает 17%. Структуру можно выбирать исходя из минимального времени печати и/или расхода материала.

3. **Плотность заполнения** – ключевой параметр. Для получения максимальной прочности необходимо 100% заполнение. Снижение заполнения до 85% даёт снижение прочности на 35% от максимальной, дальнейшее снижение нецелесообразно для нагруженных деталей.

4. Полученные количественные зависимости могут быть использованы при проектировании деталей из PETG, работающих в условиях растяжения.

Перспективы дальнейших исследований включают:

- изучение влияния скорости печати и высоты слоя на прочность;
- исследование композитных пластиков (PETG с углеродным волокном и др.);
- испытания при повышенных и пониженных температурах эксплуатации;
- анализ усталостных характеристик.

Список литературы

1. Полимерные материалы: влияние условий эксплуатации на прочность полимеров // PLASTINFO. – URL: <https://plastinfo.ru/> (дата обращения: 23.04.2026).
2. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Стандартиформ, 2017. – 23 с.
3. Нагрев и деформация полимеров: поведение и физическое состояние пластмасс. – URL: <https://polymernagrev.ru/nagrev-v-proizvodstve/nagrev-i-deformatsiya-polimerov-povedenie-i-fizicheskoe-sostoyanie-plastmass/> (дата обращения: 23.04.2026).
4. Исчерпывающее руководство по заполнению в 3D-печати // Creality Cloud. – URL: <https://www.crealitycloud.com/ru/blog/tutorials/infill-3d-printing> (дата обращения: 23.04.2026).
5. Заполнение в 3D печати. Разновидности и какое выбрать? // 3D-DIY. – URL: <https://3d-diy.ru/wiki/3d-printery/zapolnenie-3d-pechati-raznovidnosti/> (дата обращения: 23.04.2026).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ LAS СТЕКЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Перкин Ю.А.^{1,2}, Зайчук Т.В.¹, Анашкина А.А.^{1,2}

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»
Обнинск, Россия

E-mail: info@technologiya.ru

²ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»
Москва, Россия

Аннотация. Определены кристаллизационные свойства литийалюмосиликатного (LAS) стекла, применяемого для изготовления изделий из сподуменовой стеклокерамики, определены температурно-временные условия для обеспечения максимальной скорости зародышеобразования – 710 °С с выдержкой 2,5 ч. Оптимизирован процесс кристаллизации стекла – увеличена энергоэффективность использования высокотемпературного оборудования более чем в 2 раза.

Ключевые слова: литийалюмосиликатное стекло, сподумен, стеклокерамика, зародышеобразование, кристаллизация, метод Маротта.

Введение

Стеклокерамические материалы на основе стекол, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, широко применяют как конструкционные материалы, обладающие радиопрозрачными свойствами. Одним из таких материалов является стеклокерамика LAS состава.

Основным этапом в технологии производства такой керамики является приготовление водных суспензий на основе закристаллизованного LAS стекла, которое представляет собой поликристаллический материал β -сподуменового состава.

Режимы термообработки для кристаллизации стекла неоднократно уточнялись исследователями [1-6]. Изначально была предложена двухэтапная термообработка с выдержками 5 ч при 650 °С (зародышеобразование) и до 12 ч при 1180 °С (кристаллизация), обеспечивающая высокую прочность керамического материала [1-2]. В этих условиях происходит термообработка стекол в производстве. Позже те же авторы скорректировали температурные интервалы до 630-670 °С и 1150-1175 °С соответственно. [3]. В последующих работах [4-5] был рассмотрен способ предварительной кристаллизации при 850 °С. В недавнем исследовании была предложена уточненная двухступенчатая термообработка отформованного материала из аморфного стекла с выдержками 3 ч при 700 °С и 7 ч при 1250 °С, позволившая получить стеклокерамику с более высокими показателями плотности и прочности по сравнению со стандартным режимом [6].

Настоящая работа направлена на определение температуры зародышеобразования в LAS стекле, при которой скорость образования зародышей и их количество максимальны, с целью формирования тонкокристаллической структуры стекла заданного фазового состава, обеспечивающей получение из него высокоплотной стеклокерамики.

Одним из наиболее точных из известных методов определения оптимальных условий зародышеобразования является метод А. Маротта [7-8], основанный на смещении экзотермического пика на кривых термического анализа ДТА стекла в зависимости от термообработки.

Результаты и обсуждение

Объектом исследования являлось LAS стекло состава: 62,5–65,5 SiO₂; 24,0–26,0 Al₂O₃; 3,6–3,9 Li₂O; 4,3–5,5 TiO₂ (мас. %) [6].

По данным ДСК (скорость нагрева 10 °К/мин) температура начала стеклования (T_g) гранулята стекла, находится в интервале от 690 до 710 °С, а температура первого экзотермического пика – от 970 до 988 °С.

Предварительную термообработку образцов проводили при температурах вблизи T_g – от 650 до 750 °С, с шагом 10–20 °С и выдержкой 1 ч. Результаты ДСК образцов после предварительной термообработки представлены в таблице 1.

Температуру зародышеобразования T_{30} определяли по зависимости:

$$\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) = f(T_{T0}), \quad (1)$$

где T_p^0 – температура экзотермического пика исходного стекла;
 T_p – температура максимума экзотермического пика термообработанного стекла;
 T_{T0} – температура обработки стекла.

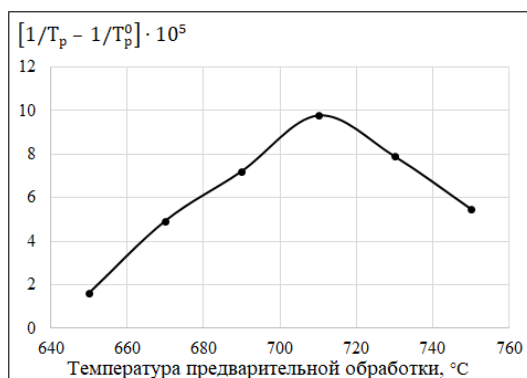
Поскольку наибольшее смещение экзотермического пика происходит в результате обработки при температуре 710 °С (табл. 1), следовательно, данная температура является оптимальной для зародышеобразования в изучаемой системе.

Таблица 1. Результаты ДСК образцов стекла.

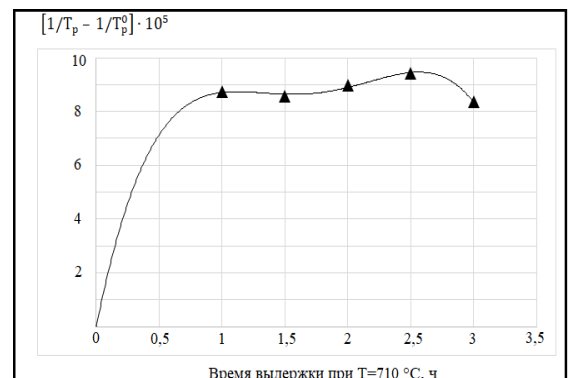
Результаты ДСК образцов термообработанных при 650 – 750 °С, в течение 1 ч.						
Температура термообработки, °С	650	670	690	710	730	750
Температура экз.пика, °С	955	942	910	900	913	938
Результаты ДСК образцов термообработанных при 710°С						
Время выдержки, ч	1	1,5	2	2,5	3	
Температура экз.пика, °С	900	901	987	983	904	

Кроме того, было определено оптимальное время выдержки при найденной температуре, для чего образцы термообработывали с выдержками от 1 до 3 ч. Смещения максимума первого экзотермического пика на кривых ДСК приведены в таблице 1 и представлены в виде зависимости (рис. 1-б).

Из представленных зависимостей следует, что при температуре зародышеобразования 710 °С оптимальная продолжительность выдержки, обеспечивающей формирование максимального количества зародышей, составляет 2,5 ч.



а



б

Рисунок 1. Зависимости $[1/T_p - 1/T_p^0] = f(T_{T0}) - (а)$; $[1/T_p - 1/T_p^0] = f(t_{T0}) - (б)$.

Найденная температура зародышеобразования на 60 °С выше температуры, установленной в действующем тех.процессе, а время выдержки вдвое меньше. Учитывая, что

в действующей технологии при температуре кристаллизации (1180 °С) выдержка достаточно продолжительна, следовательно создаваемая структура закристаллизованного материала не является тонкозернистой. При последующем использовании его в изготовлении крупногабаритных изделий из стеклокерамики данный фактор является определяющим для обеспечения равномерности ее свойств по объему изделий.

Корректность определенных в этой работе условий была подтверждена результатами определения свойств стеклокерамического материала, изготовленного из закристаллизованного в новых условиях стекла.

Закристаллизованное стекло партий А и Б измельчали в шаровых мельницах мокрым помолом до получения высококонцентрированных вязущих суспензий. Суспензии имели близкие реологические параметры и зерновой состав (табл. 2). Изготовленные из суспензий образцы были обожжены при 1250 °С – 7 ч.

Фазовый состав обеих партий стеклокерамики не отличается от состава исходных закристаллизованных стекол партий А и Б – основные фазы: твердые растворы β-сподумена и муллита $Al_6Si_2O_{13}$, а также рутил $\alpha-TiO_2$. Прочность и плотность стеклокерамического материала из стекла Б выше (табл. 2). Очевидно, что структура стекла партии Б является более тонкозернистой, чем стекла партии А, и наличие большего количества кристаллитов и меньших их размеров, приводит к лучшему спеканию и получению стеклокерамики с высокой плотностью

Таблица 2. Параметры шликера и свойства стеклокерамики.

Параметр шликера	Исходный материал – закр.стекло*	
	А	Б
Плотность, ρ , г/см ³	2,11	2,11
Условная вязкость, η , с	69	71
рН	7,4	7,4
Тонина помола, T_{63} , %	6,6	6,4
Содержание частиц до 5 мкм, %	39,04	38,45
Свойства стеклокерамики (средние значения)		
Плотность кажущаяся, $\rho_{каж}$, г/см ³	2,49	2,52
Относительная плотность, %	94,0	95,0
Водопоглощение, W, %	0,05	0,04
Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа	119,6	123,5

*Условия термообработки стекла: А – 650 °С (5 ч) и 1180 °С (7 ч); Б – 710 °С (2,5 ч) и 1180 °С (3 ч).

Разработанный режим термообработки для кристаллизации стекла позволяет снизить энергопотребление печей с номинальной мощностью 18 кВт более чем в 2 раза со 140 – 145 кВт·до 65 – 70 кВт·ч.

Заключение

Температурно-временные условия зародышеобразования в LAS стекле, определенные методом Маротта, корректны. Закристаллизованные в установленных условиях стекла имеют более тонкозернистую кристаллическую структуру, что позволит применять для их изготовления стеклокерамических изделий и обеспечить равномерность свойств по их объему.

Сравнение энергопотребления при кристаллизации партий (А и Б) свидетельствует о высокой энергоэффективности оптимизированного режима.

Список литературы

1. Суздальцев Е.И., Куракин В.И. Анализ влияния условий синтеза на свойства стеклокерамических материалов и построение математической модели термообработки стекла и керамики литийалюмосиликатного состава // Огнеупоры и техническая керамика, 2001, №9, с.37-41.

2. Е.И. Суздальцев, С.П. Бородай, А.С. Хамицаев, Д.В. Харитонов Исследование предкристаллизационных изменений в стекле и стеклокерамике литийалюмосиликатного состава методом ИК-спектроскопии // Огнеупоры и техническая керамика, 2003, №8, с.5-11.
3. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Исследование механизма спекания и кристаллизации стеклокерамики литийалюмосиликатного состава // Огнеупоры и техническая керамика, 2003, № 12, с.16-22.
4. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Ермолаев А.С. Исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла и его использования для изготовления изделий радиотехнического назначения // Новые огнеупоры, 2013, № 6; с.49-53
5. Суздальцев Е.И., Ермолаев А.С. Исследование кристаллизации литийалюмосиликатного стекла в интервале 825 – 875 °С // Новые Огнеупоры, 2015; № 1, с.42-45.
6. Северенков И.А., Зайчук Т.В., Вандрай С.Н., Анашкин Д.А. Кристаллизационная способность порошков литийалюмосиликатного стекла // Огнеупоры и техническая керамика, 2020, № 1-2, с.3-9.
7. Marotta A., Saiello S., Branda F., et al. Nucleation and crystal growth in Na₂O-2CaO-3SiO₂ glass: a DTA study // Thermohim. Acta. 1981. V. 46, No. 2. P. 123-129.
8. Marotta A., Buri A., Branda F. Nucleation in glass and differential thermal analysis // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 341-344.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Пимкин Р.А.^{1,2}, Кораблева Е.А.¹, Анашкина А.А.^{1,2}

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»
Обнинск, Россия

²«Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
Москва, Россия

E-mail: info@technologiya.ru

Аннотация. Рассмотрен способ получения химически инертных и газоплотных чувствительных элементов на основе оксида гафния со стабилизирующими добавками оксидов (Y_2O_3 , Gd_2O_3) с относительной плотностью до 98 %. Рассмотрена микроструктура спеченной керамики с размером частиц до 1-2 мкм, которые состоят из наноразмерных кристаллитов. Приведены свойства полученных керамических чувствительных элементов.

Ключевые слова: Стабилизированный оксид гафния, твердые электролиты, химическое осаждение, холодное изостатическое прессование.

Введение

Тугоплавкие оксиды циркония и гафния, а также твердые растворы на их основе со стабилизирующими добавками оксидов (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , CaO , MgO) обладают ионной проводимостью по кислороду при повышении температуры от 350-500°C и являются твердыми электролитами. Ионная проводимость обеспечивается наличием в кристаллической решетке носителей тока – ионов или вакансий, которые сами по себе являются точечными дефектами. Керамические материалы, обладающие свойствами твердых электролитов, применяются в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) для датчиков определения концентрации кислорода в газах и расплавах металлов [1].

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по синтезу керамики на основе оксида гафния в системах $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ для изготовления чувствительных элементов для определения концентрации кислорода в расплавах натрия. Известно, что оксид гафния не взаимодействует с расплавом натрия при 600°C, а оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, полностью растворяется в расплаве натрия при 630°C в течение 10 часов [2].

Чувствительные элементы на основе твердоэлектролитной керамики, работающие в жидком теплоносителе в качестве датчиков активности кислорода, должны обладать следующими свойствами:

- исключительно или преимущественно ионным характером проводимости, так как появление электронной составляющей приводит к развитию поляризационных явлений на электродах и занижению измеряемого значения ЭДС;
- высокой газоплотностью, т.е. керамика должна быть практически непроницаемой для газообразного кислорода, так как перенос газообразного кислорода по толщине твёрдого электролита также приводит к явлению поляризации;
- высокой химической устойчивостью против воздействия расплавов металлов натрия;
- высокой термической стойкостью, т.е. способностью выдерживать без разрушения термические напряжения при многократных изменениях температуры, обеспечивая возможность погружения твёрдых электролитов в расплав натрия;
- стабильностью механических свойств в процессе длительной эксплуатации [3].

Таким образом, целью данного исследования было получение газоплотных и фазоустойчивых чувствительных элементов из керамики на основе оксида гафния в системах

$\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, выдерживающих многократные нагрев до 600°C и охлаждение до 20°C .

Результаты и обсуждение

Для получения ЧЭ с заданными свойствами разработаны керамические материалы на основе оксида гафния, стабилизированного оксидом иттрия в количестве 4 мол.% и оксидом гадолиния 8 мол.%, предназначенные для изготовления газоплотных чувствительных элементов датчиков концентрации кислорода в расплаве натрия при температуре $550\text{--}600^\circ\text{C}$ для работы в течении длительного времени. Сочетание свойств: высокая плотность, отсутствие пористости, химическая инертность к расплаву натрия – делают керамику из оксида гафния незаменимой при разработке ядерных реакторов с натриевым теплоносителем.

В АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина» разработана технология получения порошка состава $\text{HfO}_2 - 4\text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - 6\text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - 8\text{ мол.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$ методом химического осаждения. Метод осаждения в химическом реакторе позволяет регулировать морфологические характеристики частиц порошка на стадии осаждения и обеспечивает равномерность распределения вводимых добавок. Контролируемый процесс удаления физически и химически связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды позволяет получать частицы порошка с контролируемой степенью агломерации [4-5]. Из полученного порошка изготавливают чувствительные элементы методом холодного изостатического прессования и спекают их при 1700°C до относительной плотности 98 %. Активное спекание керамики на основе HfO_2 с добавками Y_2O_3 , Gd_2O_3 происходит благодаря полиморфному превращению моноклинной кристаллической фазы в порошке в тетрагональную и кубическую в керамике. Структура спеченной керамики мелкокристаллическая с размером частиц до 1-2 мкм, которые состоят из наноразмерных кристаллитов (рисунок 1).

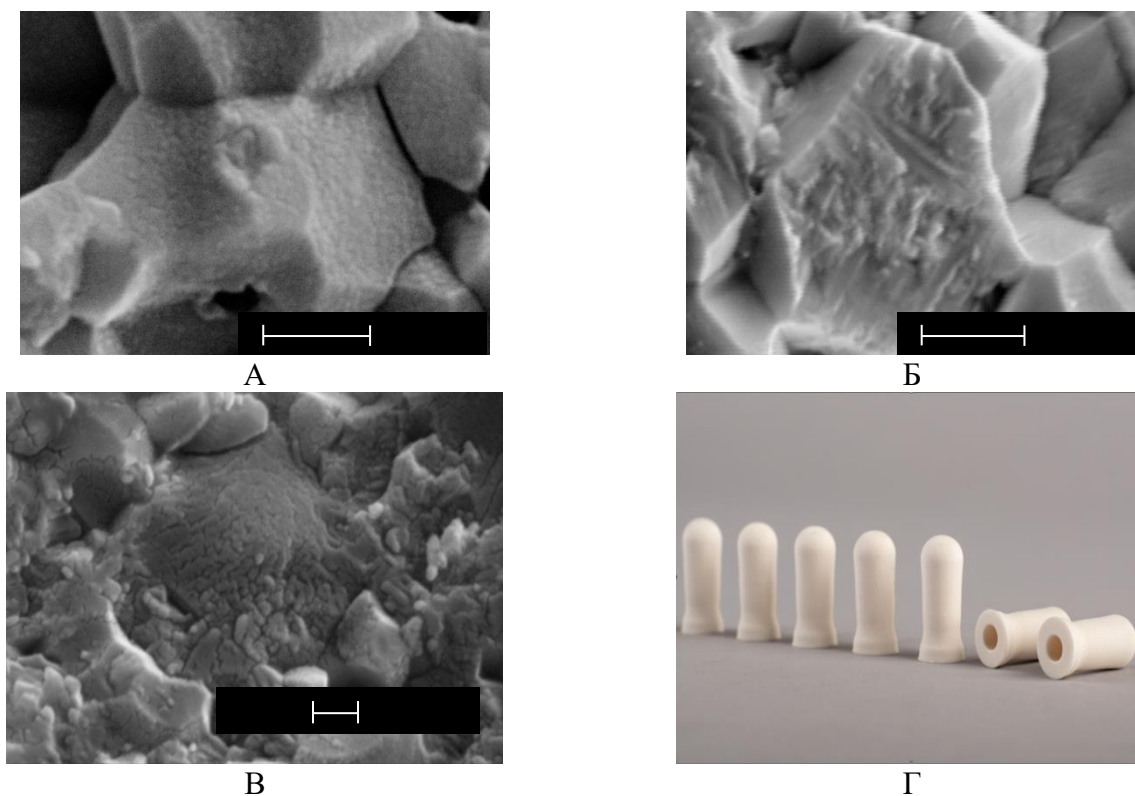


Рисунок 1. Микроструктура образцов спеченной керамики $\text{HfO}_2 - 4(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - А, $\text{HfO}_2 - 6(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Б; $\text{HfO}_2 - 8(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ - В, внешний вид чувствительных элементов в виде пробирки - Г.

При проведении термоиспытаний в количестве 20 циклов нагрева до 600°C и охлаждения до 20°C, установлено, что фазовый состав полученных керамических чувствительных элементов не изменился.

Свойства керамических чувствительных элементов в виде пробирки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученных чувствительных элементов из керамики на основе HfO₂

№	Химический состав, мас.%		γ , г/см ³	П _{откр} , %	Фазовый состав (m/c), %	$\alpha_{20-t} \times 10^7 \cdot K^{-1}$,
1	HfO ₂	96,0	9,65±0,1	0,01	m — 86 c — 14	100°C 80 500°C 90 1000°C 95
	Y ₂ O ₃	4,0				
2	HfO ₂	96,0	9,80±0,1	0,01	m — 25 c — 75	100°C 85 500°C 90 1000°C 95
	Y ₂ O ₃	6,0				
3	HfO ₂	96,0	9,85±0,1	0,01	c — 100	100°C 90 500°C 95 1000°C 96
	Gd ₂ O ₃	8,0				

γ – кажущаяся плотность, П_{откр} – открытая пористость; m – моноклинная, c – кубическая кристаллическая фаза; α – (ТКЛР) температурный коэффициент линейного расширения.

Заключение

Для получения химически инертных, газоплотных и фазоустойчивых чувствительных элементов необходимо использовать в качестве исходных материалов порошки оксидов, полученных методом химического осаждения.

В качестве метода формования высокоплотной керамики выбран способ холодного изостатического прессования, позволяющий получать газоплотные чувствительные элементы с высокой плотностью после спекания из химически осажденных порошков на основе оксида гафния, стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния.

Список литературы

1. Специальные керамические огнеупоры. Высокотемпературные материалы на основе диоксида циркония: учеб. пособие / Д.В. Харитонов, Е.А. Кораблева, Д.О. Лемшев, А.А. Анашкина. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. – 156 с.
2. Блохин В.А., Борисов В.В. Жмурин В.Г. и др. // Экспериментальное исследование применимости твердооксидного электролита для определения нижней границы контроля кислорода в натрии – Серия: Ядерно-реакторные константы, выпуск 2, 2021г.- с.174 -180.
3. J.-L. Courouau^a, J. Fouletier^b, M. C. Steilb // HfO₂-Based Electrolyte Potentiometric Oxygen Sensors for Liquid Sodium Electrochimica Acta V. 331, -2020, J. M. McKee, D. R. Vissers, P. A. Nelson, B. R. Grundy, E. Berkey, and G. R. Taylor, Nuclear Technology, 21, 217 (1974).
4. L. Courouau, J. Fouletier, M.C. Steil // HfO₂-based electrolyte potentiometric oxygen sensors for liquid sodium J. - Journal Pre-proof Electrochimica Acta, 2019.
5. Пимкин Р.А., Кораблева Е.А., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. // Влияния способов химического осаждения порошков на основе ZrO₂ на физико-химические свойства твердых электролитов / Вестник технологического университета. 2026. Т.29. №3. С. 93-98.

Секция 4

Композиционные и порошковые материалы

ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ

Кудияров В.Н., Кенжиев А.

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
Инженерная школа ядерных технологий, Отделение экспериментальной физики
Томск, Россия
E-mail: kudiyarov@tpu.ru

Введение

Развитие водородной энергетики в России имеет особое значение и сфокусировано на поиске и разработке наиболее эффективного, безопасного и экономически выгодного материала-накопителя водорода. Все это направлено непосредственно на решение задачи в области хранения и транспортировки водорода [1-3]. Хранение водорода в твердом теле (в химически связанном состоянии) выступает одним из таких способов, которое отвечает необходимым требованиям безопасности, экономической целесообразности и эффективности. В качестве одного из наиболее привлекательных материалов, который исследуется в последние десятилетия, используют гидрид магния, имеющий высокую сорбционную емкость по водороду (порядка 7,66 масс. %), достаточную распространенность в земной коре (более 2,4 %) и безопасность хранения при низких давлениях. При этом, магний имеет высокую прочность связей металл-водород, из-за чего имеет крайне высокую температуру и давление фазового перехода в гидрид. Она составляет порядка 400 °С при давлении около 30 атм., что несомненно затрудняет его использование в мобильных системах [4-5]. В настоящей работе продемонстрировано влияние порошка никеля, произведенного методом электрического взрыва проводников [6-7] и углеродных нанотрубок, варьируемых в широком диапазоне составов (1-25 масс. %). Все это направлено на достижение синергетического эффекта в улучшении термодинамических характеристик описываемых композиционных материалов.

Экспериментальная часть

В данной работе был синтезирован композит на основе гидрида магния и нанопорошка никеля в количестве 20 масс. %, полученного методом электрического взрыва проводов (EENi), с добавлением УНТ в количестве 1-25 масс. %. Использовался магниевый порошок МПФ-4 с высокой чистотой 99,2% и размером частиц в диапазоне (50-300) мкм. Синтез композита MgH₂-наноNi-УНТ проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Ранее экспериментально были подобраны оптимальные параметры синтеза: скорость вращения 900 об/мин, время измельчения 120 минут, соотношение массы шаров к порошку составляло 20:1 [6, 8-10]. Все операции по подготовке образцов, включая распаковку, загрузку в мельницу для измельчения и в экспериментальные камеры, проводили в перчаточном боксе (SPEX GB 02M) в атмосфере очищенного аргона (99,999%).

После синтеза материалов были получены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), представленные на рисунке 1.

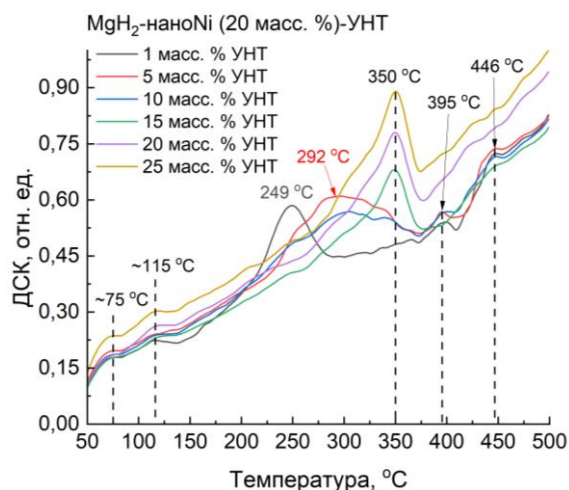


Рисунок 1. Кривые ДСК для композита MgH_2 -наноNi-УНТ.

По полученным данным ТГА можно установить, что композит MgH_2 -наноNi (20 мас. %) с добавлением 1 масс. % УНТ имеет наиболее низкую температуру выхода водорода и характеризуется началом выхода водорода при 75 °С. Наиболее выраженный пик выхода водорода наблюдается при 249 °С. С дальнейшим увеличением массового содержания углеродных нанотрубок происходит сдвиг термодесорбционного пика в сторону более высоких температур, вместе с чем происходит уменьшение водородной емкости. Наблюдение выхода водорода связано с синергетическим эффектом от добавления наноNi и УНТ, где наноразмерный порошок никеля играет роль катализатора в снижении температуры выхода водорода, а УНТ улучшают скорость реакции материала с водородом, создавая дополнительные диффузионные пути за счет трубчатой структуры материала. Частицы никеля также играют роль центров рекомбинации и диссоциации водорода за счет изменения электронной структуры кристаллической решетки магния в присутствии атомов никеля, согласно теоретическим расчетам.

Анализ морфологии и микроструктуры материалов был проведен при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), что продемонстрировано на рисунке 2.

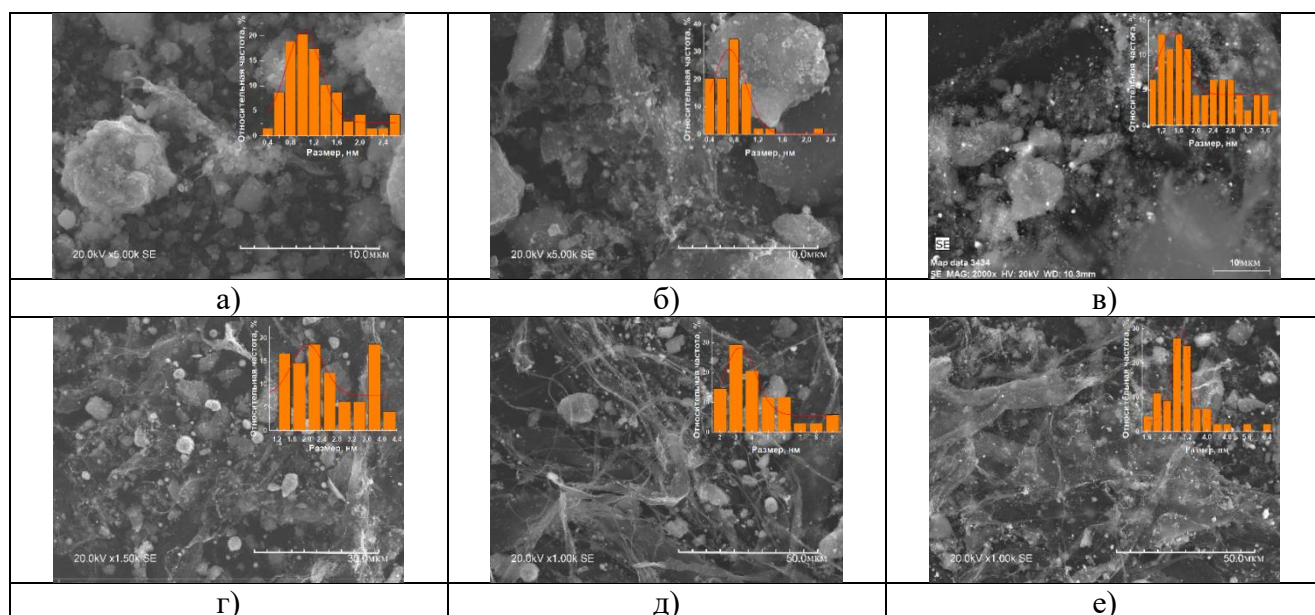


Рисунок 2. СЭМ изображение композитов MgH_2 -наноNi-УНТ: а) 1 мас. %, б) 5 мас. %, в) 10 мас. %, г) 15 мас. %, д) 20 мас.%, е) 25 мас.% с соответствующими гистограммами распределения частиц по размерам.

Микроструктура данных композитов образована разветвленной сетью углеродных нанотрубок, на которых распределены нанодисперсные частицы никеля, что обеспечивает высокую удельную площадь поверхности исследуемых образцов. При повышении массовой доли нанотрубок формируется структура, напоминающая дендритную: трубки сохраняют переплетенность в единую сеть и не разделяются на отдельные волокна. Частицы гидрида магния и наноразмерного никеля фиксируются на поверхности углеродных нанотрубок, причем их средний диаметр составляет $2,0 \pm 0,4$ нм. Никелевые наночастицы сохраняют сферическую конфигурацию, их морфология остается неизменной в ходе синтеза композита. Именно такая микроструктура — с развитой сетью нанотрубок, декорированной ультрадисперсными частицами никеля — является определяющей для реализации функциональных характеристик материала: высокой удельной поверхности, ускоренной кинетики сорбции и десорбции водорода, пониженной стабильности связи в системе металл-водород, а также эффективного переноса заряда.

Согласно данным рентгенофазового анализа, присутствия каких-либо посторонних фаз зафиксировано не было (рис. 3).

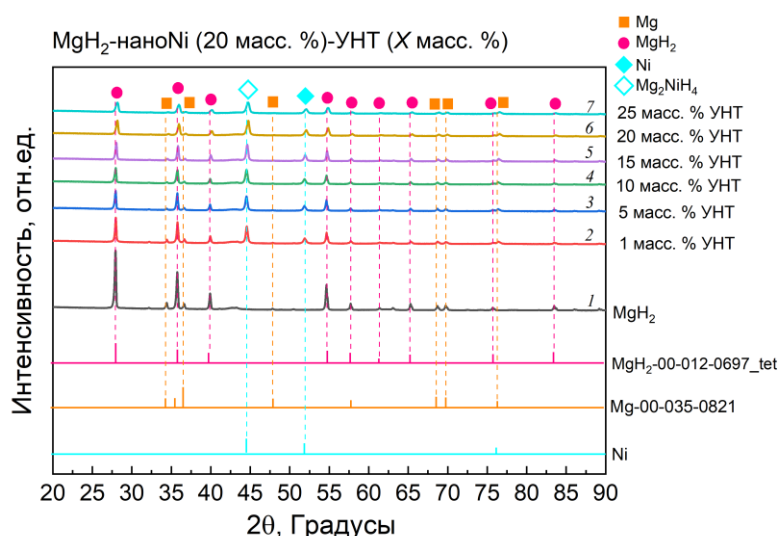


Рисунок 3. Рентгенофазовый анализ композитов MgH₂-наноNi-УНТ.

Как и в более ранних работах [6, 7], была идентифицирована фаза Mg₂NiH₄, выполняющая функцию «водородного насоса», который способствует более легкому проникновению водорода в объем материала и его выходу оттуда благодаря присутствию атомов никеля на поверхности магния.

Заключение

Экспериментально было зафиксировано снижение температуры выделения водорода из композита на основе гидрида магния, допированного наноразмерным никелем и углеродными нанотрубками. При этом нанопорошок никеля выполняет функцию катализатора, снижающего температурный порог десорбции водорода, а углеродные нанотрубки ускоряют кинетику процесса, обеспечивая дополнительные каналы диффузии благодаря своей трубчатой морфологии. Более легкое проникновение и высвобождение водорода из материала связано с механизмом «водородного насоса».

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-10009, <https://rscf.ru/project/25-79-10009/>.

Список литературы

1. Hong H. et al. Structure modification of magnesium hydride for solid hydrogen storage //International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Т. 78. – С. 793-804.
2. Rkhis M. et al. Recent advances in magnesium hydride for solid-state hydrogen storage by mechanical treatment: A DFT study //International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Т. 48. – №. 91. – С. 35650-35660.
3. Zhang Z. et al. A review: Research on molecular dynamic behavior of hydrate-based hydrogen storage //International Journal of Hydrogen Energy. – 2026. – Т. 202. – С. 152922.
4. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2005.
5. Zhao D. et al. Nanosizing enhancement of hydrogen storage performance and mechanism in Mg-based materials: Nano-substrate modulation, nano-catalyst construction, and nano-catalytic mechanisms //Journal of Energy Chemistry. – 2025. – Т. 109. – С. 609-636.
6. Kudiiarov V. N., Kenzhiyev A., Elman R.R., Kurdyumov N., Ushakov I.A., Tereshchenko A. V., Laptev R.S., Kruglyakov M.A., Khomidzoda P.I. The defect structure evolution in MgH₂-EEWNI composites in Hydrogen Sorption–Desorption Processes // Metals. 2025. V. 15. № 1. P. 72.
7. Kudiiarov V.N., Kenzhiyev A., Kurdyumov N., Elman R.R., Svyatkin L.A., Terenteva D.V. Superior catalytic activity of nano sized Ni produced by electrical explosion of wires towards the hydrogen storage of magnesium hydride // International Journal of Hydrogen Energy. 2025. V. 109. P. 436–452.
8. Kudiyarov V.N., Elman R.R., Kurdyumov N.E. The effect of High-Energy ball milling conditions on microstructure and hydrogen desorption properties of magnesium hydride and Single-Walled carbon nanotubes // Metals. 2021. V. 11. № 9. P. 1409.
9. Kudiiarov V.N., Kurdyumov N., Elman R.R., Laptev R.S., Kruglyakov M.A., Ushakov I.A., Tereshchenko A.V., Lider A.M., The defect structure evolution in magnesium hydride/metal-organic framework structures MIL-101 (Cr) composite at high temperature hydrogen sorption-desorption processes // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 966. P. 171534.
10. Kudiiarov V.N., Kurdyumov N., Elman R.R., Svyatkin L.A., Terenteva D.V., Semyonov O. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂/MIL-101(Cr) composite // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 976. P. 173093.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СПЛАВА В95, УПРОЧНЕННОГО КАРБИДОМ КРЕМНИЯ

Курганова Ю.А., Михлик В.М., Говоров М.Д.

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана
Москва, Россия

Аннотация. Предложен технологический подход для получения дисперсно-упрочненных КМ на основе сплава В95 получены образцы КМ системы В95-SiC различного состава. Выявлено образование промежуточной фазы состава MgO или MgAl₂O₄ на границе матрица-наполнитель. По сравнению со сплавом В95 твердость композита после ТО повышается до 30%, предел прочности – до 40%, ударная вязкость – до 20%.

Ключевые слова: композиционный материал, алюминиевый сплав, В95, карбид кремния

Введение

В связи с ускоренным ростом требований к прочностным и эксплуатационным характеристикам материалов, применяющихся в самых разных отраслях промышленности, наблюдается необходимость применения новых или усовершенствования уже имеющихся материалов. Наиболее остро эта необходимость заметна в аэрокосмической промышленности [1].

Одним из широко применяющихся в этой сфере материалов, в силу своих свойств, является высокопрочный алюминиевый сплав В95. Указанный материал применяется, в основном, для изготовления несущих элементов ответственных конструкций в самолетах – стрингеров, лонжеронов, рам, деталей шасси и т.д. [2]. Применение МКМ для изготовления ответственных изделий аэрокосмической промышленности позволит значительным образом снизить итоговую массу летательных аппаратов [3], что в свою очередь приведет к повышению дальности полета или станет важным шагом для развития технологического оснащения и приборной базы, применяемых в летательных устройствах различного назначения.

Рассматриваемый сплав относится к высокопрочным алюминиевым сплавам и редко применяется для получения МКМ, поскольку сочетает в себе несколько механизмов упрочнения, в том числе и за счет выделения дисперсных частиц [4]. Однако, существует возможность еще сильнее повысить механические свойства материала за счет получения на его основе МКМ. Таким образом, целью настоящей работы является получение дисперсно-упрочненного КМ на основе высокопрочного сплава В95 и исследование влияния термообработки на его структуру и свойства.

Материалы и технологии

В качестве матричного материала для создания КМ применялся высокопрочный алюминиевый сплав В95 (Поставщик – Каменск-Уральский металлургический завод, г. Каменск-Уральский, Россия). Состав сплава, согласно сертификату качества, представлен в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав матричного сплава В95.

Элемент	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ni	Al
Содержание, %	0,02	0,10	1,60	0,30	2,70	0,12	6,40	0,04	0,01	основа

В качестве армирующей добавки применялся карбид кремния марки F240, являющийся одним из наиболее доступных и распространенных вариантов наполнителей в алюмоматричных композитах (АКМ) [5]. В Таблице 2 представлен состав полученных образцов.

Таблица 2. Состав полученных образцов.

№ образца	Матрица	Весовой процент SiC
1	B95	-
2	B95	1%
3	B95	5%
4	B95	10%

Для получения образцов, в силу своей вариативности, гибкости и возможности управления параметрами процесса, была выбрана технология жидкофазного замешивания,

Поскольку сплав B95 относится к деформируемым, требуется применение специальных технологий получения КМ на его, либо усовершенствование существующих литейных методов [6]. Путем анализа литературных данных и практических исследований, было предложено применять технологию замешивания в твердо-жидком состоянии, в силу ее схожести с технологией жидкофазной штамповки, применяемой для получения АКМ подобного состава [3, 6].

В силу низкой смачиваемости карбида кремния расплавленным алюминием, на основании существующих исследований [7] было предложено вводить механически активированный порошок при температуре, близкой к температуре расплава, что позволит снизить число дефектов, возникающих из-за большого градиента температур компонентов композита, и дополнительно активировать поверхность частиц армирующей фазы.

Плавление матричного сплава и замешивание армирующей фазы происходило в печи сопротивления F02634.

Полный технологический цикл представлен в Таблице 3, схема установки представлена на Рисунке 1.

Таблица 3. Технологический подход для получения КМ системы B95-SiC.

№ этапа	Технологический этап	Описание
1	Подготовка порошка	Прокаливание и механическая активация порошка карбида кремния. Подогрев в печи до температуры 600°C
2	Плавление	Плавление сплава B95 при температуре 600°C до твердо-жидкого состояния
3	Первичное внедрение армирующей фазы	Порционное введение порошка в расплав и перемешивание
4	Распределение армирующей фазы	Повышение температуры расплава до 720°C и повторное перемешивание
5	Отливка образцов	Разливка в графитовый кристаллизатор

В данной работе были рассмотрены три состояния КМ: литое, после закалки, после закалки с естественным/искусственным старением. Режимы термообработки образцов представлены на Рисунке 2 и в Таблице 4.

Для проведения термообработки образцов и прокаливания порошка карбида кремния применялась печь сопротивления СНО-20/12-И1.

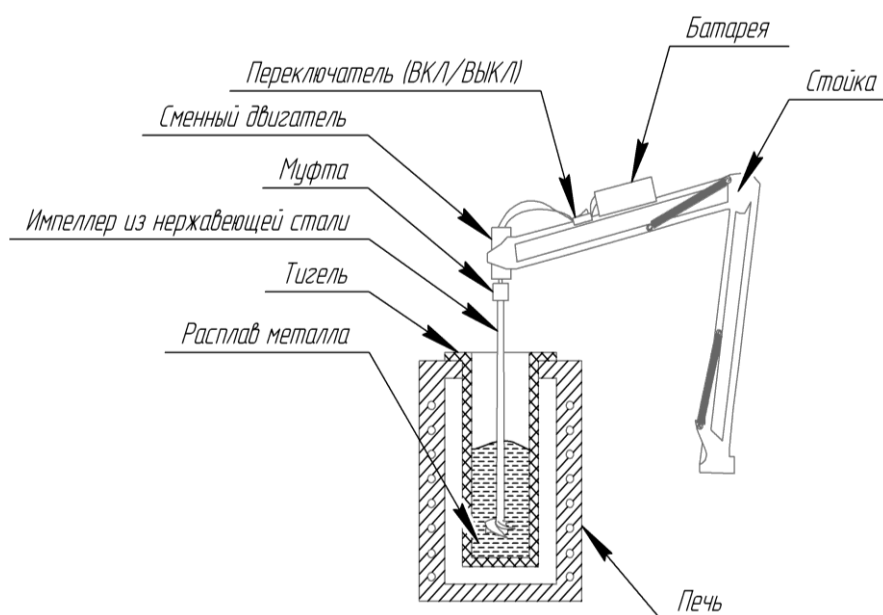


Рисунок 1. Схема установки для получения КМ.

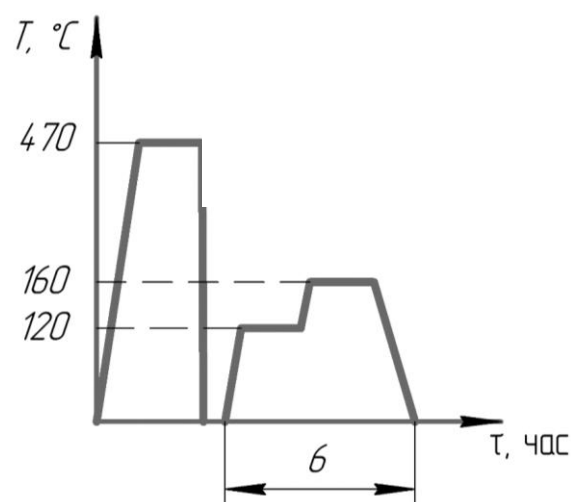


Рисунок 2. Выбранный режим ТО с искусственным старением для сплава В95.

Таблица 4. Режимы ТО образцов КМ.

№ режима	Описание
1	-
2	Закалка 470°C, естественное старение в течение 7 суток
3	Закалка 470°C, ступенчатое старение при 120 – 160°C в течение 6 часов

Для исследования полученных образцов материала применялись следующие методы и оборудование: Оптическая микроскопия (металлографический микроскоп Olympus GX51), электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп Phenom Pro X с приставкой для энергодисперсионного анализа), исследование механических характеристик (микротвердомер ПМТ-3 с нагрузкой 100 г, твердомер Lyric Rockwell Hardness Tester HR-150, универсальная испытательная машина INSTRON 3382, копер маятниковый КМ-30).

Пробоподготовка выполнялась на оборудовании фирмы Struers: отрезной станок Discotom-6, шлифовально-полировальный станок Tegramin-25.

Результаты исследований и их обсуждение

Снимки микроструктуры образцов, не подвергавшихся травлению, при различных увеличениях представлены на Рисунке 3.

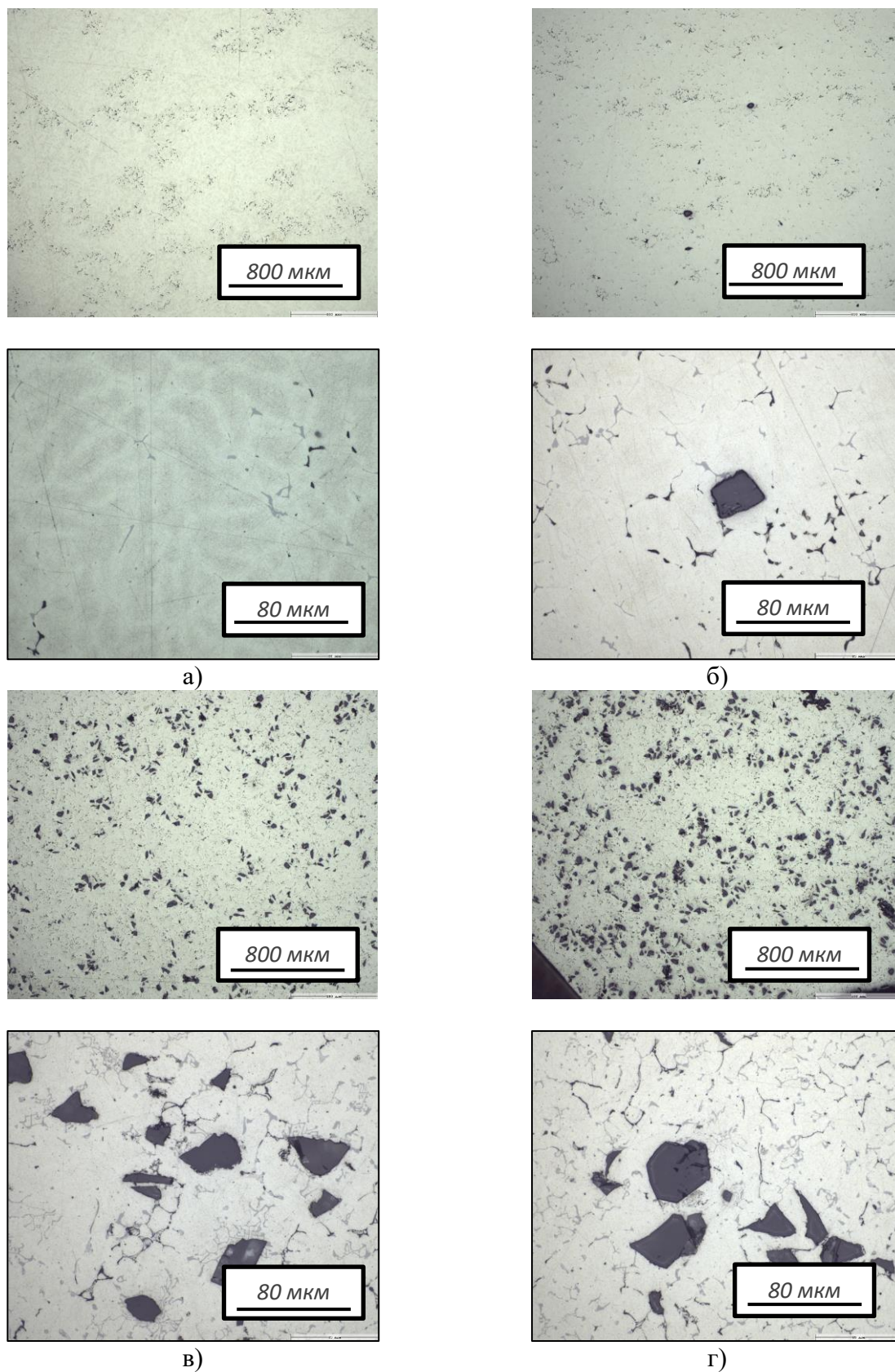


Рисунок 3. Микроструктура литых образцов при увеличениях $\times 25$ и $\times 200$: а) – B95; б) – B95 + 1% SiC; в) – B95 + 5% SiC; г) – B95 + 10% SiC.

Из снимков микроструктуры видно, что предложенный технологический подход обеспечивает эффективное введение карбида кремния в матрицу деформируемого алюминиевого сплава В95 и равномерное его распределение в объеме КМ.

Для определения фаз, образующихся на границе матрица-наполнитель проводилось электронномикроскопическое исследование образца № 4, как обладающего наиболее характерной для КМ структурой, в трех состояниях: в литом виде, после закалки и после закалки со старением. Структуры образцов после естественного и искусственного старения выглядят схожим образом, поэтому, при оценке микроструктур целесообразно объединить их в единую категорию – «после старения».

Изображения, полученные в ходе исследования материалов методами электронной микроскопии (СЭМ) и результаты исследования химического состава по площади и линии представлены на Рисунках 4-6.

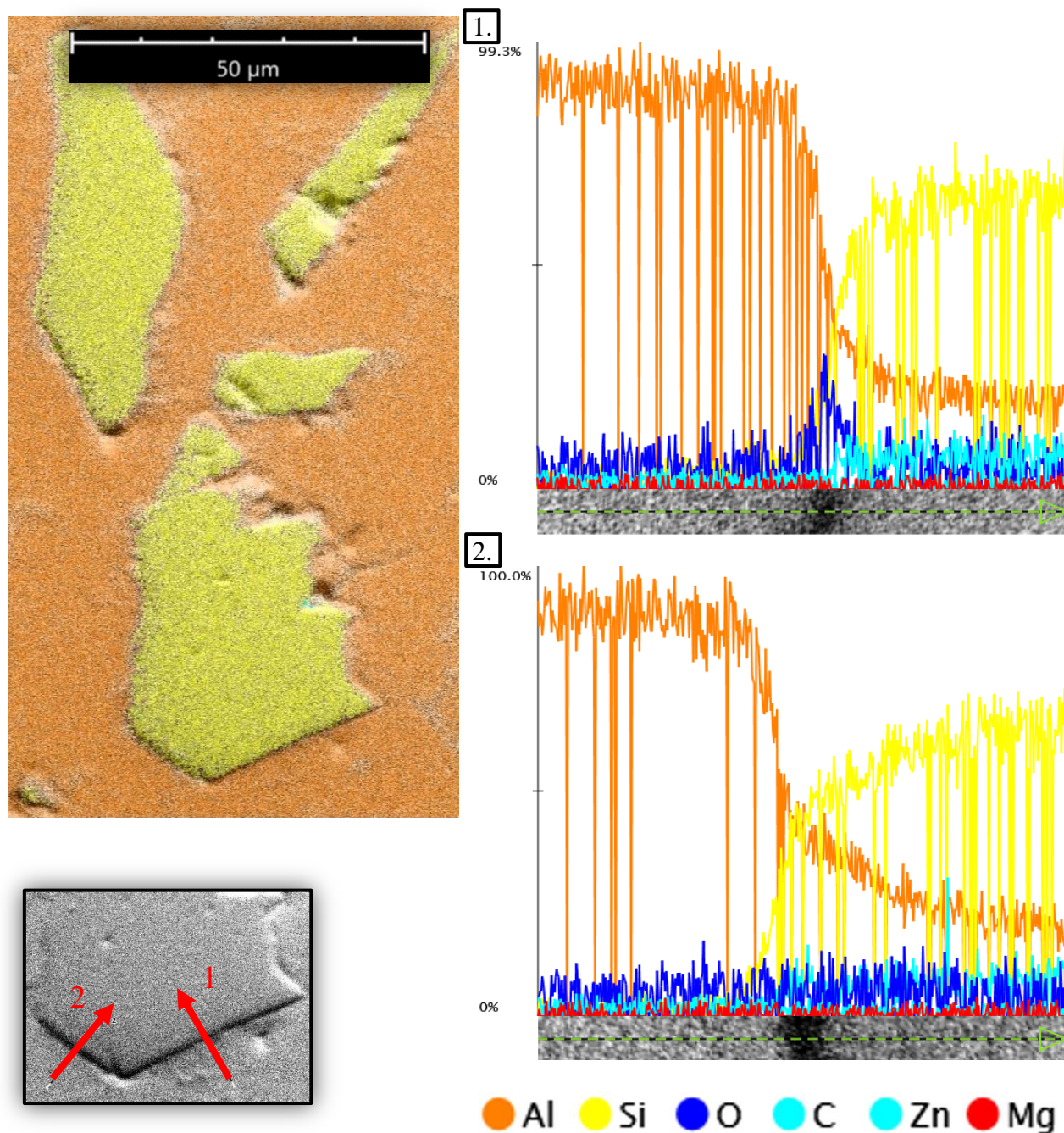


Рисунок 4. Снимок участка образца В95+10%SiC после литья и карта распределения химических элементов.

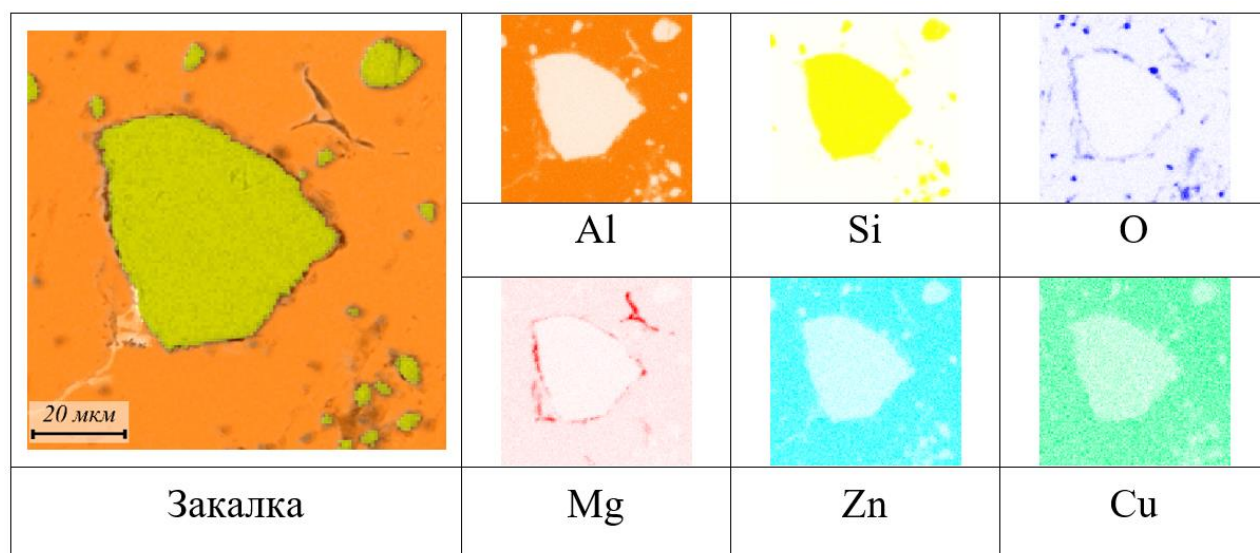
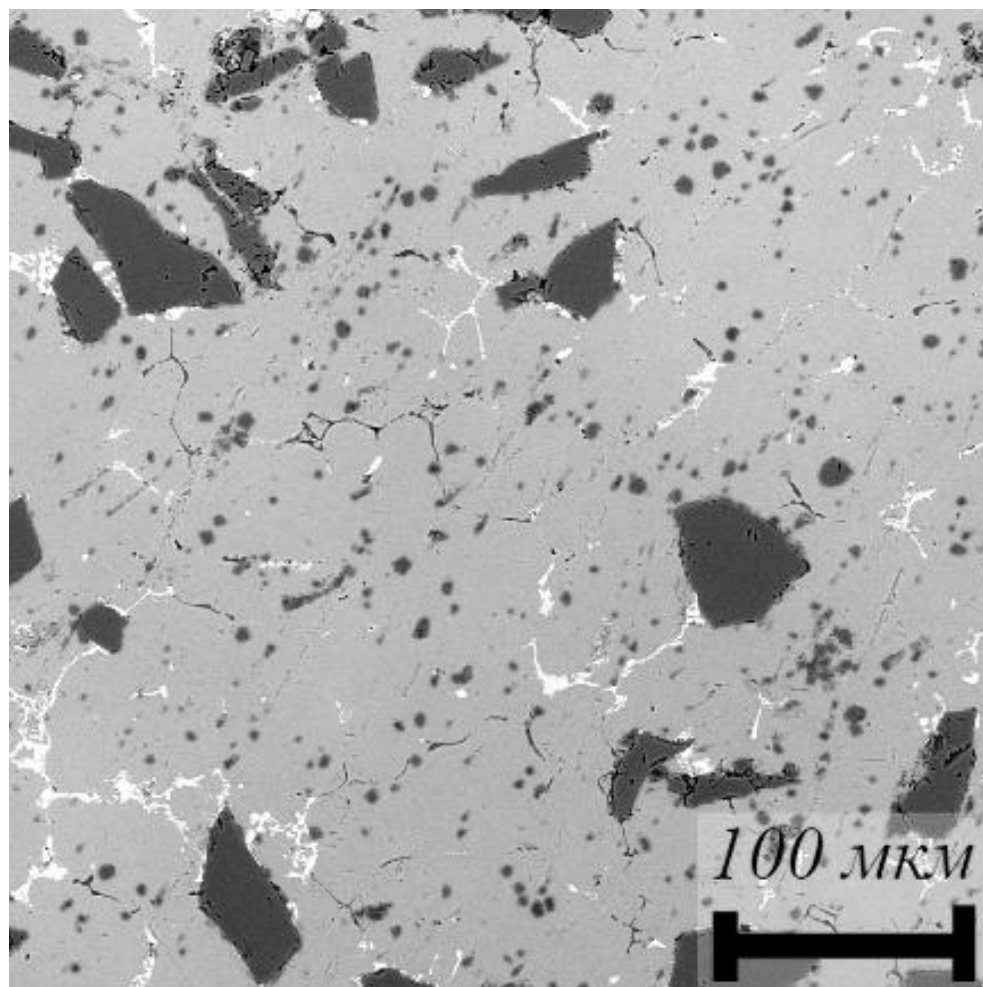
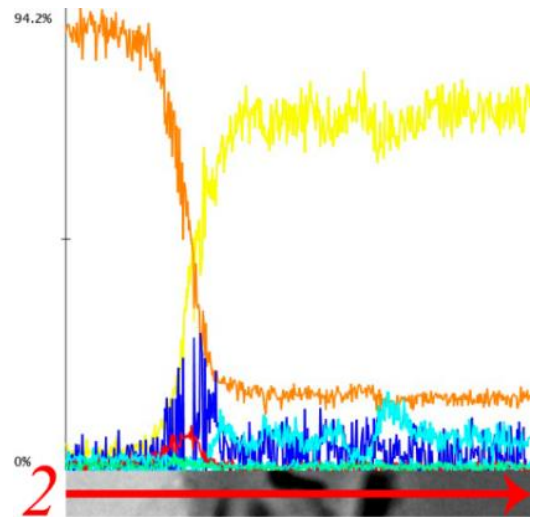
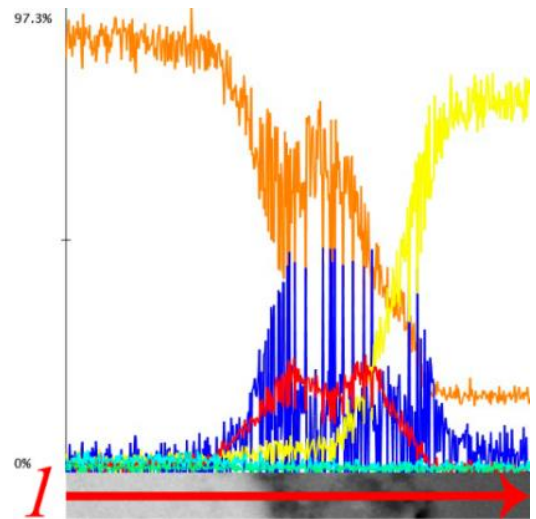
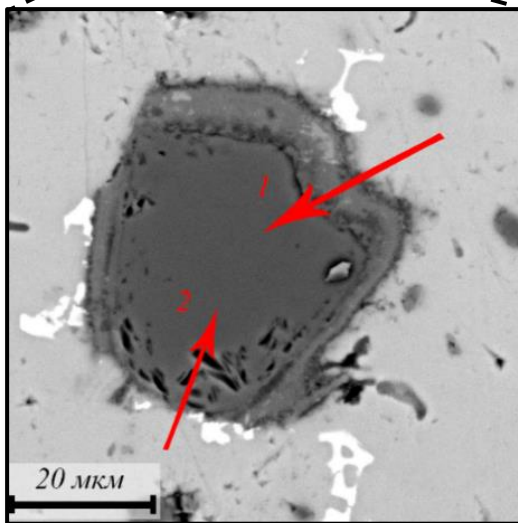
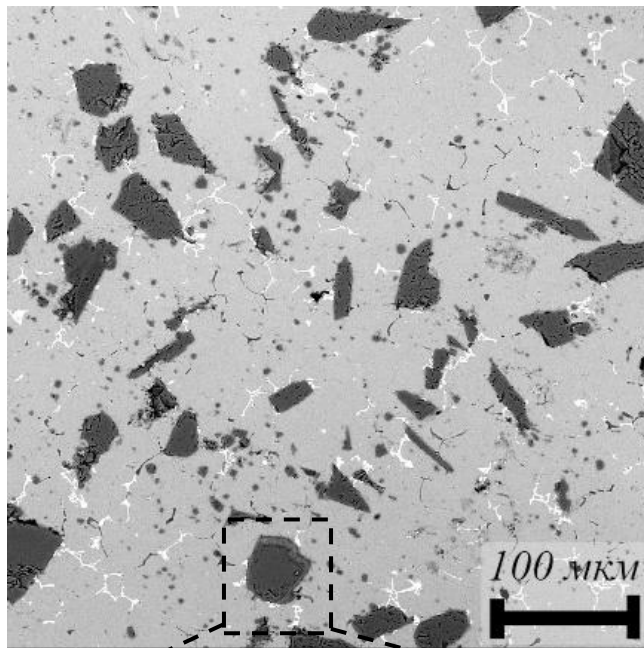


Рисунок 5. Снимок участка образца B95+10%SiC после закалки и карта распределения химических элементов.



● Al ● O ● Si ● Mg ● Zn ● Cu

Рисунок 6. Снимок участка образца B95+10%SiC после закалки и старения и линии распределения химических элементов.

Как видно из результатов СЭМ, на границах между карбидом кремния и матрицей после закалки и закалки со старением образуются соединения на основе магния. Исходя из приблизительной оценки химического состава, полученной в результате картирования, образующаяся фаза является оксидом MgO или шпинелью $MgAl_2O_4$, что согласуется с результатами исследований, проводившихся другими исследователями [8-10]. В то время как после литья указанных соединений не обнаружено.

Результаты измерения микротвердости литых образцов представлены на Рисунке 7. Результаты измерения твердости образцов после закалки и искусственного старения представлены на Рисунке 8. Влияние карбида кремния на кинетику старения представлено на Рисунке 9.

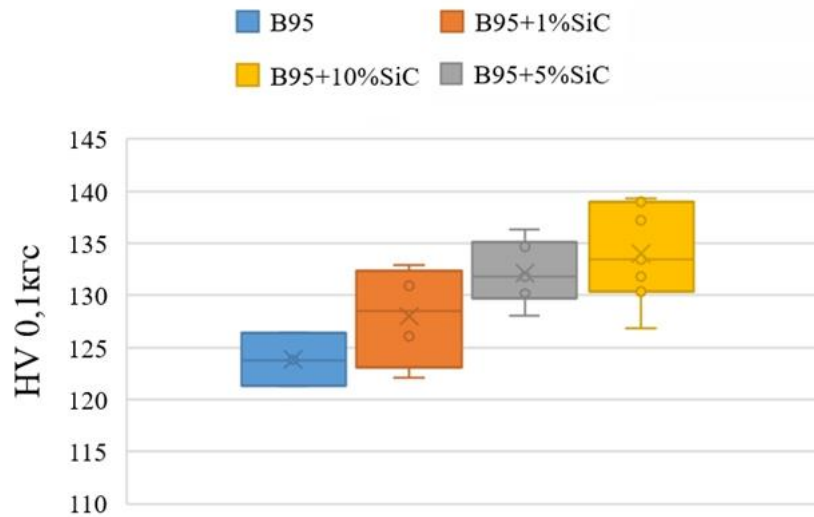


Рисунок 7. Микротвердость литых образцов КМ.

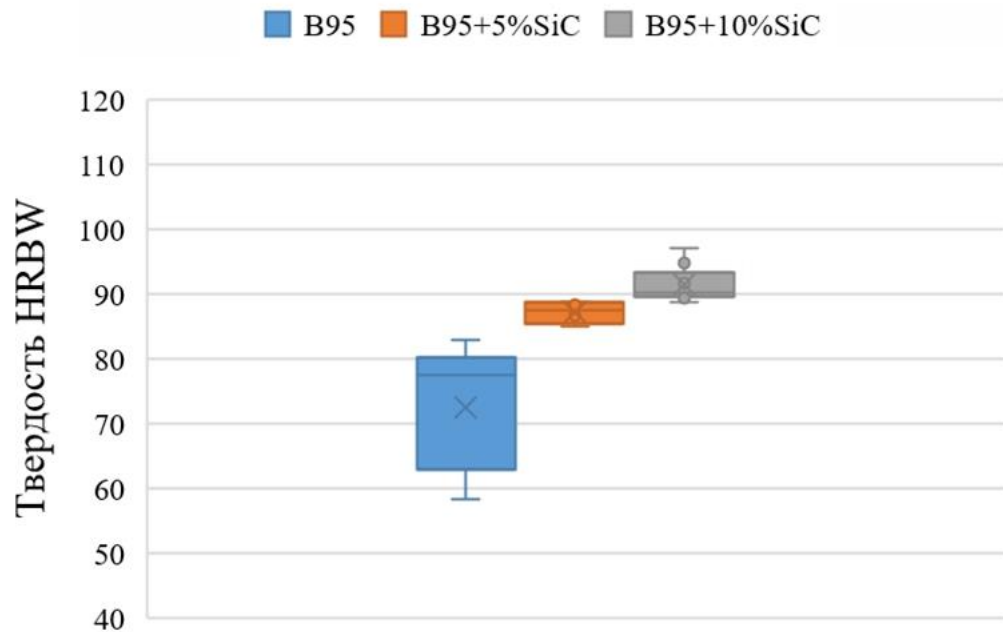


Рисунок 8. Твердость образцов после закалки и искусственного старения.

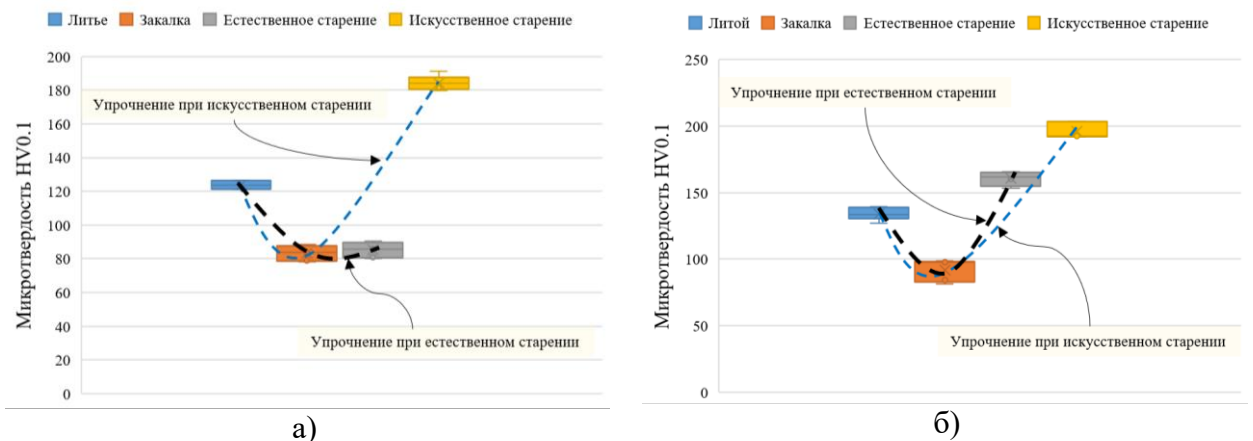


Рисунок 9. Влияние армирующей добавки карбида кремния на кинетику старения сплава B95: а) – сплав B95, б) – B95 + 10% SiC.

Как видно из Рисунка 9, после естественного старения в сплаве В95 наблюдается снижение микротвердости со 125 до 90 НV, для композиции В95 + 10% SiC после естественного старения наблюдается повышение микротвердости со 140 до 160 НV.

Вероятнее всего, это связано с тем, что частицы карбида кремния выступают как места зарождения упрочняющих фаз, образующихся в процессе старения, вследствие чего повышается общая плотность дисперсных включений, способствующих торможению дислокаций. Результатом этого является повышение прочности материала и снижение времени, требуемого для проведения старения КМ по сравнению с исходным сплавом [8]

Результаты испытаний на сжатие образцов сплава В95 и КМ, содержащих 5 и 10% SiC, после закалки и искусственного старения, представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Результаты измерения пределов прочности и текучести сплава В95 и КМ на его основе

№ испытания	Образец	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Деформация при сжатии, %
1	В95	567,0	287,87	25,82
2	В95 + 5% SiC	615,5	408,23	27,06
3	В95 + 10% SiC	808,1	387,85	29,66

Диаграмма «Деформация-Напряжение» при сжатии представлена на Рисунке 10.

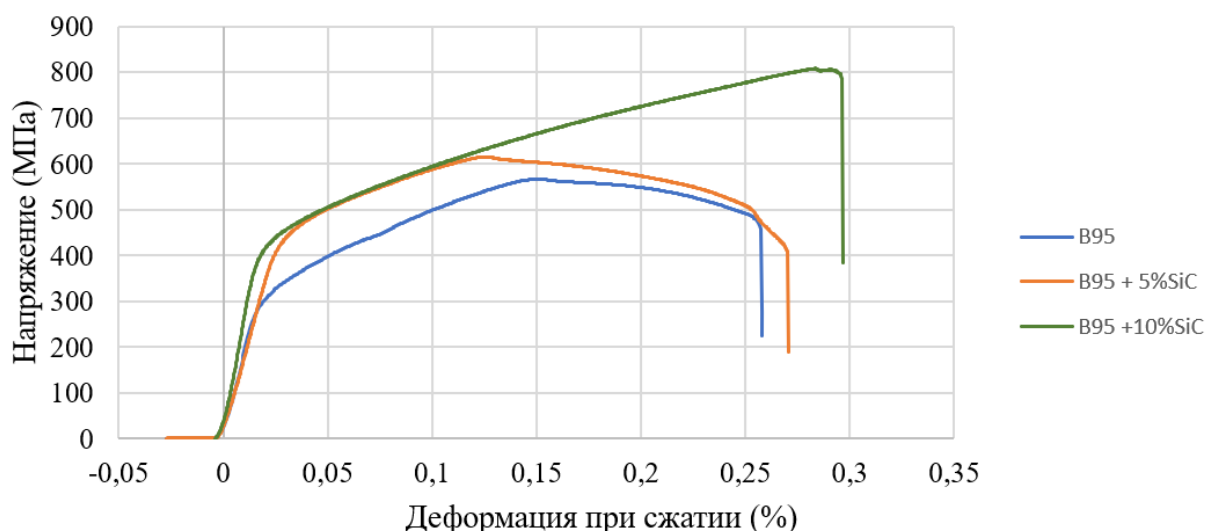


Рисунок 10. Диаграмма сжатия сплава В95 и КМ на его основе.

Из Рисунка 10 видно, что при содержании карбида кремния до 5%, разрушение материала имеет пластичный характер, при содержании карбида кремния 10% разрушение материала уже происходит хрупко. Вероятно, вследствие того, что образующиеся вокруг армирующих частиц и дисперсных выделений поля упругих напряжений достигают критических значений, при которых металл становится неспособен к пластической деформации.

Также были проведены испытания на ударную вязкость полученных образцов КМ. Результаты испытаний представлены на Рисунке 11.

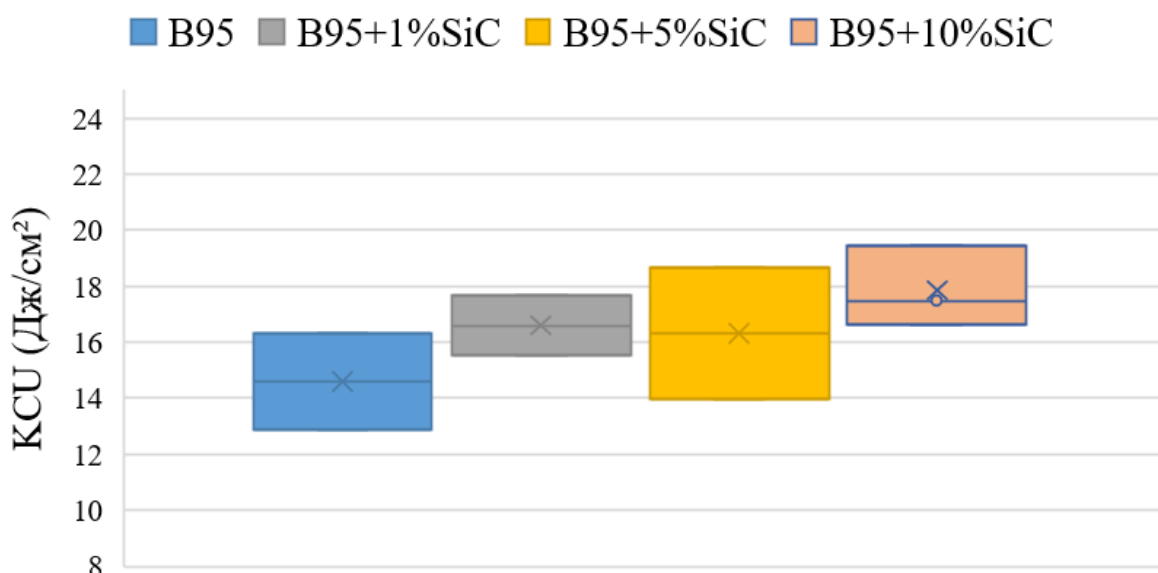


Рисунок 11. Результаты испытаний на ударную вязкость сплава B95 и образцов КМ на его основе.

Таким образом, исходя из результатов проведенных испытаний, следует, что технологический подход предложенный для получения КМ системы B95-SiC, эффективен и может быть применен для повышения механических свойств и эксплуатационных характеристик, а также снижения массы изделий из сплава B95 и материалов подобного класса при сохранении или снижении массо-габаритных параметров, однако, выбор содержания армирующей фазы является важным этапом, поскольку при внедрении карбида кремния в количестве между 5 и 10% (мас.) характер разрушения материала изменяется с пластического на хрупкий.

Выводы

1. Предложен технологический подход для получения КМ на основе сплава B95 и аналогичных алюминиевых сплавов: механическая активация и подогрев порошка карбида кремния → введение в твердо-жидкий матричный сплав при 600°C и перемешивание → подогрев сплава до 720°C и разливка в кристаллизатор.

2. Выявлено образование после термообработки на границе матрица-наполнитель фазы MgO или MgAl₂O₄, по всей вероятности, оказывающей нейтрально-положительное влияние на процесс формирования композиции.

3. По результатам механических испытаний по сравнению со сплавом B95 наблюдается повышение микротвердости литого КМ до 11%, термообработанного – до 10%, твердости термообработанного – до 30%, предела прочности – до 40%, ударной вязкости – до 20%.

4. Подтверждено влияние карбида кремния на повышение прочностных характеристик, приобретаемых материалом в процессе старения и снижение времени, затрачиваемого на проведение естественного старения. Причиной этого является то, что выпадение упрочняющих дисперсных выделений на границах частиц карбида кремния является более энергетически выгодным.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7-17.

2. В.В. Антипов. Алюминиевые деформируемые сплавы. Авиационные материалы и технологию S, 2012г. с 167-182
3. Чернышова Т.А. Литые дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиционные материалы: изготовление, свойства, применение / Т.А. Чернышова, Ю.А. Курганова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова. – Ульяновск : УлГТУ, 2012. – 295 с.
4. Соловьева Ю.Б. Разработка криомеханического упрочнения авиационного сплава В95: дисс. ... канд. техн. наук 05.16.01 / Соловьева Ю.Б. – Москва, 2020. – 109 с.
5. Ицзинь Ч. Разработка алюмоматричных материалов, полученных жидкофазным замешиванием: дисс. ... канд. техн. наук 05.16.09 / Ицзинь Ч. – Москва, 2021. – 160 с.
6. Волочко А.Т. Алюминиевые композиты на основе высокопрочного сплава В95, обработанного активированными дисперсными частицами / А.Т. Волочко, М.С. Ковалько, К.Б. Подболотов, Yangwei Wang, Haiyun Wang // *Литье и металлургия*. 2022. №2. С. 68-77.
7. RSC Adv., 2023,13, 26869-26878
8. Li, B., B. Luo, K.He, L. Zeng,W.Fan,andZ.Bai. Effect of aging on interface characteristics of Al–Mg–Si/SiC composites. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 64915, 2015, pp. 495–499.
9. Alfonso, Ismeli, González, Federico, Soto, Tania E., Vargas, Joel, Aguilar, Claudio, Figueroa, Ignacio A. and González, Gonzalo. "Analysis of the interactions between nonoxide reinforcements and Al–Si–Cu–Mg matrices" *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, vol. 61, no. 1, 2022, pp. 997-1028. <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0271>
10. Wang, N., Wang, Z. & Weatherly, G.C. Formation of magnesium aluminate (spinel) in cast SiC particulate-reinforced Al(A356) metal matrix composites. *Metall Trans A* 23, 1423–1430 (1992). <https://doi.org/10.1007/BF02647325>.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИИ

Степанов С.Т.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель д.т.н., профессор Дядичев В.В.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
профессор кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В статье рассмотрено влияние распределения частиц полимерной смеси по размерам (гранулометрического состава) на реологические и теплофизические характеристики процесса экструзии. Показано, что неоднородность гранул приводит к флуктуациям давления в зоне дозирования, сегрегации компонентов и дефектам готового изделия. Особое внимание уделено критическим параметрам: коэффициенту живого сечения загрузочной воронки и углу естественного откоса. На основе анализа установлено, что оптимальный гранулометрический состав должен содержать не менее 70% частиц размером 2–3 мм при коэффициенте полидисперсности не более 1.5. Предложены практические рекомендации по подготовке смесей для стабилизации экструзионного процесса.

Ключевые слова: гранулометрический состав, экструзия полимеров, полимерная смесь, реология, коэффициент полидисперсности, сегрегация, стабильность давления расплава, загрузочная зона.

Введение

Экструзия является одним из наиболее распространенных методов переработки термопластичных полимеров и полимерных композиций. Качество получаемых изделий (пленок, труб, профилей, гранул) напрямую зависит от стабильности технологического процесса. Среди множества факторов, влияющих на экструзию (температурный профиль, геометрия шнека, скорость вращения), часто недооценивается роль подготовительной стадии – характеристик исходной полимерной смеси, поступающей в бункер экструдера.

Гранулометрический состав (распределение частиц по размерам и форме) определяет характер движения сыпучего материала в загрузочной воронке, зоне твердого транспорта и, как следствие, равномерность заполнения межвинтового пространства. Несмотря на кажущуюся очевидность, на многих производствах смешивают гранулы различных фракций без учета их критических размеров, что приводит к нестабильности крутящего момента на шнеке, пульсациям давления расплава и, в конечном счете, к браку.

Цель данной работы – систематизировать известные теоретические и практические данные о влиянии гранулометрического состава полимерной смеси на кинетику и стабильность процесса экструзии, а также определить количественные критерии оценки пригодности смеси к переработке.

Материалы и методы

Процесс экструзии условно делится на три зоны: загрузки, пластикации и дозирования расплава. Гранулометрический состав оказывает наибольшее влияние именно на первую зону. Загрузочная воронка работает по принципу гравитационного потока сыпучей среды. Согласно теории сыпучих тел, характер истечения определяется соотношением диаметра выходного отверстия воронки (D_0D_0) и максимального размера частицы (d_{\max}). Критическое условие для возникновения сводообразования (арки) описывается неравенством:

Если в смеси присутствуют крупные гранулы (более 5 мм при стандартном сечении горловины экструдера), возникает риск периодического обрушения сводов, что вызывает дискретный характер поступления материала. Это приводит к колебаниям производительности с частотой 0.1–0.5 Гц. Более сложная картина наблюдается при наличии мелкой фракции (пылевидных частиц, «проход» через сито 0.5 мм). Мелкие частицы обладают повышенной склонностью к адгезии к стенкам бункера и шнека, а также к слеживанию. Их присутствие в количестве более 5% масс. приводит к:

1. Увеличению коэффициента внутреннего трения смеси.
2. Снижению угла естественного откоса, что парадоксальным образом ухудшает опорожнение бункера (возникает воронкообразный поток вместо массового).
3. Закоксовыванию материала в мертвых зонах загрузочного патрубка.

Ключевой проблемой полидисперсных смесей является сегрегация (расслоение) при вибрации и загрузке. В процессе работы экструдера бункер испытывает низкочастотные вибрации от привода и механизма резки. Это приводит к эффекту, когда: крупные частицы поднимаются вверх, а мелкие концентрируются у выходного отверстия. В результате через 15–20 минут непрерывной работы состав смеси, поступающей в шнек, становится отличным от исходного. Наблюдается обогащение пристеночного слоя мелкими частицами, которые, как отмечалось выше, ухудшают транспорт [1-4].

Математически процесс смешения гранул в бункере описывается уравнением диффузии с учетом гравитационной сегрегации, но для инженерной практики достаточно помнить критическое значение: **если отношение максимального диаметра гранулы к минимальному (d_{max}/d_{min}) превышает 2.5**, то сегрегация неизбежна при любой интенсивности вибрации.

Нестабильность загрузки и перепады давления расплава напрямую транслируются в геометрические размеры изделия. При экструзии трубы диаметром 50 мм пульсации давления в ± 2 МПа вызывают колебания наружного диаметра до ± 0.8 мм, что выходит за пределы допуска по ГОСТ. Кроме того, захват воздуха между гранулами разных фракций приводит к образованию «серебристых полос» на поверхности из-за окисления включений газа при высоких температурах.

Отдельно стоит отметить влияние гранулометрии на энергоэффективность. Полидисперсные смеси требуют увеличения частоты вращения шнека для поддержания заданной производительности, что повышает температуру расплава за счет диссипации и рискует вызвать термоокислительную деструкцию полимера [5-7]. Также крупные гранулы хуже прогреваются в зоне пластикации, что может приводить к появлению непроплавов в экструдате.

Обсуждение и результаты

Полимерная смесь перед подачей в экструдер подвергается дроблению до заданного гранулометрического состава. Так как она состоит из вторичных полимерных материалов производственного и бытового происхождения выбор гранулометрического состава экструдированного сырья - важное условие получения качественных изделий. От размера частиц исходной смеси зависит стабильность загрузки и работы экструдера и, соответственно качество готового изделия.

Все компоненты смеси отдельно измельчали в дробилке, затем смешивались в соотношении производственный вторичный полимер - 42%, бытовой вторичный полимер - 38%, первичный полимер - 14%, наполнитель - 6%, при влажности 0,5%. Далее смесь отлеживалась в течение часа для равномерного распределения влаги. При достижении в зоне выдавливания и корпусе рабочей температуры, включали привод установки и производили загрузку полимерной смеси с ее последующей обработкой в заданном режиме. После

достижения устойчивого режима работы периодически производили отбор проб экструдата, измеряя значения диаметра экструдата и температуры корпуса.

Для выбора оптимального размера частиц полимерной смеси, подвергаемой экструдированию, была проведена серия экспериментов при следующих параметрах процесса: температуре зоны выдавливания 175°C, частоте вращения шнека 1,0 с⁻¹; длине канала матрицы 0,016 м и диаметре проходного отверстия матрицы 0,004м.; использовался обычный шнек.

После обработки полученных экспериментальных данных была построена зависимость коэффициента однородности от размера частиц полимерной смеси в соответствии с рисунком 1. При экструдировании полимерной смеси с размером частиц до 1,6 мм процесс шел нестабильно, наблюдались резкие пульсации давления. При этом захват полимера в загрузочной зоне происходил неравномерно, что обусловлено преждевременным расплавлением полимера при его контакте с нагретым корпусом экструдера, образованием комков полимера и налипаением его на шнек.

При использовании для экструзии полимерных смесей с размерами частиц от 1,6 до 3,2 и от 3,2 до 6,3 мм процесс шел стабильно. Захват полимера, его транспортирование, последующее сжатие и формование происходило стабильно при малых пульсациях давления расплава полимерной смеси. Экструдат представлял собой трубочки с равномерной по сечению однородной структурой.

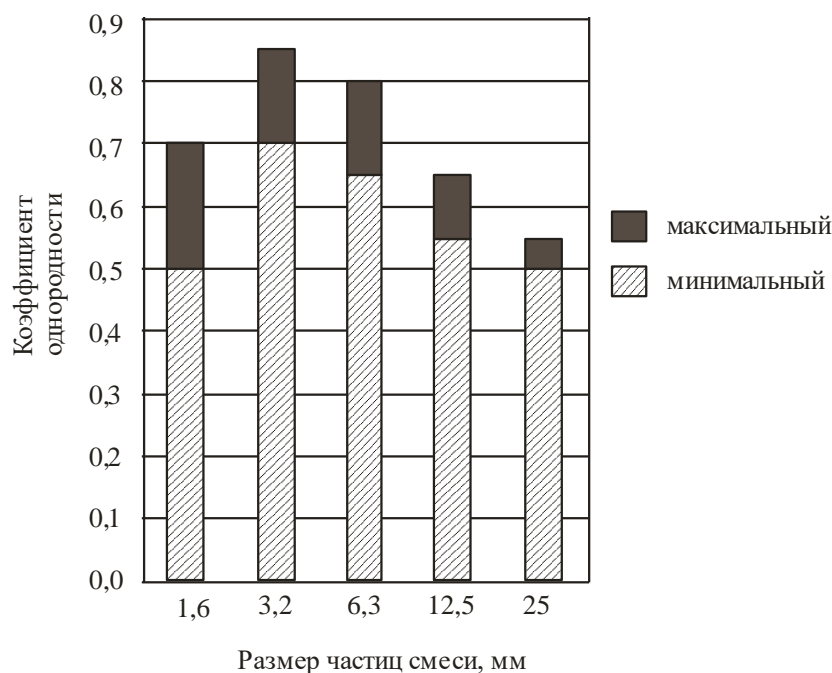


Рисунок 1. Зависимость коэффициента однородности от размера частиц смеси.

При экструзии полимерной смеси с размером частиц от 6,3 до 12,5 мм процесс экструзии происходил стабильно при малых пульсациях давления. Коэффициент однородности при данных условиях обработки составлял от 0,55 до 0,65 м/м, полученное изделие было неоднородным, и наблюдалось наличие крупинки, не перешедших в расплав, что можно объяснить недостаточной интенсивностью подвода энергии от ТЭНов и тепла, полученного в результате сдвиговых усилий от вращающихся шнеков экструдера.

Использование вторичных полимеров с размером частиц от 12,5 до 25 мм приводило к неустойчивому процессу экструзии. Для данного гранулометрического состава характерно неравномерность загрузки, что связано, прежде всего, с малой глубиной витков шнека, которая составляет 3 мм. При экструзии происходило только формование полимера, коэффициент однородности находился в диапазоне от 0,50 до 0,55.

Выводы

На основании проведенного теоретического анализа и обобщения экспериментальных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Гранулометрический состав полимерной смеси является критическим параметром, определяющим стабильность загрузки экструдера. Неоднородность частиц по размеру приводит к флуктуациям давления расплава, снижению производительности и дефектам готовых изделий.

2. Присутствие в смеси фракций с размером, превышающим $1/6$ диаметра выходного отверстия бункера, гарантированно вызывает сводообразование и прерывистый режим работы.

3. В результате анализа полученных данных можно рекомендовать для экструзии полимерную смесь из вторичных полимеров с размером частиц от 1,6 до 6,3 мм, однако окончательный выбор размера частиц должен осуществляться с учетом технических характеристик дробилки: необходимо добиться максимального выхода требуемой фракции после дробилки. Использование данного гранулометрического состава позволит добиться наилучшего качества готового изделия: полному переходу вторичных полимеров в расплав и получению однородного изделия.

Список литературы

1. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. – М.: Химия, 1984. – 632 с. (Глава 7: Транспорт твердых частиц).
2. Раувендааль К. Экструзия полимеров. – СПб.: Профессия, 2008. – 768 с. (Раздел 4.2: Влияние формы и размера гранул).
3. Шенкель Г. Шнековые прессы для пластмасс. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 467 с.
4. Пономарев А.Н., Юсупова А.Р. Гранулометрия и переработка полимерных композитов // Пластические массы. – 2019. – №5. – С. 28-31.
5. Bridgewater J. Fundamental and industrial aspects of particle segregation // Chemical Engineering Science. – 2005. – Vol. 60. – P. 4149-4160.
6. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия (Приложение 3 – Метод определения гранулометрического состава).
7. Michaeli W. Extrusion Dies for Plastics and Rubber. – Hanser Publishers, 2016. – 420 p. (Chapter 2: Material properties and their influence on extrusion stability).

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА РЕЦЕПТУРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОЦЕССА ВЫДАВЛИВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДВУХШНЕКОВОМ ЭКСТРУДЕРЕ

Южанина А.К.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского» студентка физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель д.т.н., профессор Дядичев В.В.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского»
профессор кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В данной работе обоснован выбор рецептурных компонентов для процесса выдавливания вторичных полимерных материалов в двухшнековом экструдере. Рассмотрены особенности переработки вторичных полимеров, их физико-химические свойства и требования к конечной продукции. Проведен анализ влияния различных добавок, наполнителей и стабилизаторов на технологические параметры и качество изделий. Предложены оптимальные рецептуры, обеспечивающие стабильность процесса, улучшение эксплуатационных характеристик и снижение затрат. Результаты исследования способствуют повышению эффективности переработки вторичных полимерных материалов и качеству готовых изделий в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: вторичные полимеры, рецептурные компоненты, выдавливание, двухшнековый экструдер, технологический процесс, качество продукции, стабилизаторы, наполнители, оптимизация состава.

Введение

Современная промышленность все больше ориентируется на устойчивое развитие и эффективное использование ресурсов, что способствует росту переработки отходов полимерных материалов и развитию технологий вторичной переработки. Важным направлением в этой области является использование вторичных полимеров — переработанных отходов материалов, которые могут быть повторно использованы в производственных процессах для получения новых изделий. Одним из наиболее распространенных методов переработки вторичных полимеров является выдавливание в двухшнековых экструдерах, которые позволяют осуществлять переработку с высокой степенью однородности, контролировать параметры продукта и обеспечивать его качество.

Тем не менее, переработка вторичных полимеров сопряжена с рядом технических и технологических сложностей. Основные из них связаны с изменением физико-химических свойств исходных материалов после первичной переработки, наличием примесей, а также необходимостью подбора оптимальной рецептуры для достижения требуемых характеристик конечной продукции. В этом контексте особое значение приобретает правильный выбор рецептурных компонентов, таких как стабилизаторы, наполнители, пластификаторы и другие добавки, которые обеспечивают стабильность технологического процесса, предотвращают деградацию материала и улучшают свойства готового изделия.

Цель данной работы — обоснование выбора оптимальной рецептуры для процесса выдавливания вторичных полимерных материалов в двухшнековом экструдере, а также анализ влияния состава на технологические параметры и качество продукции. В ходе исследования рассматриваются особенности переработки вторичных полимеров, их физико-химические свойства, а также факторы, влияющие на формирование рецептуры. Особое внимание уделяется анализу роли различных добавок и наполнителей, их взаимодействию с

основным полимером, а также влиянию на такие параметры, как вязкость, стабильность процесса, прочностные характеристики и внешний вид конечного продукта.

Практическая значимость работы заключается в возможности повышения эффективности переработки вторичных полимеров, снижении затрат на сырье и энергию, а также улучшении экологической ситуации за счет более рационального использования отходов материалов. Полученные результаты позволяют разработать рекомендации по формированию рецептурных составов, что особенно актуально в условиях растущего экологического сознания, необходимости снижения использования первичных ресурсов и повышения экологической безопасности производства.

Материалы и методы

Характеристика вторичных полимерных материалов

Вторичные полимеры — это материалы, полученные из переработанных отходов, старых изделий или промышленных отходов. Они включают полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), ПЭТ, поливинилхлорид (ПВХ) и другие виды полимеров. Эти материалы отличаются от первичных по своему составу и свойствам:

- Молекулярная масса и ее распределение часто снижаются из-за деградации при механической и термической переработке [1].

- Могут присутствовать примеси, остатки добавок или загрязнения, влияющие на качество сырья [2].

- Свойства таких материалов — пониженная вязкость, ухудшенная текучесть, снижение механической прочности, изменение эластичных характеристик. [3].

- В целом, переработанный материал обладает более высокой гидролитической активностью, что требует применения специальных рецептурных компонентов для стабилизации и коррекции технологических свойств [4].

Особенности процесса выдавливания и его параметры

Процесс выдавливания вторичных полимеров в двухшнековых экструдерах характеризуется высоким уровнем контроля за технологическими режимами:

- Температурные зоны экструдера должны быть выбраны так, чтобы обеспечить равномерное плавление без перегрева и деградации продукта.

- Скорость вращения шнеков и подача сырья напрямую влияют на сдвиговые и тепловые нагрузки, а также на равномерность расплава.

- Давление внутри экструдера служит индикатором стабильности процесса и влияет на качество конечной продукции.

Важными аспектами являются режимы охлаждения, скорости экструзии и параметры формирования изделия. Двухшнековая конструкция обеспечивает хорошее перемешивание, что важно при переработке отходов материалов с неоднородным составом, а также позволяет более точно регулировать вязкостные характеристики [5].

Влияние состава сырья на технологические показатели

Состав вторичных полимеров оказывает существенное влияние на их перерабатываемость:

- Повышенное содержание деградированных цепей снижает вязкость, что может привести к нестабильности процесса, возникновению разрывов потока или плохому смешиванию.

- Наличие посторонних примесей и наполнителей влияет на теплопроводность и способность материала равномерно расплавляться.

- Примеси могут способствовать ускоренной деградации при нагреве, увеличению износа оборудования, ухудшению качества конечной продукции.

- Для корректировки этих эффектов используют рецептурные компоненты: стабилизаторы (для предотвращения дальнейшей деградации), пластификаторы (для повышения текучести), антиоксиданты и антипирены.

- Наполнители и добавки также позволяют улучшить механические свойства, снизить

себестоимость и обеспечить определенные функциональные свойства (например, жесткость, стойкость к ультрафиолету).

Обоснование выбора рецептурных компонентов основывается на понимании сложных взаимодействий между составом вторичных полимерных материалов и технологическими режимами процесса. Это включает анализ свойств отходных материалов, оценку их деградации и загрязнений, а также подбор компонентов, обеспечивающих стабилизацию, улучшение текучести и механических характеристик. Такой подход позволяет не только повысить эффективность переработки, но и обеспечить стабильное качество продукции, снизить износ оборудования и снизить экологические последствия.

Обоснование выбора рецептурных компонентов

При формировании рецептуры для переработки вторичных полимерных материалов в двухшнековом экструдере ключевыми критериями выбора добавок и наполнителей являются: совместимость с основным полимером, эффективность стабилизации, повышение технологических характеристик, экономическая целесообразность, безопасность и экологическая совместимость.

Стабилизаторы предотвращают окисление, деградацию и разрыв цепей полимера при нагревании и повторной переработке, что способствует сохранению молекулярной массы и механических свойств. Они улучшают стойкость материала к ультрафиолету и химическим воздействиям. Пластификаторы снижают внутреннее сцепление молекул, увеличивая текучесть и эластичность. Это особенно важно при переработке вторичных материалов с пониженной вязкостью. Они облегчают формование, уменьшают риск дефектов и повышают однородность продукции. Наполнители, такие как минеральные или органические добавки, увеличивают жесткость, износостойкость и другие механические свойства, а также позволяют снизить себестоимость. Однако неправильный подбор наполнителей может ухудшить процесс и свойства конечного продукта, поэтому важна их совместимость и правильная концентрация.

Важнейшим аспектом является обеспечение совместимости всех компонентов рецептуры. Неустойчивые или несовместимые добавки могут вызвать расслоение и ухудшение однородности материала, повышение риска деградации или появления дефектов в продукции, снижение эффективности стабилизации или пластификации. Для этого проводят предварительные испытания и используют совместимые типы стабилизаторов и пластификаторов, учитывая их влияние на свойства полимера и технологические параметры. Также необходимо учитывать возможность взаимодействия компонентов с остатками загрязнений или примесей вторичного сырья.

Правильный подбор рецептурных компонентов — это баланс между совместимостью, технологическими требованиями, экономической целесообразностью и экологическими аспектами. Он обеспечивает стабильное качество перерабатываемого материала, облегчает технологический режим и повышает эксплуатационные характеристики конечной продукции.

Изменение состава рецептуры существенно влияет на технологические параметры при переработке. Например, увеличение содержания наполнителей повышает жесткость и износостойкость материала, но требует снижения температуры экструдера и уменьшения скорости вращения для предотвращения перегрева и ухудшения качества. Добавление стабилизаторов и пластификаторов также изменяет режимы обработки. Увеличение концентрации пластификаторов способствует повышению melt flow index, что облегчает формование и снижает риск появления дефектов. При этом для каждой рецептуры подбираются оптимальные температуры экструдера — обычно в диапазоне 190-230°C — и давление, чтобы обеспечить стабильную работу оборудования и качественный выход продукции. Таким образом, подбор рецептуры сопровождается комплексным учетом технологических параметров, что позволяет обеспечить стабильное качество переработанного материала и эффективную технологическую линию в соответствии с

таблицей 1.

Таблица 1. Подбор рецептуры.

Состав рецептуры	Температура экструдера, °С	Давление, МПа	Скорость экструдера, об/мин	Melt flow index (MFI), г/10 мин	Замечания
Основной состав (80% полимера + 20% наполнителя)	200-220	10-15	30-50	10-12	Оптимальный баланс для стабильной работы экструдера
+ 0,5% стабилизатора	200-220	10-15	30-50	12-15	Улучшение стойкости к старению
+ 3% пластификатора	210-230	12-16	40-60	15-20	Повышение текучести, облегчение формования
+ 15% наполнителя	190-210	9-14	25-45	8-10	Увеличение жесткости, снижение износа

Обсуждение и результаты

Влияние рецептурных компонентов на вязкость, стабильность процесса и качество продукции.

Изучение влияния компонентов рецептуры на технологические параметры показало, что содержание стабилизаторов и пластификаторов существенно влияет на вязкость расплава и стабильность процесса переработки. Увеличение содержания стабилизаторов способствовало повышению устойчивости к окислительным процессам и снижению риска дефектов при формовании. В то же время, избыток пластификаторов приводил к увеличению текучести, что облегчало обработку, однако могло негативно сказаться на механических свойствах конечного продукта. Анализ показал, что оптимальные пропорции компонентов обеспечивают стабильную работу оборудования, минимизируют образование дефектов и повышают однородность продукции. Введение определенного количества наполнителей повышает жесткость и износостойкость, однако при чрезмерных дозах может ухудшать технологические параметры в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2.

Компонент	Оптимальное содержание (%)	Влияние на вязкость (Па.с)	Влияние на стабильность процесса	Примечание
Стабилизатор	2.0	1500	Высокая	Повышает устойчивость к окислениям
Пластификатор	3.0	2000	Средняя	Облегчает обработку, снижает прочность при избытке
Наполнитель	20.0	1200	Средняя	Повышает жесткость, снижает пластичность
Полимер	75.0	1800	Высокая	Основной компонент, определяет механические свойства

Расчет вязкости при различных пропорциях:

- при увеличении стабилизатора до 3%, вязкость повышается на 10% (до 1650 Па·с).
- при снижении пластификатора до 2%, вязкость уменьшится на 15% (до 1700 Па·с).

Оценка физических и механических свойств полученных материалов

Физические свойства, такие как плотность, теплоизоляция и прозрачность, в основном соответствовали требованиям при оптимальных пропорциях компонентов. Механические испытания выявили, что материалы с сбалансированным составом обладают высокой прочностью на растяжение, хорошей ударной вязкостью и устойчивостью к деформациям. Например, при использовании рецептуры с 80% полимера и 20% наполнителя, а также добавлении стабилизаторов и пластификаторов, достигались показатели прочности, близкие к исходным характеристикам первичных материалов. Увеличение содержания наполнителей повысило жёсткость, но снизило пластичность, что требовало балансировки пропорций для достижения оптимальных свойств в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3.

Параметр	Исходное значение	После оптимизации	Примечание
Плотность, г/см ³	1,20	1,22	Увеличение за счет наполнителей
Прочность на растяжение, МПа	45	48	Повышение за счет сбалансированности состава
Ударная вязкость, кДж/м ²	15	16	Устойчивость к механическим воздействиям
Пластичность, %	20	15	Уменьшение при увеличении наполнителя

Рекомендации по подбору рецептуры для практического применения

Для условий высокой производительности и быстрой переработки рекомендуется использовать состав, в котором содержание полимера составляет около 80%, наполнителей — 15%, стабилизаторов — 2%, а пластификаторов — 3%. Такой состав обеспечивает баланс между хорошей текучестью и механическими свойствами.

Для получения материалов с высокой жесткостью и износостойкостью предпочтительно увеличить содержание наполнителей до 20%, уменьшив долю полимера до 75%. В этом случае рекомендуется сохранить стабильность стабилизаторов и пластификаторов, что обеспечит необходимую износостойкость при сохранении прочности.

При необходимости экологической переработки и минимизации отходов следует использовать состав с повышенным содержанием полимера — до 85%, снизив долю стабилизаторов до 1.5% и оставив пластификаторы на уровне 3%. Такой рецепт позволяет снизить количество вредных добавок без потери основных характеристик.

Выводы

1. В ходе проведенного исследования были систематизированы основные компоненты и рецептуры для практического применения в переработке полимерных и композитных материалов. В результате анализа было установлено, что оптимальные составляющие состава зависят от конкретных условий переработки и требований к конечному продукту. Были определены параметры состава, обеспечивающие баланс между технологической эффективностью, механическими свойствами и экологической безопасностью.

2. Особое внимание уделялось режимам выдавливания, таким как температура, скорость и давление, что позволило разработать рекомендации по их оптимизации для повышения качества продукции и снижения энергозатрат. Проведенные эксперименты

подтвердили, что соблюдение рекомендуемых режимов способствует получению однородных изделий с минимальными дефектами и повышенной механической стойкостью.

3. Перспективы дальнейших исследований связаны с внедрением новых материалов и технологий, таких как использование биоразлагаемых полимеров и переработка отходов с минимальным воздействием на окружающую среду. Важным направлением является автоматизация контроля технологических процессов, что позволит повысить стабильность качества продукции и снизить себестоимость производства.

Список литературы

1. Федеральное агентство по образованию. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького». ИОНЦ «Экология природопользования». Химический факультет. Кафедра высокомолекулярных соединений. [Учебник по переработке полимеров]. URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/1575/6/1334888_schoolbook.pdf.

2. Разработка технологии переработки вторичных смешанных полимеров / Текст научной статьи по специальности «Промышленные биотехнологии» / Лутфуллаев Саъдулла Шукурович, Бекназаров Элёр Муродович, Самадов Салохиддин Жовлиевич. URL: <https://studfile.net/preview/7759239/page:6/>.

3. Влияние компонентов рецептуры и процессы тестоприготовления. URL: https://bstudy.net/619437/estestvoznanie/vliyanie_komponentov_retseptury_protsepsy_testoprigitovleniya.

4. Инструкции по технологиям переработки. URL: https://portal.tpu.ru/SHARED/a/ALEXDES/instructional_work/Tab2/Tab/Technology_PP.pdf.

5. Готовая книга по переработке полимеров. URL: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/3150.pdf>.

СИНТЕЗ ДИБОРИДА ВОЛЬФРАМА БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Сперанский М.Ю.¹, Некля Ю.А.^{2*}, Курдюков А.В.^{2**}, Васильева Ю.З.^{2***}

¹Севастопольский государственный университет
Институт ядерной энергии и промышленности, заведующий учебной лабораторией кафедры
«Электроэнергетика»

E-mail: teslamax33@yandex.ru

²Томский политехнический университет
* магистрант

E-mail: yan26@tpu.ru

** студент

E-mail: avk307@tpu.ru

*** научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли

E-mail: yzv1@tpu.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению диборида вольфрама безвакуумным электродуговым методом. Процесс синтеза реализован за счет теплового нагрева дугowym разрядом переменного тока в воздушной среде. Определены энергетические параметры, рекомендуемые для получения фазы диборида вольфрама. Проведен анализ массового баланса основных графитовых элементов дугowego реактора. По результатам экспериментальных исследований отмечается возможность получения порошка диборида вольфрама безвакуумным электродуговым методом с использованием переменного тока.

Ключевые слова: диборид вольфрама, дуговой разряд, безвакуумный метод, переменный ток, порошок.

Введение

Диборид вольфрама (WB_2) представляет собой бинарное неорганическое соединение, относящееся к классу сверхвысокотемпературных материалов, чем привлекает значительное внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств. Важнейшей характеристикой WB_2 является его исключительная термическая стабильность, а температура плавления достигает порядка 2900°C [1].

Области применения диборида вольфрама определяются его значительными свойствами. Благодаря высокой температуре плавления, хорошей теплопроводности и абляционной устойчивости, WB_2 находит применение в составе сверхвысокотемпературной керамики для энергетических систем нового поколения [2]. Исключительная твердость позволяет рассматривать этот материал в качестве перспективной альтернативы традиционным сверхтвердым сплавам для изготовления режущего инструмента, бурового оборудования и износостойких покрытий [3]. Кроме того, диборид вольфрама используется в качестве компонента композиционных материалов, армированных углеродными или карбидокремниевыми волокнами, что обеспечивает высокую трещиностойкость конструкционных элементов [3].

Методы получения диборида вольфрама разнообразны и включают как классические твердофазные подходы, так и современные технологии спекания. Наиболее распространенным способом является прямое высокотемпературное взаимодействие элементных вольфрама и бора в вакуумных печах при температуре около 1500°C [4]. Альтернативными методами выступают электродуговая плавка и спекание смеси бора и вольфрама, позволяющие получать керамические образцы с высокой плотностью [5].

Перспективным методом получения диборида вольфрама выступает безвакуумный электродуговой синтез. Главным преимуществом такой методики выступает отсутствие

вакуумного и газораспределительного оборудования, что ведет к удешевлению готового продукта, а также к повышению энергоэффективности [6].

Материалы и методы исследования

В качестве исходных компонентов использовали порошки микроразмерного вольфрама и рентгеноаморфного бора, которые предварительно смешивали на шаровой мельнице Retsch nano MM500 в течении 20 мин при частоте вращения 20 Гц.

Экспериментальные исследования проводили на электродуговом реакторе с использованием источника переменного тока. После помола порошок насыпали в графитовый тигель малого размера, который накрывали крышкой. Затем малый тигель помещали в тигель большего размера и подключали к отрицательной клемме источника питания. Графитовый стержень, зафиксированный к положительному полюсу источника питания, располагали над геометрическим центром крышки малого тигля. Далее стержень перемещали с использованием ручного привода до соприкосновения с крышкой тигля. После стержень отводили на некоторое расстояние (0,5 мм), образуя дуговой разряд, который поддерживался в течение 50 с. Сила тока источника питания составила 290–300 А, а напряжение ~36 В. В процессе синтеза регистрировали показания тока и напряжения с использованием токовых клещей и мультиметра. До и после синтеза производили взвешивание графитовых элементов для анализа изменения массы.

Результаты исследований

На основании показаний тока и напряжения были вычислены энергетические характеристики системы. Установленная электрическая мощность, равная 8 кВт, обеспечила выработку энергии объёмом до 529 кДж на один грамм шихты. На рисунке 1 представлены данные массового баланса для серии экспериментов с изменением атомного соотношения исходных компонентов вольфрама к бору.

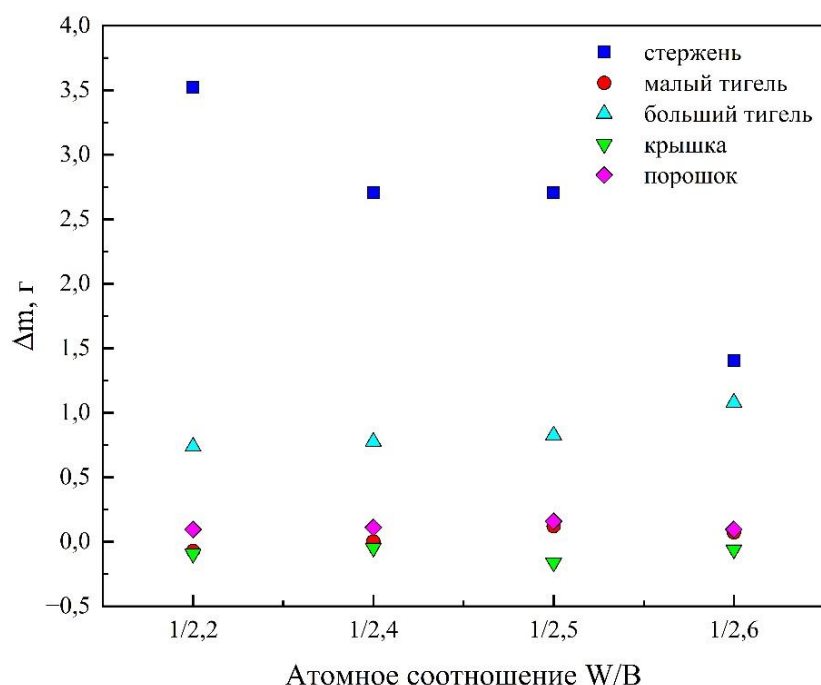


Рисунок 1. Зависимости изменения масс графитовых электродов и их отдельных компонентов в серии с изменением атомного соотношения исходных компонентов W/B.

По представленным данным, в ходе эксперимента графитовые элементы претерпевают изменения за счет электрической эрозии. Наиболее сильные изменения фиксируются у большего тигля и стержня, которые демонстрируют максимальное уменьшение массы. Это объясняется наибольшей тепловой нагрузкой в зоне горения дуги, а также окислением графита кислородом воздуха. Согласно литературным данным, при значении переменного тока 260 А наблюдается расход графитового стержня 1,5 г/мин [7]. Малый тигель изменяется незначительно, но преимущественно теряет массу. Графитовая крышка набирает небольшую часть своей массы в процессе синтеза, что связано с образованием депозита ввиду горения дугового разряда, ведущего к разрушению графитового стержня. Изменение массы порошка после процесса синтеза незначительно. Результаты данной работы сопоставимы с результатами, полученными ранее в аналогичных условиях при количестве энергии 500 кДж [8].

Заключение

Таким образом, в рамках данной работы проведены исследования по получению диборида вольфрама безвакуумным электродуговым методом с использованием источника питания переменного тока. Выполнен анализ массового баланса графитовых элементов дугового реактора.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2026-0047).

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 С.
2. Pan J., Zhen C., Wang L., Liu G., Cheng H. M. WB crystals with oxidized surface as counter electrode in dye-sensitized solar cells // *Science Bulletin*. – 2017. – Vol. 62. – №. 2. – P. 114-118.
3. Carney C. M., Parthasarathy T. A., Cinibulk M. K. Oxidation resistance of hafnium diboride ceramics with additions of silicon carbide and tungsten boride or tungsten carbide // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – №. 8. – P. 2600-2607.
4. Long Y., Liu B., Lin S., Lin H. T. Preparation of tungsten diboride by a combination of boro/carbothermal reduction process and spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 42. – №. 13. – P. 5229-5237.
5. Pangilinan L. E., Turner, C. L., Akopov G., Anderson M., Mohammadi R., Kaner R. B. Superhard tungsten diboride-based solid solutions // *Inorganic chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – №. 24. – P. 15305-15313.
6. Vassilyeva Y., Neklya Y., Lukanov M., Kvashnin A., Pak A. Vacuum-free arc synthesis and characterization of crystalline molybdenum borides as instrumental material // *Thermal Science and Engineering Progress*. – 2025. – P. 104134.
7. Churilov G. N., Krätschmer W., Osipova I. V., Glushenko G. A., Vnukova N. G., Kolonenko A. L., Dudnik A. I. Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure // *Carbon*. – 2013. – Vol. 62. – P. 389-392.
8. Пак А. Я., Сперанский М. Ю., Лавренчук А. А., Васильева Ю. З., Некля Ю. А. Дуговой реактор переменного тока для синтеза карбидов // *Электричество*. – 2024. – №. 3. – С. 68-76.

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al-SiC-TiC-TiB₂, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Корепина Д.П.¹, Солонин А.Н.²

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
Москва, Россия

¹аспирант 1-го года обучения

E-mail: korepina.dp@misis.ru

²кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Металловедение цветных металлов»

E-mail: solonin@misis.ru

Аннотация. В работе исследованы особенности структурообразования алюминиевого композита Al- SiC- TiC- TiB₂, полученного методом селективного лазерного плавления (СЛП). Выявлена ключевая роль параметров лазерного плавления, определяющих пористость и морфологию микроструктуры. Установлено, что в процессе высокотемпературного синтеза в реакционной зоне реализуется механизм образования армирующих фаз in-situ вследствие взаимодействия исходных компонентов с алюминиевой матрицей. Количественное соотношение этих фаз значительно влияет на механические характеристики конечного материала.

Ключевые слова: композиционный материал, алюминий, керамика, селективное лазерное плавление, in-situ реакции

Металломатричные композиты на основе алюминия, армированные керамическими частицами, зарекомендовали себя как перспективный класс конструкционных материалов, что обусловлено их превосходной удельной прочностью, высоким модулем упругости и сопротивлением коррозии. В зависимости от добавления разных типов керамических частиц возможно получать уникальные материалы с заданными механическими свойствами, которые будут превосходить классические алюминиевые сплавы. Наиболее широко используемыми армирующими добавками в алюминиевые композиты являются SiC, TiC, TiB₂ [1].

Получение композиционных материалов методом селективного лазерного плавления (СЛП) позволяет значительно улучшить удельную прочность, износостойкость и коррозионную стойкость благодаря формированию мелкодисперсной структуры, которую невозможно получить классическими методами порошковой металлургии. Лазерное плавление позволяет достигать высоких температур, вследствие чего керамические частицы не только выступают в роли самостоятельных упрочняющих единиц, но и вступают в реакции друг с другом и алюминиевой матрицей, образуя более сложные фазовые составляющие, которые также значительно повышают механические характеристики [2].

Главной целью данной работы является исследование структурообразования и механических свойств композиционного материала Al-SiC-TiC-TiB₂ полученного методом СЛП. Основными задачами, которые стояли в ходе исследования: подготовка композиционных гранул посредством механического легирования в планетарной мельнице, анализ влияния режимов печати на плотность, микроструктуру и прочностные характеристики материала.

Композиционный материал был получен на основе алюминиевого сплава (Таблица 1), разработанного непосредственно для аддитивных технологий, с добавлением различных керамических частиц, соотношение которых соответствует точке тройной эвтектики SiC-TiC- TiB₂ (Таблица 2). Обработка порошковых заготовок производилась в планетарной мельнице «Активатор 2S» в течение 120 минут с дальнейшим отсеиванием агломератов крупнее 100 мкм. Кубические образцы 5×5 мм печатались на 3D-принтере «Addsol D50» по

10 различным режимам (Таблица 3). Микроструктурный и ЭДС анализ производился на электронном микроскопе *VEGA 3LMH*. Измерение твердости производилось на универсальном твердомере «*МЕТОЛАБ*» методом Виккерса по 5-10 измерений на образце.

Таблица 1. Хим. состав порошка сплава алюминия, масс. %

Хим. элементы	Al	Si	Mg	Cu	Ni	Mn	Fe	Zr	Cr	Ti	V
Масс. %	Ост.	9.2-9.8	0.8-1.2	2.2-2.8	1.9-2.1	1.0-1.1	1.2-1.5	0.2-0.6	0.2-0.3	До 0.1	До 0.1

Таблица 2 - Массовое содержание порошков в КМ

Состав	Массовое содержание компонентов, %			
	Алюминиевый сплав	SiC	TiC	TiB ₂
Al/TiC/SiC/TiB ₂	72.5	9.1	10.5	7.9

Обработка порошковых заготовок в планетарной мельнице необходима для равномерного распределения керамических частиц в матричном сплаве. Подобранный режим механического легирования позволяет получить округлые гранулы с однородной структурой, что является важной характеристикой для порошка, применяемого в 3D-печати.

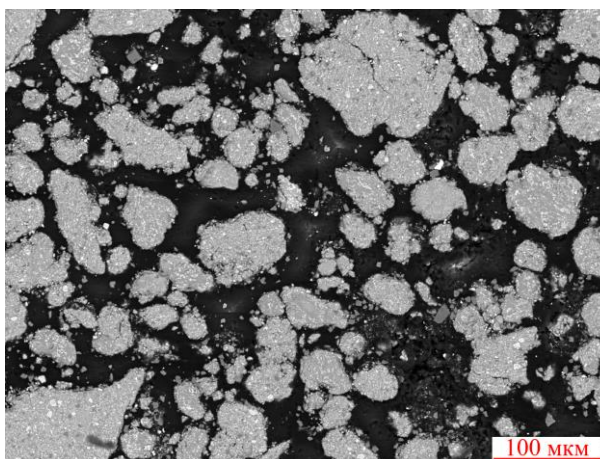


Рисунок 1. Микроструктура композиционных гранул Al-SiC-TiC-TiB₂.

Одной из главных проблем аддитивных технологий является получение беспористых изделий. Даже небольшая по размеру пора является центром зарождения трещин во время воздействия на материал напряжения. В ходе исследования было обнаружено, что одной из причин образования пор являются непролавы (Рисунок 2). Они образуются в случае, когда расплавляемый материал не заполняет необходимый для него объем, вследствие чего между треками образуются большие поры (100 мкм) неправильной формы [3]. Уменьшение расстояния между треками способствует значительному уменьшению доли пор в объеме материала, что позволит предотвратить преждевременное разрушение.

Выбор режимов печати осуществлялся на основе данных предварительных экспериментов (Таблица 3). Для лучшего межкомпонентного взаимодействия была реализована схема двойного лазерного переплава каждого порошкового слоя, обеспечивающая дополнительный термический подвод.

Вместе с тем, для режимов 9 и 10 характерно отсутствие межслойного сплавления. Данный дефект обусловлен высокими внутренними напряжениями, образующимися при избыточно высокой скорости кристаллизации, причем дисперсные керамические частицы выступают дополнительным концентратором напряжений, усугубляя указанный эффект (Рисунок 3).

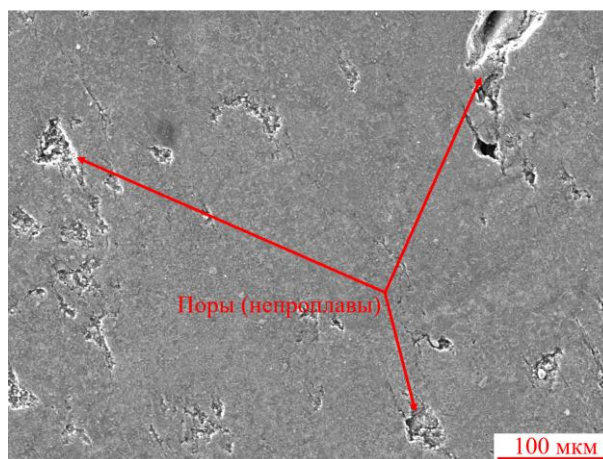


Рисунок 2. Изображение пор, образованных в результате слишком большого расстояния между треками.

Таблица 3. Параметры лазерной печати.

№ режима	h, мм	P, Вт	V, мм/с	Дополнительное условие
1	50	180	2400	Двойной проход лазером каждого слоя, энерговклад 100%/50%
2		200	1200	
3		250	1800	
4		250	2100	
5		275	900	
6		275	1500	
7		300	1200	
8		300	2400	
9		350	900	
10		350	1500	

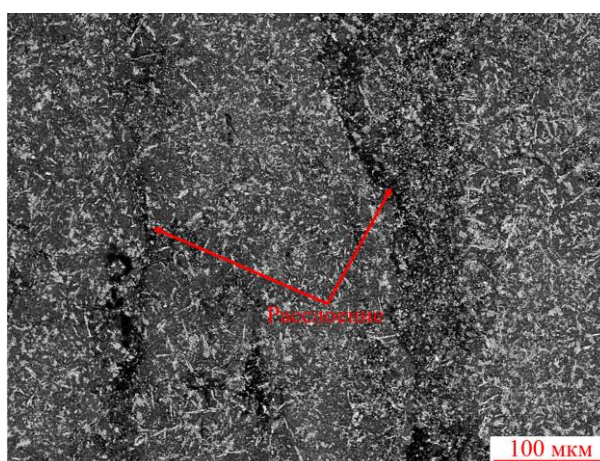


Рисунок 3. Образовавшееся в процессе кристаллизации расслоение КМ.

Основной отбор образцов для дальнейших исследований основывался на пористости образцов. Наилучшие результаты показали образцы, напечатанные по режимам 1 и 2, пористость которых составила 5,2 и 6,2 % соответственно, в то время как у других режимов пористость образцов составила 11,3 % и больше (Рисунок 4).

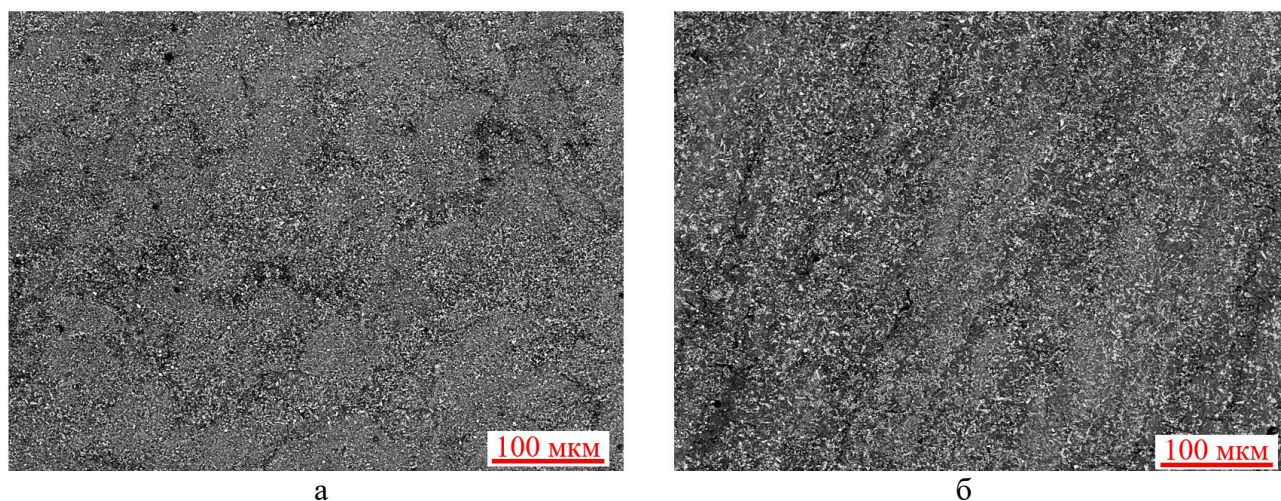


Рисунок 4. Микроструктура поверхности образцов КМ, полученных при режимах 180 Вт 2400 мм/с (а) и 200 Вт 1200 мм/с (б).

При более детальном анализе было обнаружено, что основными структурными составляющими являются не до конца прореагировавшие частицы TiC и TiB_2 (Рисунок 5). По изменению формы частиц – от полигональных к округлым – можно судить о том, что взаимодействие частиц друг с другом и матрицей происходит, но не в полной мере. Причиной остановки реакции может быть образование на поверхности новых фазовых составляющих. Керамические частицы выступают подложкой для роста новых фаз, что затормаживает их реакцию с другими частицами и матрицей.

Еще одна наблюдаемая в микроструктуре фаза, имеющая игольчатую морфологию, вероятнее является фазой $AlSi_3Ti_2$. Данная фаза является армирующей и ее количество в микроструктуре непосредственно влияет на механические свойства. Твердость по Виккерсу у первого образца составляет 180, в то время как у второго достигает значения в 283. Как видно на рисунке б в микроструктуре образца, полученного по первому режиму, данной фазы значительно меньше, чем у образца, полученного по второму режиму. Поэтому можно утверждать, что данная фаза вносит значительный вклад в упрочнение КМ [4].

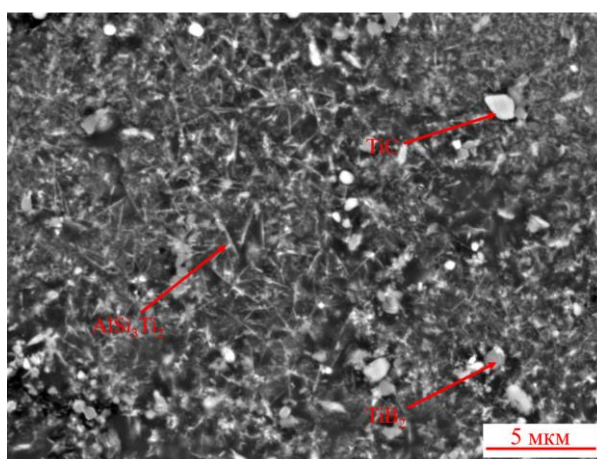


Рисунок 5. Микроструктура КМ Al-SiC-TiC-TiB₂ полученного при режиме плавления 200 Вт и 1200 мм/с.

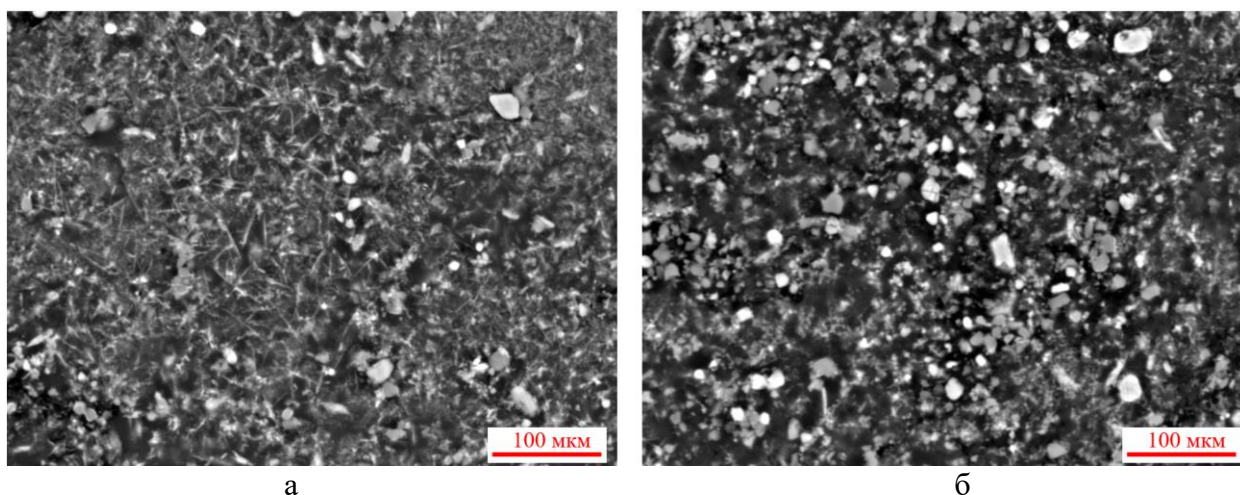


Рисунок 6. Микроструктура образцов, полученных по режиму печати 180 Вт 2400 мм/с (а) и 200 Вт 1200 мм/с (б).

По данным кривых сжатия также видно, что у образца, в микроструктуре которого присутствует большее количество фазы $AlSi_3Ti_2$ прочность на сжатие составляет порядка 556 МПа, в то время как у другого образца она 443 МПа (Рисунок 7). Также стоит отметить, что предел упругости сопоставим с пределом прочности на сжатие, что делает данный материал прочным, но очень хрупким.

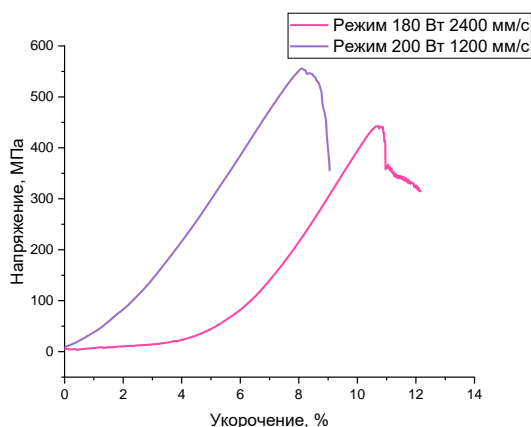


Рисунок 7. Кривая сжатия образцов КМ Al-SiC-TiC-TiB₂.

Установлено, что метод селективного лазерного плавления обеспечивает получение композиционного материала Al-SiC-TiC-TiB₂, при этом объемная доля упрочняющей фазы $AlSi_3Ti_2$, полученной in-situ, критически зависит от режима лазерной печати. Реализация режима с мощностью лазерного излучения 200 Вт и скоростью сканирования 1200 мм/с приводит к выделению данной фазы в большем объеме, что коррелирует с существенным ростом твердости и предела прочности на сжатие.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания НИТУ МИСИС «Разработка научно-технических решений получения металломатричных композиционных материалов для аддитивного производства», шифр тематики FSME-2023-0005, соглашение №075-03-2023-020 от 18.01.2023.

Список литературы

1. Garg P. et al. Advance research progresses in aluminium matrix composites: manufacturing & applications // Journal of Materials Research and Technology. Elsevier Editora Ltda, 2019. Vol. 8, No 5. P. 4924–4939.
2. Zhang D. et al. SiC reinforced AlSi10Mg composites fabricated by selective laser melting //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Т. 894. – С. 162365.
3. Краснова Е. В. и др. Пористость изделий аддитивного производства, полученных селективным электроннолучевым плавлением //Электронная обработка материалов. – 2024. – Т. 60. – №. 3. – С. 69-77.
4. Yao P. et al. In-situ synthesis of multiscale Al₂O₃ and AlSi₃Ti₂ reinforced Al matrix composites based on Al₁₂Si-TiO₂ system //Metals. – 2025. – Т. 15. – №. 4. – С. 401.

Секция 6 Наноматериалы

УДЕЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В ПОЛЯХ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Бондарь А.С.¹, Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.

ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»
Волгоград, Россия
E-mail: ¹sahhabond@gmail.com

Аннотация. В работе исследованы проводящие свойства графеновой структуры в полях упругопластических деформаций. Показано, что при деформациях растяжения (сжатия) в направлении «зигзаг» превышающих значения 0.2 материал испытывает фазовый переход и становится полупроводником. Исследовано поведение удельной проводимости графена в зависимости от направления и типа деформации.

Введение

Графен является современным перспективным материалом для изучения и использования в различных областях науки и техники. На его основе могут быть разработаны наноструктурные материалы для хранения энергии [1]. Такие структуры имеют хорошую удельную ёмкость, высокий кулоновский КПД, долгий срок службы по сравнению с аналогичными материалами. На основе графена могут быть также разработаны композитные материалы. Так в работе [2] показано, что увеличение загрузки графена в композитный материал привело к последовательному улучшению прочности на растяжение и изгиб и ударопрочности.

Одним из самых перспективных направлений использования графена это создание более быстрых транзисторов, прозрачных и гибких экранов, аккумуляторов высокой ёмкости, суперконденсаторов, высокочувствительных датчиков и т.д. При использовании графена в наноэлектронике важны его электронные транспортные свойства и их изменения под действием внешних полей.

Целью данной работы является изучение поведения удельной проводимости графена под действием упругопластических полей деформации.

Описание модели

На рисунке 1 представлена геометрическая модель графена, которая строится на основе двумерного гексагонального слоя с двумя атомами в элементарной ячейке (ЭЯ). Ось Ox отложена вдоль, так называемого, направления «кресло», а ось Oy – вдоль направления «зигзаг». Ось Oz перпендикулярна плоскости рисунка. Векторы $\mathbf{R}_{01}, \mathbf{R}_{02}, \mathbf{R}_{03}$ соединяют рассматриваемый атом «А» ЭЯ с ближайшими соседями, их модуль в недеформированном состоянии равен $R_0 = 1.42 \text{ \AA}$.

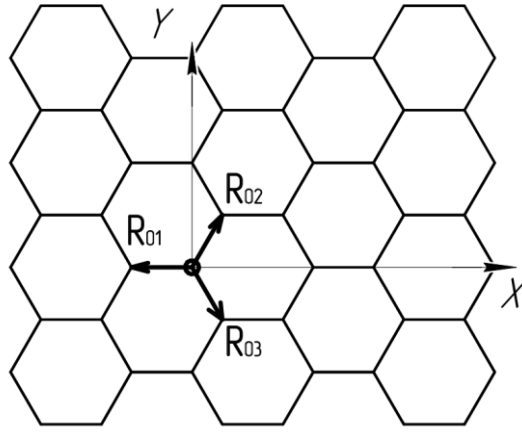


Рисунок 1. Геометрическая модель графена.

На основе данной геометрической модели в работах [3, 4] разработана модель зонной структуры деформированного двумерного графена. Для построения модели использован метод сильной связи для π -электронной подсистемы, в рамках которого электроны могут перескакивать только между ближайшими соседями.

Выражение энергии электронов с учётом деформации структуры принимает следующий вид [4]:

$$E(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}) = \pm \left(\begin{aligned} &t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + 2t_1 t_2 \cos(\mathbf{k}(\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{u}})(\mathbf{R}_{02} - \mathbf{R}_{01})) + \\ &2t_1 t_3 \cos(\mathbf{k}(\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{u}})(\mathbf{R}_{03} - \mathbf{R}_{01})) + 2t_2 t_3 \cos(\mathbf{k}(\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{u}})(\mathbf{R}_{02} - \mathbf{R}_{03})) \end{aligned} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, задаваемый в пределах двумерной зоны Бриллюэна;

\mathbf{R}_{0n} – начальные вектора между соседними атомами;

t_n – интеграл перескока электрона между соседними атомами;

$\hat{\mathbf{u}}$ – тензор дисторсии;

$\hat{\mathbf{I}}$ – единичный тензор;

символ $n = 1, 2, 3$ – индекс векторов расстояния между соседними атомами углерода.

В работе [4] на основе квантово-химических расчётов матричного элемента резонансного интеграла предложена зависимость прыжкового интеграла t_n от тензора деформации, которая имеет следующий вид:

$$t_n = 105.67 \cdot e^{-2.579|(\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{u}})\mathbf{R}_{0n}|}. \quad (2)$$

Для вывода тензора удельной проводимости можно воспользоваться формулой Кубо-Гринвуда, которая в статическом пределе имеет вид [5 - 7]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{i\pi V}{k_B T} \langle\langle j_\alpha | j_\beta \rangle\rangle, \quad (3)$$

где V – объем кристаллита;

k_B – постоянная Больцмана,

T – абсолютная температура,

$\langle\langle j_\alpha | j_\beta \rangle\rangle$ – Фурье-образ запаздывающей функции Грина для соответствующих компонент вектора плотности тока \mathbf{j} ;

$\alpha, \beta = x, y, z$ – пространственные индексы компонент вектора плотности тока и

тензора удельной проводимости.

На основе выражения (3) после некоторых преобразований Фурье-образов плотности тока выражение для главных компонент тензора удельной проводимости можно записать следующим образом:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{8\pi e^2}{k_B T V} \left[\sum_{\mathbf{k}} v_{\alpha}^2(\mathbf{k})(n_{\mathbf{k}} - (n_{\mathbf{k}} - 1)^2) \right], \quad (4)$$

где e – элементарный заряд;
 v_{α} – скорость электрона в зоне Бриллюэна,
 $n_{\mathbf{k}}$ – функция распределения Ферми-Дирака.

Скорость электронов в зоне Бриллюэна традиционно определяется градиентом зонной структуры (1) по волновому вектору:

$$v_{\alpha}(k_{\alpha}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k_{\alpha}, \hat{\mathbf{u}})}{\partial k_{\alpha}}, \quad (5)$$

где \hbar – приведенная постоянная Планка;
 k_{α} – компонента волнового вектора в направлении «зигзаг» ($\alpha = y$) или «кресло» ($\alpha = x$).

Обсуждение результатов

Результаты численного расчёта диагональных компонент тензора удельной проводимости в направлениях «зигзаг» и «кресло» от компонент тензора деформации представлены на рисунках 2 и 3.

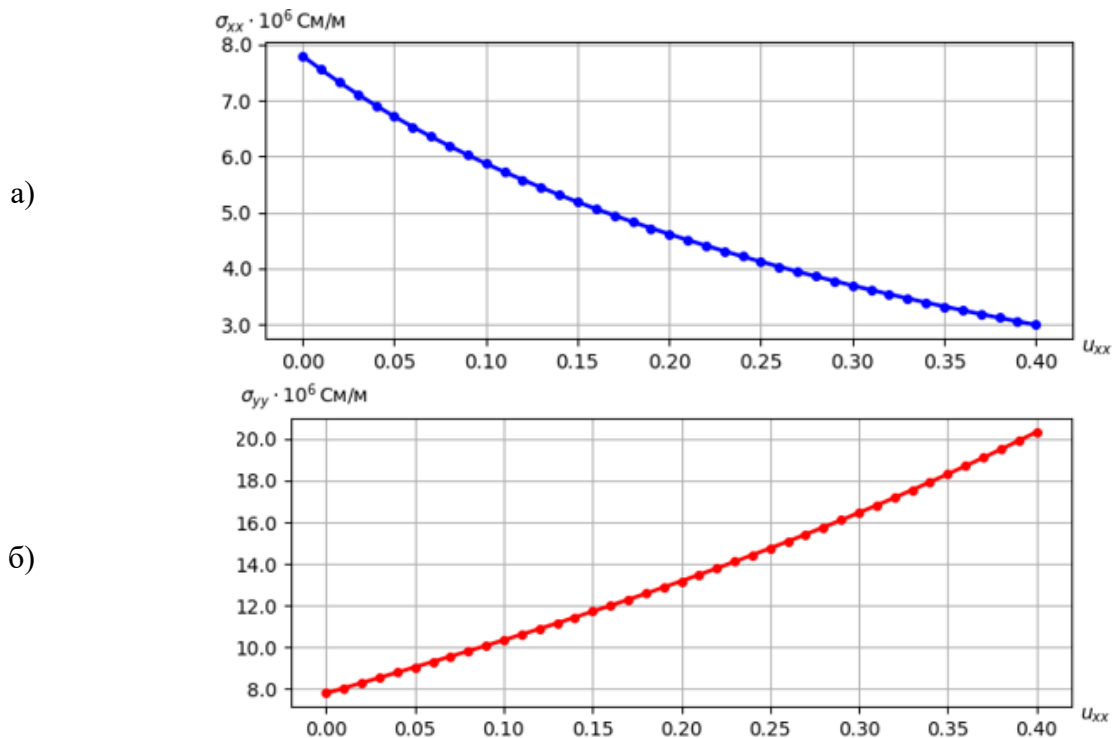


Рисунок 2. Зависимости удельной проводимости σ_{xx} (а) и σ_{yy} (б) от относительного удлинения в направлении «кресло» u_{xx} .

Из рисунка 2 видно, что при растяжении в направлении «кресло» удельная проводимость по оси Ox падает, а по оси Oy , вдоль которой происходит поперечное сжатие графена, увеличивается нелинейно. Представленная зависимость характерна для проводников и обусловлена ростом и уменьшением длин межатомных связей и прыжковых интегралов соответственно. При допустимых деформациях, которые составляют по разным оценкам в направлении «кресло» 27%, в направлении «зигзаг» 37% [8], запрещенной зоны не возникает и графен остаётся проводником.

При растяжении кристаллита в направлении «зигзаг» виден фазовый переход (рис.3), при котором графен из полуметалла превращается в полупроводник. После перехода при дальнейших деформациях происходит увеличение запрещенной зоны (рис. 4). Локальное резкое увеличение проводимости при $u_{yy} = 0.2$ связано с ростом плотности состояний в прифермиевской области при слиянии конусов Дирака до момента открытия щели.

Результаты, полученные в данной работе, можно сравнить с работой [12] в которой авторы исследовали пьезорезистивные свойства полимерно-графеновых композитов. Электрическое сопротивление этих образцов варьировалось от 693 до 1277 Ом/кв для однослойного графенового покрытия. При одноосных деформациях на 4% удельное сопротивления образцов возрастало $\approx 10\%$, что соответствует уменьшению удельной проводимости, представленной на рисунках 2а и 3б при тех же деформациях.

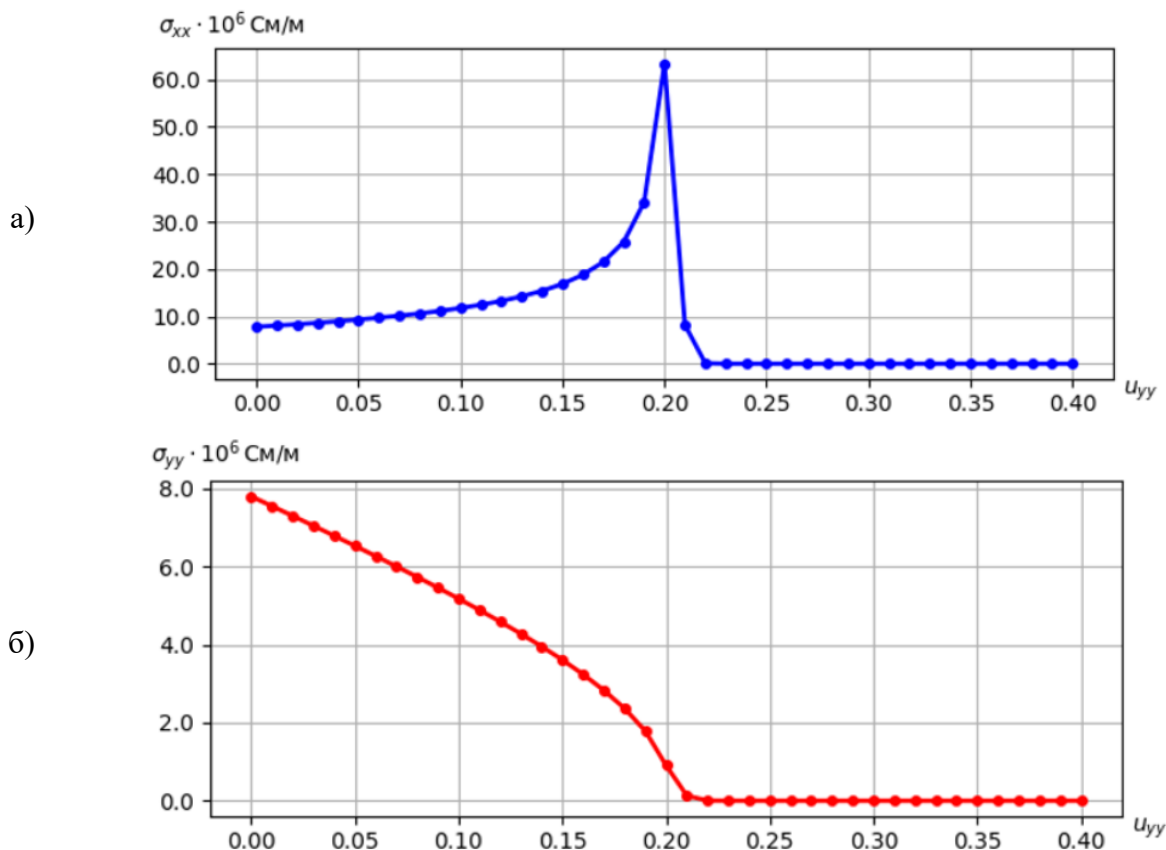


Рисунок 3. Зависимости удельной проводимости σ_{xx} (а) и σ_{yy} (б) от относительного удлинения в направлении «загзаг» u_{yy} .

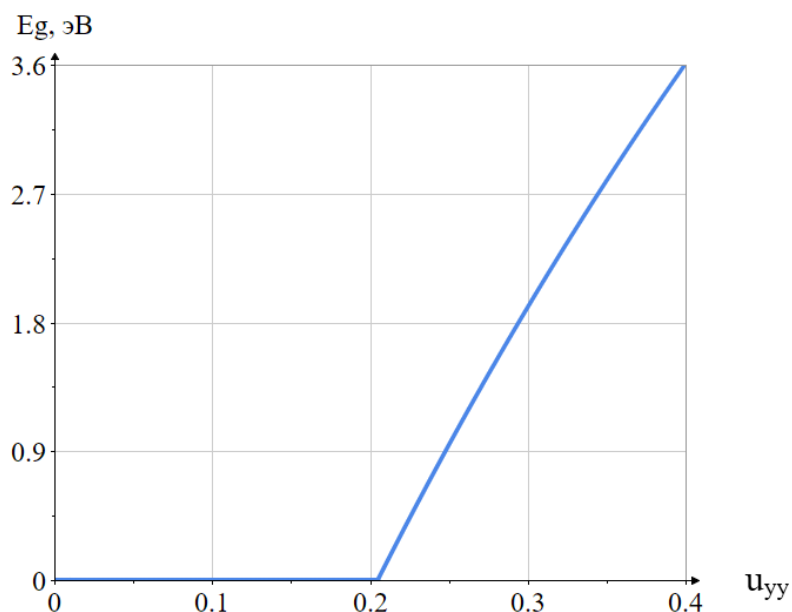


Рисунок 4. График зависимости энергии запрещенной зоны от деформации растяжения вдоль направления «загзаг».

Полученная ширина запрещенной зоны E_g (рис. 4) при одноосном растяжении в направлении «загзаг» находится в согласии с результатами работ других авторов [9 - 11], в которых значение E_g меняется в диапазоне от 0 до 2.2 эВ при относительных деформациях растяжения от 0.2 до 0.4.

Список литературы:

1. Абдулла М. Я., Салман Л. Б., Обаед А. С., Джавад А. М., Сбхуи Х. А. Наноструктурные материалы для хранения энергии: инновации и применение. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2024,16(6):779- 792. DOI: 10.17725/rensit.2024.16.779.
2. Абдулкадер Ф.А., Салман Л. Б., Наср Ю. Ф., Боднар Б., Хикмат Р. Композиты на основе графена: характеристики и использование. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2024,16(5):605-616. DOI: 10.17725/rensit.2024.16.605.
3. Бондарь А. С., Лебедева О. С., Лебедев Н. Г. Деформационные свойства двумерных графеновых структур в полях пластических деформаций. Ма териаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024 (ICMSSTE 2024): материалы международной научно-практической конференции (28–30 мая 2024 г.). — Симферополь: ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», 2024. — С. 152–156.
4. Бондарь АС, Лебедева ОС, Лебедев НГ. Зонная структура напряженно деформированного графена //Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2025. — Т 48, вып. 4. С.107–119.
5. Бонч-Бруевич, В.Л. Методы функций Грина в статистической механике / В.Л. Бонч-Бруевич, С.В. Тябликов. – Москва: Физматлит, 1961. – 312 с.
6. Маделунг, О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. – Москва: Наука, 1985. – 184 с.
7. Квасников, И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 4: Кван товая статистика / И.А. Квасников. – Москва: КомКнига, 2005. – 352 с.
8. Liu F., Ming P., Li J. First principles study of graphene under strain // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76, No. 6. — P. 064120.
9. Pereira V. M., Castro Neto A. H., Peres N. M. R. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene // Physical Review B. — 2009. — Vol. 80, No. 4. — P. 045401.
10. Ni Z. H., Wang Y. Y., Luo T. Y., Zheng H., Chen Z. X. Elastic properties and atomic structure of graphene under uniaxial and biaxial strain // ACS Nano. — 2 Newton 2009. — Vol. 3, No. 2. — P. 483–488.
11. Choi S.-M., Jhi S.-H., Son Y.-W. Strain-induced pseudomagnetic field in graphene: A first-principles calculation // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, No. 8. — P. 081407.
12. E. V. Boyko, I. A. Kostogrud, and D. V. Smovzh, “The dependence of the graphene electrical resistance on mechanical deformation,” Journal of Physics: Conference Series, vol. 1677, no. 1, art. no. 012125, Dec. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1677/1/012125.

Секция 7

Нанесение покрытий и обработка поверхности

УДК 669.15:629.7.023

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al–Cu и Al–Zn ОБРАБОТКОЙ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМОЙ КОРОННОГО РАЗРЯДА

Чекалова Е.А.¹, Журавлев А.В.², Овчинников В.В.³

ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

¹профессор кафедры, д.т.н., ²магистр кафедры, ³заведующий кафедрой, д.т.н., профессор
Москва, Россия

E-mail: mospolytech@mospolytech.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований обработки холодной плазмой коронного разряда образцов из алюминиевых сплавов системы Al–Zn и Al–Cu для повышения физико-механических свойств.

В ходе исследований было установлено, что микротвердость для AlZn6 и AlZn20 после воздействия холодной плазмой коронного разряда увеличилась примерно на 17–64%, а для AlZn12 уменьшилось примерно на 3–5%, по сравнению с микротвердостью исследуемого сплава в исходном состоянии. Коэффициент трения для AlZn12 и AlZn20 уменьшился примерно на 11–13%, а для сплава AlZn6 он увеличился на 11–12%.

Было установлено, что микротвердость для AlCu6 и AlCu12 после воздействия холодной плазмой коронного разряда увеличилась примерно на 15–35%, а для AlCu20 на немного увеличилась примерно на 2–6%, по сравнению с микротвердостью исследуемого сплава в исходном состоянии.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда коэффициент трения для сплавов AlCu6, AlCu12 и AlCu20 уменьшился примерно на 21–69% в зависимости от химического состава сплава, а весовой износ для сплавов AlCu6, AlCu12 и AlCu20 имеет тенденция к снижению, хотя и не в одинаковой степени. Так для сплава AlCu6 снижение весового износа составило 13,9%, для сплава AlCu12 – 15% и для сплава AlCu20 всего 6%.

Ключевые слова: коронный разряд, холодная плазма, алюминиевых сплав, оксидный поверхностный слой.

IMPROVING THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS OF THE Al–Cu AND Al–Zn SYSTEMS BY COLD PLASMA CORONA DISCHARGE TREATMENT

Chekalova E.A.¹, Zhuravlev A.V.², Ovchinnikov V.V.³

Moscow Polytechnic University

¹Professor of Chair, Doctor of Sciences (Tech.), ²Master`s Degree student, ³Head of Chair, Doctor of
Sciences (Tech.)

Moscow, Russia

E-mail: mospolytech@mospolytech.ru

Abstract. The results of processing samples of aluminum alloys of the Al–Zn and Al–Cu systems by corona discharge in a cold furnace in order to improve their physical and mechanical properties are presented.

The study found that the microhardness of AlZn6 and AlZn20 alloys after exposure to cold corona discharge plasma increased by approximately 17–64%, while that of AlZn12 decreased by approximately 3–5%, compared to the microhardness of the studied alloy in its initial state. The coefficient of friction for AlZn12 and AlZn20 decreased by approximately 11–13%, while for the AlZn6 alloy it increased by 11–12%.

It was found that the microhardness for AlCu6 and AlCu12 after exposure to cold corona discharge plasma increased by approximately 15–35%, and for AlCu20 it slightly increased by approximately 2–6%, compared to the microhardness of the studied alloy in the initial state.

Cold plasma corona discharge treatment resulted in a reduction in the friction coefficient for AlCu6, AlCu12, and AlCu20 alloys of approximately 21–69%, depending on the alloy's chemical composition. The wear rate for AlCu6, AlCu12, and AlCu20 alloys tended to decrease, although to varying degrees. For AlCu6, the reduction in wear rate was 13.9%, for AlCu12, 15%, and for AlCu20, only 6%.

Keywords: corona discharge, cold plasma, aluminum alloy, oxide surface layer.

Введение

Изделия из сплава алюминия систем Al–Cu–Mn и Al–Zn–Mg могут выдерживать большие механические нагрузки и не подвергаются деформации при экстремальных условиях. Такие сплавы активно применяются в авиации, машиностроении, электротехнике и других отраслях. Используются для авиационных деталей, колёс и основных конструктивных компонентов, резервуаров и конструкций космических ракет-носителей, рам грузовых автомобилей и компонентов подвески.

Сплавы систем Al–Cu–Mn имеют: высокую прочность, высокую теплопроводность, устойчивость к коррозии и высокую электропроводность.

Сплавы системы Al–Zn–Mg (часто с добавлением меди, серия 7xxx) относятся к высокопрочным алюминиевым сплавам, широко применяемым в литейных технологиях. Их основное преимущество – исключительно высокая прочность при умеренной плотности, что делает их востребованными в авиационной, автомобильной и других отраслях, где важны весовые и прочностные характеристики изделий. Изделия из этих сплавов могут использоваться для изготовления деталей узлов трения, а также при производстве прессованных профилей [1, 2, 3, 4, 5].

Прочность сплавов Al–Zn–Mg достигается сочетанием термической обработки (закалка и старение), оптимального легирования и, при необходимости, методов интенсивной пластической деформации. Такой подход позволяет получать материалы с пределом прочности до 800 МПа и выше, сохраняя при этом достаточную технологичность.

Для повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg применяется поверхностное легирование с использованием лазерного нагрева с оплавлением поверхности, а также методы химико-термической обработки за счет диффузии в твердой фазе. Однако, эти методы для алюминиевого сплава неприемлемы, так как они проводятся при температурах значительно выше температуры плавления алюминия [6, 7, 8, 9].

Комплексное решение поставленных задач требует, в первую очередь, детального исследования механизмов разрушения покрытий при воздействии нестационарных термомеханических нагрузок, а также научного обоснования целенаправленного легирования поверхностного слоя деталей с целью обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик.

В статье предлагается принципиально новое решение по повышению износостойкости, состоящее в разработке нового типа диффузионных покрытий с дискретной ячеистой структурой нестехиометрического состава.

Использование диффузионного дискретного оксидирования приводит к уменьшению эффективного значения модуля упругости, сравнительно с традиционным покрытием, что приводит к улучшению его пластических свойств, способствующих релаксации напряжений.

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.

Нестехиометрическая структура поверхностных оксидных слоев препятствует распространению трещин, снижает концентрацию напряжений на границе «покрытие–подложка», компенсируя разницу температурных коэффициентов линейного расширения и снижая модули упругости покрытия и материала подложки [10, 11, 12].

Таким образом, диффузионный поверхностный оксидный слой способствует увеличению запаса пластичности материала при сохранении прочности и твердости, что снижает склонность к потере формоустойчивости и упругим прогибам при приложении термомеханических нагрузок.

Цель работы – повысить физико-механические свойства алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg и Al–Cu–Mn за счёт обработки поверхности холодной плазмой коронного разряда.

Материалы и методы

Для формирования холодной плазмы коронного разряда на образцы из алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg и Al–Cu–Mn было использовано оборудование, которое состоит из озонатора УИВ-2 и электромеханического блока. Оборудование обеспечено материалами, изолирующими от высоковольтного тока, и представляет собой единую конструкцию.

Устройство УИВ-2 обеспечивает формирование на поверхности образцов диффузионного дискретного оксидного слоя, а электромеханический блок позволяет реализовать упорядоченную совокупность локальных областей, разделенных промежутками, где такой слой отсутствует [13, 14, 15]. Дополнительно устройство включает монитор, компьютер, блок драйверов и системное обеспечение. Внешний вид разработанного оборудования представлен на рис. 1.



Рисунок 1. Оборудование для синтеза диффузионного дискретного оксидного слоя.

В процессе обработки образцы закрепляют на рабочем столе в оснастку. Затем устанавливают скорость вращения образца с помощью компьютерной программы Math. Линейный модуль закреплен неподвижно.

Микротвердость образцов определяли методом кинетического индентирования согласно ГОСТ 9450–76 на микротвердомере ПМТ-3М. Прибор наносит отпечатки, по которым можно оценить микротвердость очень тонких покрытий (до 0,05 мкм), что не позволяют сделать стандартные приборы. Твердость оценивали по шкале Виккерса.

Для определения структуры применяли сканирующий микроскоп. Прибор позволяет выполнить сканирование поверхности при квазистатических испытаниях с высокой скоростью измерений и стабильно высоким качеством. Проведено 15 измерений.

Для исследования микроструктуры поверхностных слоев использовали **оптический микроскоп Olympus GX-71**.

Измерение коэффициента трения осуществлялось на трибометре CSM Instruments SA (производство Швейцарии). Режим испытаний: контртело стальной шарик диаметром 5 мм, линейная скорость 0,01 м/с, нормальное давление 0,25 Н, путь трения 100 м, частота вращения 17 Гц.

Объектами исследований служили образцы из модельных алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg и Al–Cu–Mn, химический состав которых представлен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов системы Al–Zn–Mg по основным элементам

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %						
	Al	Zn	Si	Mn	Cu	Mg	Fe
AlZn6	основа	5,5	0,25	0,43	0,12	0,65	≤0,15
AlZn12	основа	12,1	0,28	0,55	0,10	0,44	≤0,15
AlZn20	основа	20,4	0,31	0,62	0,11	0,57	≤0,15

Таблица 2. Химический состав исследуемых сплавов системы Al–Cu–Mn по основным элементам

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %			
	Al	Cu	Si	Fe
AlCu6	основа	6	≤0,4	≤0,5
AlCu12	основа	12	≤0,4	≤0,4
AlCu20	основа	20	≤0,4	0,6–1,3

Результаты и 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 проведении процесса при пониженных температурах за счет сил Ван-дер-Ваальса может возникнуть и физическая адсорбция молекул кислорода.

Если между металлом и кислородом есть химическое сродство (оксид термодинамически стабилен), 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–O₂ – анионы кислорода.

Электрическое поле способствует миграции катионов к поверхности раздела MeO–O₂. Таким образом, любой кристалл при температуре, отличной от 0 °С, всегда будет содержать определенное количество дефектов структуры. Металл переходит в термодинамически неустойчивое неравновесное состояние с повышенной внутренней энергией.

Дискретное оксидирование позволяет получить нестехиометрическую структуру, которая 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 формированием остаточных сжимающих напряжений, увеличением удельного объема, твердости и износостойкости. Этим объясняется упрочнение материалов при их обработке.

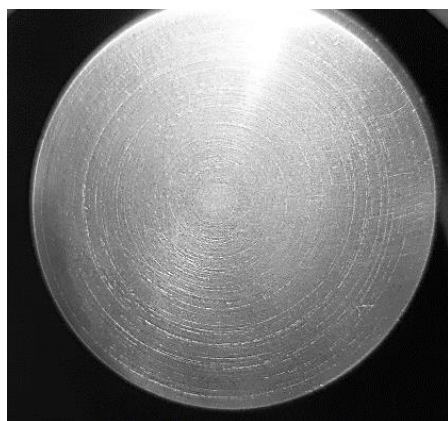
В результате поверхности образцов из алюминиевых сплавов системы Al–Zn установлено, что в состав покрытия входят следующие оксиды: ZnO, Al₂O₃ в виде тонкой дискретной эпитаксиальной плёнки, о чем свидетельствуют цвета побежалости на образце, (см. рисунок 2). При этом микроструктура основного металла не претерпевает заметных изменений в поверхностном слое.

Металлографические исследования показали, что микроструктура алюминиевого сплава под воздействием холодной плазмы коронного разряда не изменяется (рис. 4).

Кислород внедряется в кристаллическую решетку сплава, образует твердые растворы, и тем самым повышается твердость и прочность тонкой пленки на поверхности материала (см. рисунок 3).

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.

Определение микротвердости поверхности исследуемых алюминиевых сплавов системы Al–Zn приведены в таблице 3 и на рисунке 4.



до обработки



после обработки

Рисунок 2. Внешний вид образца из сплава AlZn20 до и после обработки холодной плазмой коронного разряда.



Рисунок 3. Оксидная пленка на поверхности образца из сплава AlZn6 после обработки холодной плазмой коронного разряда.

Таблица 3. Результаты определения микротвердости образцов поверхности алюминиевых сплавов системы Al–Zn до и после обработки холодной плазмой коронного разряда.

Сплав	Микротвердость			
	До обработки	Среднее значение	После обработки	Среднее значение
AlZn6	32,2	37,8	56,5	62,3
	33,3		65,2	
	46,1		56,7	
	41,1		70,7	
	36,3		62,3	
AlZn12	83,8	98,7	85	93,6
	111,3		83	
	94,5		96	
	106,3		101	
	97,8		103	
AlZn20	86,9	86,4	103	101,6
	67,6		114	
	92,5		89	
	94,3		103	
	90,7		99	

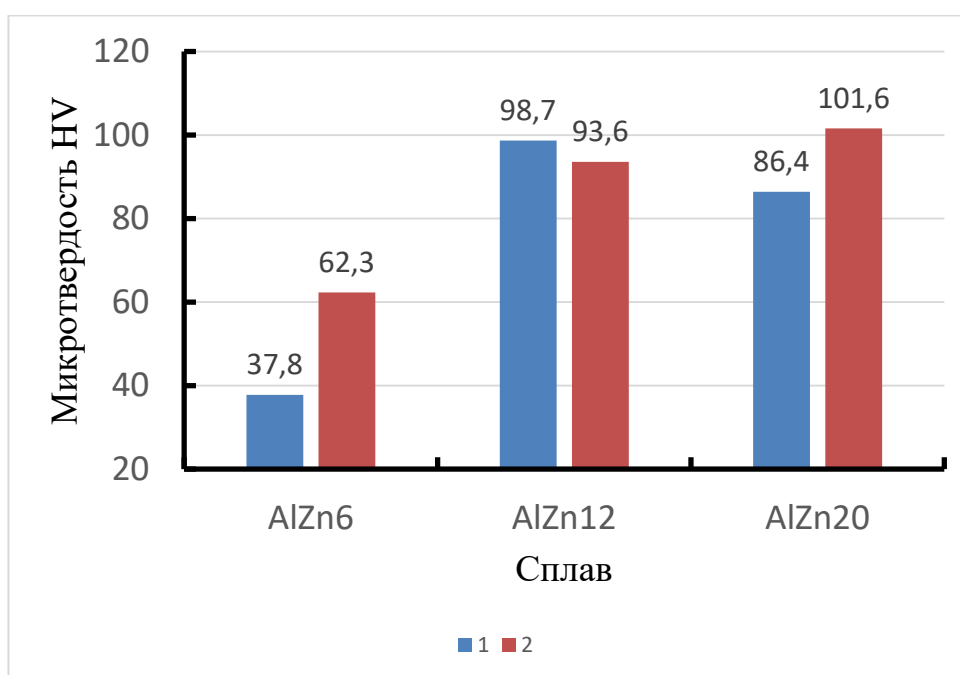


Рисунок 4. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на микротвердость поверхности алюминиевых сплавов.

Определение микротвердости поверхности исследуемых алюминиевых сплавов системы Al–Cu приведены в таблице 4 и на рисунке 5.

Таблица 4. Результаты определения микротвердости образцов поверхности алюминиевых сплавов системы Al–Cu до и после обработки холодной плазмой коронного разряда.

Сплав	Микротвердость			
	До обработки	Среднее значение	После обработки	Среднее значение
AlCu6	70,5	78,5	85,2	106,6
	73,3		123	
	85,8		111	
	78,9		101	
	83,7		113	
AlCu12	93,6	94,1	108,4	109,4
	90,6		116	
	96,1		96,1	
	95,2		116	
	94,7		110,6	
AlCu20	139,9	118,9	123	122,4
	111,2		123	
	125,4		128	
	112,4		115	
	105,7		123	

Из полученных данных видно, что в результате обработки холодной плазмой коронного разряда микротвердость для AlZn6 и AlZn20 после воздействия холодной плазмой коронного разряда увеличилась примерно на 17–64%, а для AlZn12 уменьшилось примерно на 3-5%, по сравнению с микротвердостью исследуемого сплава в исходном состоянии.

Измерение коэффициента трения осуществлялось на трибометре CSM Instruments SA. Результаты приведены в таблице 5 и на рисунке 6.

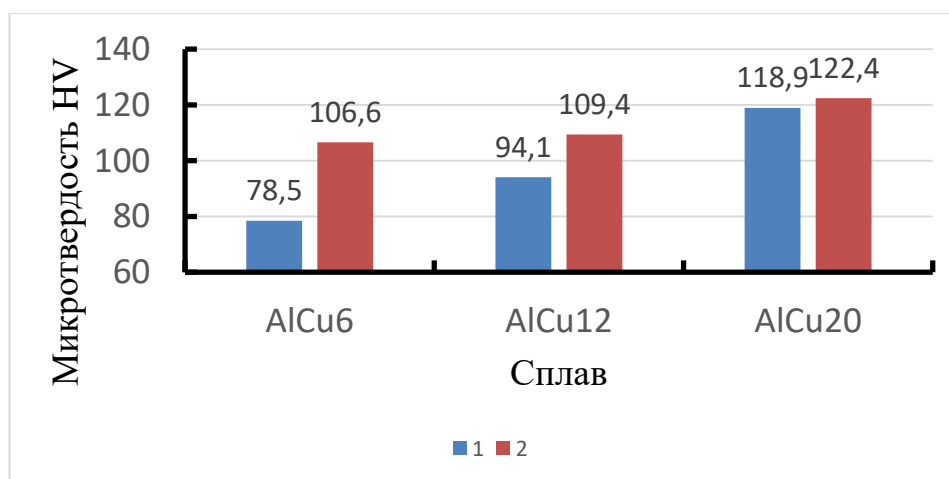


Рисунок 5. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на микротвердость поверхности алюминиевых сплавов: 1 – до обработки; 2 – после обработки.

Таблица 5. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на коэффициент трения алюминиевых сплавов системы Al–Zn.

Сплав	Коэффициент трения	
	до обработки	после обработки
AlZn6	0,22–0,23	0,53–0,54
AlZn12	0,48–0,52	0,41–0,44
AlZn20	0,56–0,59	0,42–0,46

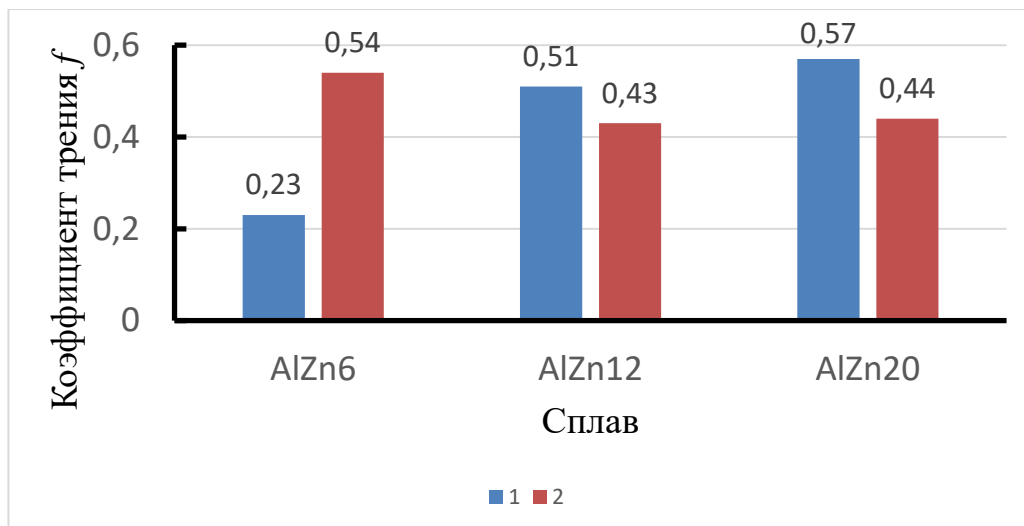


Рисунок 6. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на коэффициент трения алюминиевых сплавов

Из полученных данных видно, что в результате обработки холодной плазмой коронного разряда коэффициент трения для AlZn12 и AlZn20 уменьшился примерно на 11–13%, а для сплава AlZn6 он увеличился на 11–12%.

Измерение коэффициента трения алюминиевых сплавов системы Al–Cu представлены в таблице 6 и на рисунке 7.

Таблица 6. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на коэффициент трения алюминиевых сплавов системы Al–Cu.

Сплав	Коэффициент трения	
	до обработки	после обработки
AlCu6	0,35–0,38	0,22–0,24
AlCu12	0,28–0,32	0,13–0,16
AlCu20	0,22–0,25	0,18–0,20

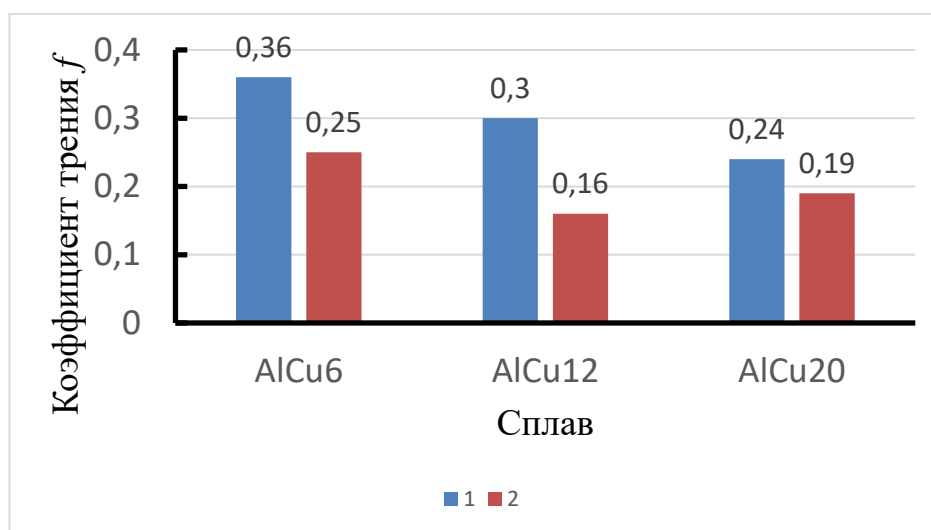


Рисунок 7. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на коэффициент трения алюминиевых сплавов: 1 – до обработки; 2 – после обработки.

Из полученных данных видно, что в результате обработки холодной плазмой коронного разряда коэффициент трения для сплавов AlCu6, AlCu12 и AlCu20 уменьшился примерно на 21–69% в зависимости от химического состава сплава.

Для определения весового износа образцы системы Al–Zn–Mg взвешивались до испытаний и после 10 мм пути трения. Взвешивание образцов диаметром 45 мм и высотой 10 мм осуществляли на аналитических весах марки DA-224С. Полученные результаты приведены в таблице 7 и на рисунке 8.

Таблица 7. Весовой износ образцов алюминиевых сплавов до и после обработки холодной плазмой коронного разряда (путь трения 350 м).

Марка сплава	Вариант обработки поверхности	Масса до испытаний, г	Масса после испытаний, г	Весовой износ, г
AlZn6	Без обработки	17,455	17,438	0,017
	После обработки	17,388	17,367	0,021
AlZn12	Без обработки	17,766	17,748	0,018
	После обработки	17,594	17,581	0,013
AlZn20	Без обработки	17,473	17,454	0,019
	После обработки	17,529	17,515	0,014

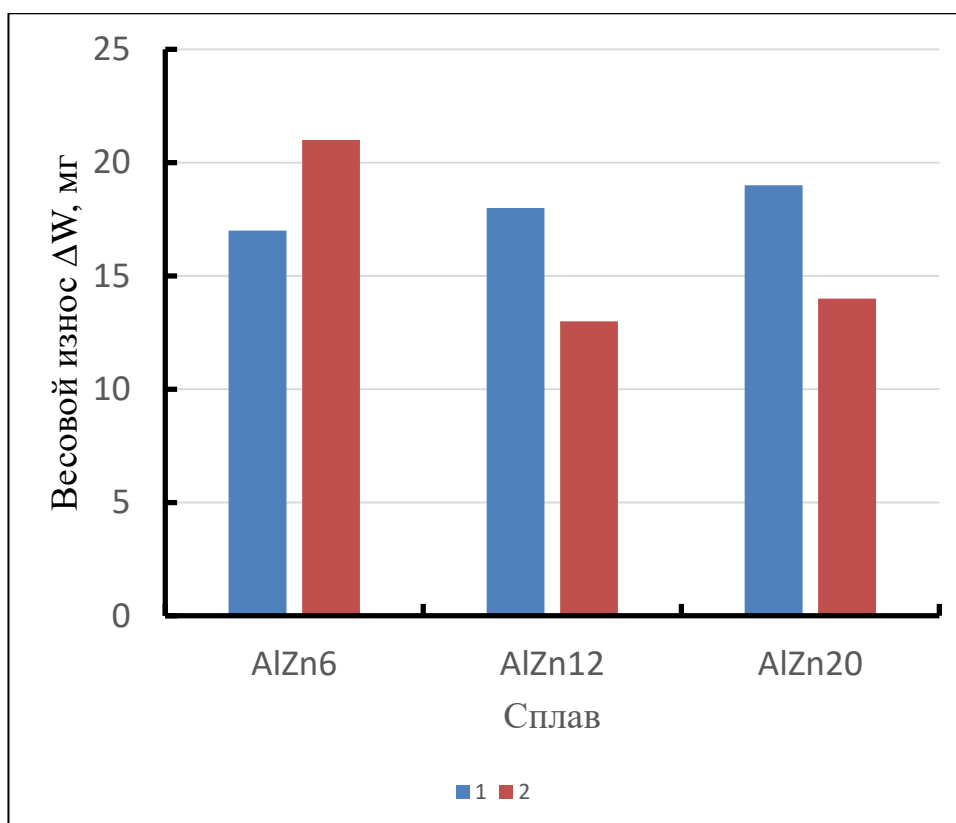


Рисунок 8. Весовой износ образцов алюминиевых сплавов до и после обработки холодной плазмой коронного разряда (путь трения 350 м, нагрузка 5,5 Н, скорость скольжения 0,5 м/с).

Из полученных данных видно, что в результате обработки холодной плазмой коронного разряда весовой износ для AlZn12, AlZn20 уменьшился примерно на 21–23%, а для AlZn6 увеличился примерно на 7%, относительно исходного состояния.

Аналогично были проведены исследования и для образцов системы Al–Cu–Mn. Полученные результаты приведены в таблице 8 и на рисунке 9.

Таблица 8. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на весовой износ алюминиевых сплавов системы Al–Cu при сухом трении (путь трения 350 м).

Сплав	Весовой износ, мг	
	до обработки	после обработки
AlCu6	1,65	1,42
AlCu12	1,28	1,08
AlCu20	1,77	1,65

Из полученных данных видно, что в результате обработки холодной плазмой коронного разряда весовой износ для сплавов AlCu6, AlCu12 и AlCu20 имеет тенденция к снижению, хотя и не в одинаковой степени. Так для сплава AlCu6 снижение весового износа составило 13,9%, для сплава AlCu12 – 15% и для сплава AlCu20 всего 6%.

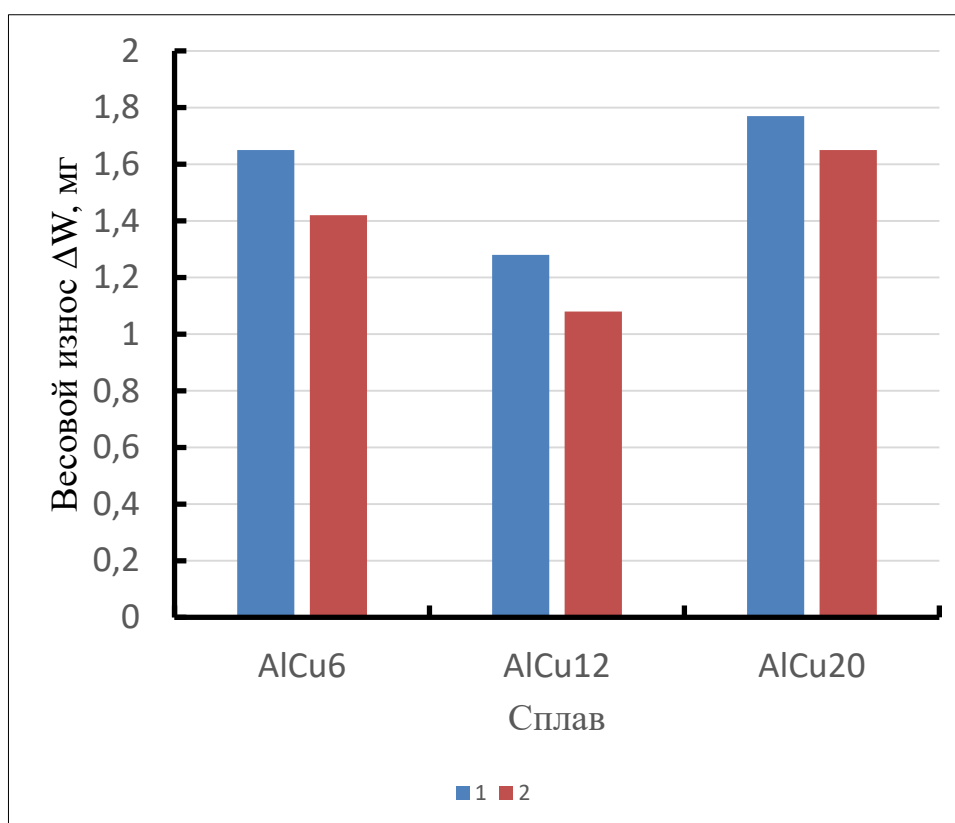


Рисунок 9. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на весовой износ алюминиевых сплавов системы Al–Cu при сухом трении (путь трения 350 м, нагрузка 5,5 N, скорость скольжения 0,5 м/с).

Заключения

В результате исследования установлено, что в состав покрытия входят следующие оксиды: CuO, ZnO, Al₂O₃ в виде тонкой дискретной эпитаксиальной плёнки, о чем свидетельствуют цвета побежалости на образце. При этом микроструктура основного металла не претерпевает заметных изменений в поверхностном слое.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда микротвердость для AlCu6 и AlCu12 после воздействия холодной плазмой коронного разряда увеличилась примерно на 15–35%, а для AlCu20 на немного увеличилась примерно на 2–6%, по сравнению с микротвердостью исследуемого сплава в исходном состоянии.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда коэффициент трения для AlCu6, AlCu12 и AlCu20 уменьшился примерно на 62–81%, относительно исходного состояния.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда весовой износ для AlCu6, AlCu12 и AlCu20 уменьшился примерно на 13,9, 15 и 6% соответственно при нагрузке 5,5 Н, скорости скольжения 0,5 м/с на пути трения 350 м.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда микротвердость для AlZn6 и AlZn20 после воздействия холодной плазмой коронного разряда увеличилась примерно на 17–64%, а для AlZn12 уменьшилось примерно на 3–5%, по сравнению с микротвердостью исследуемого сплава в исходном состоянии.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда коэффициент трения для AlZn12 и AlZn20 уменьшился примерно на 11–13%, а для сплава AlZn6 он увеличился на 11–12%.

В результате обработки холодной плазмой коронного разряда весовой износ для AlZn12, AlZn20 уменьшился примерно на 21–23%, а для AlZn6 увеличился примерно на 7%, относительно исходного состояния.

Список литературы

1. Гиржон В. В., Танцюра И. В. Формирование структуры поверхностных слоев алюминиевых сплавов после импульсной лазерной обработки. *Металлофизика и новейшие технологии*, 2005, т. 27, № 11, с. 1519–1528.
2. Чередник А.С., Мансуров Ю.Н. Упрочнение алюминиевых сплавов с повышенным содержанием примесей. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015, № 8-1, с. 28–30.
3. Захаров Я.А., Плиговка А.Н., Позняк А.А. Морфология анодного оксида алюминия и методы ее модификации. *НАНБ. Порошковая металлургия. Физико-химические исследования материалов*. 2021, № 43, с.106–115.
4. Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Якутина С.В., Никишкина О.В. Упрочнение поверхности алюминиевого сплава 1565ч обработкой трением с перемешиванием. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2025, №1 (271), с.3–8.
5. Коробов Ю.С., Бороненков В.Н. Кинетика взаимодействия напыляемого металла с кислородом при электродуговой металлургии // *Сварочное производство*. 2003. № 7. С. 30–36.
6. Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Якутина С.В., Лукьяненко Е.В., Сбитнев А.Г. Структура и свойства алюминиевого сплава 1420 после облучения ионами аргона. *Электрометаллургия*. 2023, №1. с.29–38
7. Богрякова Е.В., Федорова Е.А. Сравнительный анализ оксидных покрытий на сплавах Д16 при микродуговом и электрохимическом оксидировании. *Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология*. 2007, т.50, № 11, с. 120–121
8. Бельский С. Е., Волчок И. П., Митяев А. А., Свидуневич Н. А. Производство алюминиевых сплавов: состояние и перспективы// *Литье и металлургия*. – 2006. – № 2. – С. 130–133.
9. Гиржон В. В., Танцюра И. В. Формирование структуры поверхностных слоев алюминиевых сплавов после импульсной лазерной обработки// *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2005. – т. 27. – № 11. – С. 1519–1528.
10. Чекалова Е.А. Повышение долговечности режущего инструмента и тяжело нагруженных деталей методом нанесения диффузионного сетчатого покрытия: монография. М.: Ун-т машиностроения, 2014. 127 с.
11. Абхаирова С.В., Чекалова Е.А., Ягьяев Э.Э., Аметов И.Э. Физико-химические закономерности формирования дискретного диффузионного покрытия // *Ученые записки Крымского инженерно-педагогического университета*. 2022. № 4 (78). С. 209–213.
12. Журавлёв А.В., Чекалова Е.А., Лозовой А.В. Влияние обработки холодной плазмой коронного разряда на микротвердость и коэффициент трения алюминиевых сплавов системы AL-MG//*Ученые записки Крымского инженерно-педагогического университета*. 2025. № 3 (89). С. 307–314.
13. Чекалова Е.А. Способ формирования износостойкого покрытия на поверхности металлической детали / Чекалова Е.А., Чекалов П.Д., Соломатина Р.Д.// Патент 2548835 РФ на изобретение, МПК C23C8/36. Опубликовано 20.04.2015 г. Патентообладатель: Чекалова Е.А.
14. Чекалова Е.А. Устройство для поверхностного упрочнения металлической поверхности / Чекалова Е.А., Журавлёв А.В. // Патент 2748675 РФ на изобретение, МПК C23C8/36, C23C14/56. Опубликовано 28.05.2021 г. Патентообладатель: Чекалова Е. А., Журавлёв А.В.
15. Chekalova E.A., Zhuravlev A.V. Increased Material Durability with a Discrete Oxide Layer // *Key Engineering Materials*. 2022. Vol. 910. P. 604–609.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ СИСТЕМЫ "ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-УГЛЕРОД-АЗОТ", ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ, ВКЛЮЧАЮЩИМИ СЕЛЕКТИВНЫЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС

Бобылёв Э.Э.¹, Стороженко И.Д., Курапов Г.В., Погосов Д.Л.

ФГБОУ ВО КубГТУ
Краснодар, Россия
E-mail: ebobylev@mail.ru

Анотация. Представлены результаты комплексной химико-термической обработки сталей Ст3 и 20Х13, заключающейся в предварительной цементации, или азотировании и последующем насыщении хромом в среде легкоплавких жидкометаллических растворов. Показана структура диффузионных слоев. Показано, что полученные диффузионные слои способствуют снижению потери массы в 3% водном растворе NaCl.

Ключевые слова: диффузия, стали, хром, карбиды, нитриды, коррозионная стойкость.

STRUCTURAL AND PHASE COMPOSITION AND CORROSION RESISTANCE OF DIFFUSION LAYERS OF THE "IRON-CHROMIUM-CARBON-NITROGEN" SYSTEM OBTAINED BY COMBINED METHODS INVOLVING SELECTIVE ISOTHERMAL MASS TRANSFER

Bobylev E.E.¹, Storozhenko I.D., Kurapov G.V., Pogosov D.L.

KubSTU
Krasnodar, Russian Federation
E-mail: ebobylev@mail.ru

Abstract. The results of a complex chemical-thermal treatment of St3 and 20Kh13 steels are presented. The treatment consisted of preliminary carburizing or nitriding followed by saturation with chromium from low-melting liquid-metal solutions. The structure of the diffusion layers is described. It is shown that the obtained layers reduce the mass loss in a 3% aqueous NaCl solution.

Key words: diffusion, steels, chromium, carbides, nitrides, corrosion resistance.

Создание новых технологий управления химическим составом, структурой и свойствами поверхностных слоев конструкционных сталей является одной из наиболее разрабатываемых тем в современном материаловедении. Это связано с тем, что поверхностные слои деталей машин наиболее подвержены механическому и физико-химическому воздействию в процессе эксплуатации. В результате этих воздействий поверхность детали испытывает на себе комплексное влияние как механических нагрузок, так и агрессивной внешней среды, приводящих к механическому и коррозионному изнашиванию. Зачастую обеспечение одновременно высоких износостойкости и коррозионной стойкости требует применение дорогостоящих высоколегированных сталей. В связи с этим, в машиностроении находят широкое применение технологии управления структурой и свойствами поверхностных слоев сталей, позволяющие сформировать на

детали износо-коррозионностойкий слой, воспринимающий эксплуатационные воздействия внешней среды [1-2].

В настоящее время для формирования функциональных слоев на сталях применяется нанесение гальванических покрытий, PVD, CVD, напыления и наплавки, диффузионное насыщение и т.д. [3,4]. Весьма частым решением для управления свойствами поверхностных слоев сталей используют химико-термическую обработку в связи с простотой оборудования, широким диапазоном свойств получаемых диффузионных слоев, возможности обработки деталей различных размеров и форм, низкому расходу диффундирующих элементов относительно альтернативных технологий. Широкое распространение получили такие технологии ХТО, как цементация, азотирование, борирование, оксидирование и т.д. Существенным ограничением применения большинства технологий ХТО является снижение коррозионной стойкости при существенном увеличении износостойкости. Одной из перспективных технологий ХТО, позволяющих увеличить как коррозионную стойкость, так и износостойкость, является комплексная ХТО (КХТО). КХТО заключается в совмещении технологий цементации/азотирования и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических растворов (ДЛЛЖР). В настоящее время исследованы структура, химический и фазовый составы диффузионных слоев, исследованы микротвердость и кинетика их формирования. Микротвердость диффузионных слоев при этом достигает 2400 HV_{0,02} [5]. Однако, коррозионная стойкость диффузионных слоев остается недостаточно изученной, что ограничивает применение КХТО для деталей, работающих в агрессивных средах.

Исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром 20 мм, длиной 40 мм. Образцы были изготовлены из сталей Ст3 и 20Х13. Химический состав исследуемых материалов приведен в таблице 1.

ДЛЛЖР осуществлялось путем погружения образцов в эвтектический расплав Pb-Li, содержащий 17% Li, с добавлением порошка хрома в количестве 5% масс. ДЛЛЖР осуществлялось при температуре 1050°C в течение 300 минут. Процесс осуществлялся в установке для ДЛЛЖР [6].

Таблица 1. Химический состав марок сталей.

Марка стали	Содержание элемента, вес. %						
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr
Ст3	0,14-0,22	0,15-0,3	0,4-0,65	до 0,3	до 0,05	до 0,04	до 0,3
20Х13	0,16-0,25	до 0,6	до 0,6	до 0,6	до 0,025	до 0,03	12-14

Азотирование проводилось перед ДЛЛЖР хромом в среде 80%NH₃-20%Ar при температуре 550°C в течение 24 часов.

Цементация проводилось перед ДЛЛЖР хромом в пропан-бутановой смеси при температуре 950°C в течение 8 часов.

Микрошлифы изготавливались в перпендикулярном покрытию сечения.

Травление образцов из стали Ст3 производилось в 4% растворе HNO₃ в спирте, из стали 20Х13 реактивом Гречко.

Коррозионные испытания проводили в 3% водном растворе NaCl. Испытания проводились при комнатной температуре в течении 720 часов. Взвешивание образцов производили на аналитических весах Adventurer AR2140.

На рисунке 1 показана структура диффузионных слоев.

В результате КХТО с предварительной цементацией на поверхности образцов были сформированы диффузионные слои, содержащие карбиды типа (Cr, Fe)₂₃C₆, (Cr, Fe)₇C₃. При предварительном азотировании диффузионный слой содержит как карбиды (Cr, Fe)₇C₃ так и карбонитриды Cr₂(C,N). Структурно диффузионный слой состоял из зерен карбидов/карбонитридов вытянутых в направлении диффузии. Под слоем, содержащим карбиды/карбонитриды формировалась переходная зона α-твердого раствора хрома в железе.

При этом, концентрация хрома на поверхности достигала 92%. Далее происходило плавное снижение концентрации хрома до границы карбидный слой-переходная зона, где наблюдалось резкое снижение концентрации хрома. Распределение хрома по сечению показано на рисунке 2.

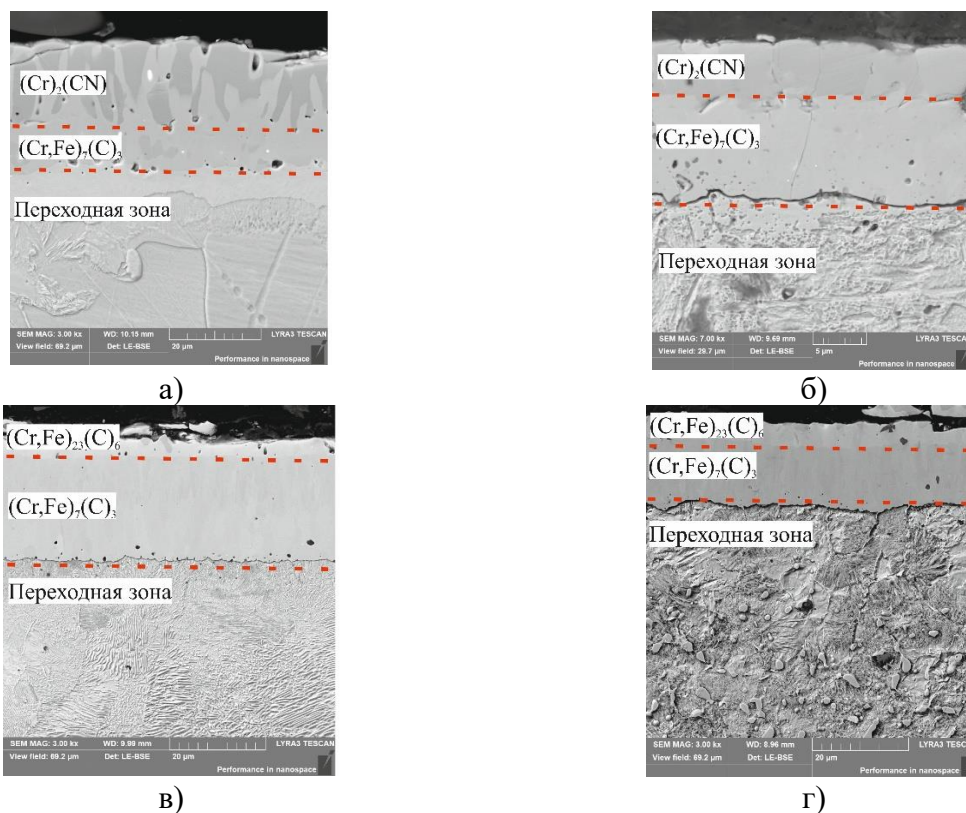


Рисунок 1. Структура поверхностных слоев сталей после КХТО: а) Ст3 N+Cr; б) 20X13 N+Cr; в) Ст3 C+Cr; г) 20X13 C+Cr.

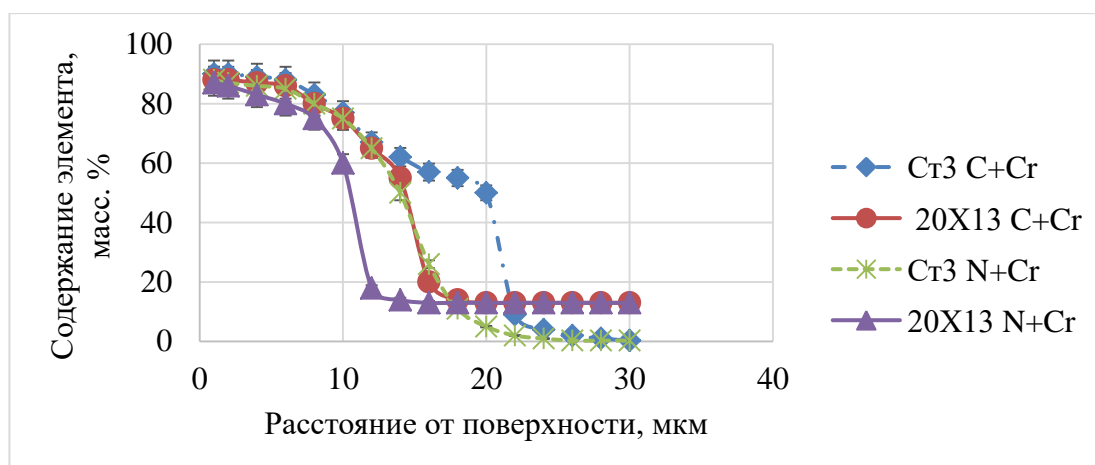


Рисунок 2. Распределение хрома по сечению после КХТО.

В результате исследований было выявлено, что коррозионная стойкость зависела как от типа КХТО, так и от обрабатываемого материала. На рисунке 3 показана кинетика потери массы образцов.

Максимальная потеря массы наблюдалась на образцах без обработки и составила $0,0626 \text{ г/см}^2$ для стали Ст3 и $0,0308 \text{ г/см}^2$ для стали 20X13. Проведение КХТО способствует значительному увеличению коррозионной стойкости обработанных материалов. После

КХТО с предварительной цементацией потеря массы образцов снижается до 0,0143 г/см² для стали Ст3 и до 0,0099 г/см² для стали 20Х13. После КХТО с предварительным азотированием снижение потери массы еще более значительно: для стали Ст3 потеря массы снижается до 0,0123 г/см², для стали 20Х13 до 0,0079 г/см².

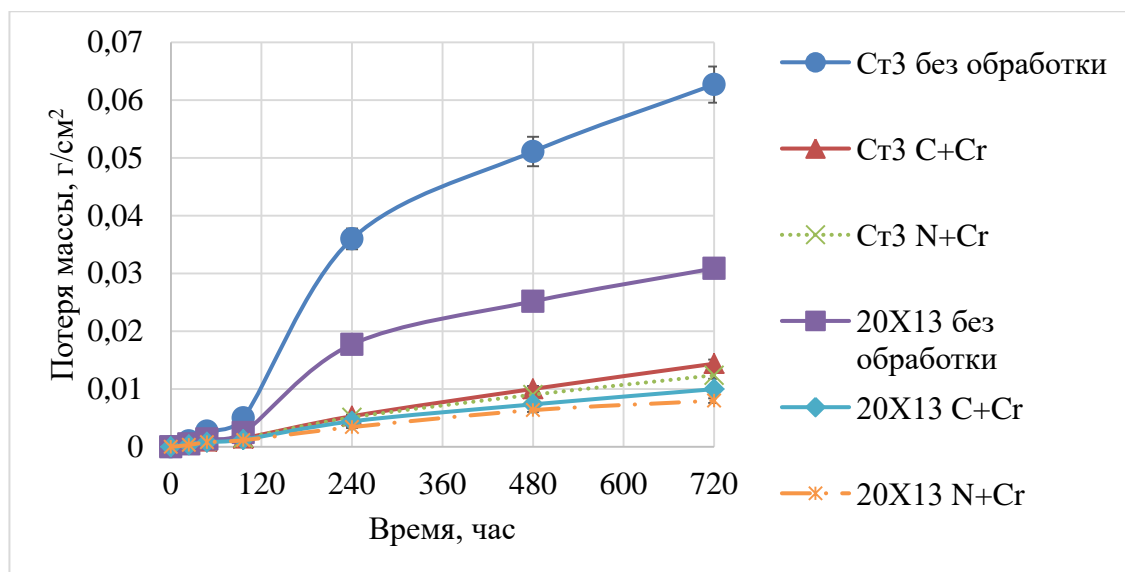


Рисунок 3. Кинетика потери массы образцов.

Увеличение коррозионной стойкости образцов после КХТО объясняется формированием на поверхности образцов термодинамически стабильных слоев на основе карбидов или карбонитридов хрома, способных формировать пассивную пленку оксида хрома в агрессивных средах. При этом, потеря массы образцов, содержащих в диффузионном слое карбонитриды была менее интенсивной, чем в диффузионных слоях на основе карбидов. Это связано не смотря на близкое содержание хрома в диффузионном слое, азотсодержащие фазы являются более устойчивыми к электрохимической коррозии, возникающей при испытании образцов в 3% водном растворе NaCl.

Таким образом, технология КХТО может эффективно применяться не только для повышения микротвердости поверхностных слоев конструкционных сталей, но и для повышения их коррозионной стойкости. Разработанная технология позволяет расширить области применения конструкционных углеродистых и легированных сталей для работы в условиях интенсивного износа и коррозионного воздействия рабочей среды.

Также, необходимо отметить, что в условиях конкурирующей диффузии углерода и азота из подложки, происходит формирование комбинированного диффузионного слоя, содержащего карбонитриды, карбиды, α -твердый раствор.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-29-20112, <https://rscf.ru/project/26-29-20112/> от Краснодарского края.

Список литературы

1. Пашков, М. В., & Хисамутдинов, Р. М. Технологические решения по нанесению специальных покрытий для повышения износостойкости деталей и узлов машин/ Ползуновский Вестник. 2024.- №(3).- с. 223–227. DOI: <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.032>
2. Соколова И.С., Обороин А.В., Порозова С.Е. Модифицирование поверхности сталей, применяемых в арматуростроении/ Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2024.- № 18(4).- с.83-90. DOI: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-83-90>

3. Юльметова О.С., Щербак А.Г., Фомичев А.М., Новиков В.И. технологические аспекты процесса формирования функциональных тонкопленочных покрытий на узлах прецизионных приборов/ Металлообработка. 2023; №3(135).- с. 67-76

4. Serik Nurakov, Marat Belotserkovsky, Tynys Suleimenov, Kurmet Aitlessov. Application of chemical-thermal treatment for hardening of sprayed with supersonic coatings/ Procedia Computer Science. – 2019. – Vol. 149. – pp. 360-364. DOI:10.1016/j.procs.2019.01.149

5. Бобылёв Э.Э., Стороженко И.Д., Попов Р.А. Кинетика формирования на конструкционных сталях карбидохромовых диффузионных слоев, полученных комплексной химико-термической обработкой/ Вопросы материаловедения. – 2025. – №3 (123). – с. 21-30. DOI: 10.22349/1994-6716-2025-123-3-21-30

6. Соколов А.Г., Бобылёв Э.Э., Стороженко И.Д., Попов Р.А. Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов. Патент РФ. №2767108. 2022. 9 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДЕТАЛЕЙ СПЕЦТЕХНИКИ МЕТОДАМИ НАПЛАВКИ ИЗНОСОСТОЙКИХ СЛОЁВ

Былеев А.С.

Псковский государственный университет
Псков, Россия

E-mail: a.byleev@pskgu.ru

Аннотация. В статье рассмотрены современные методы наплавки износостойких слоёв, применяемые для повышения ресурса деталей спецтехники, работающих в условиях абразивного и ударного износа. На примере биметаллической плиты «низкоуглеродистая сталь – высокохромистый чугун» показано, что наплавленный слой имеет содержание хрома 21–24%, углерода 3,7–3,9% и микротвердость 760–891 HV, что в 5–10 раз превышает износостойкость обычной стали. Проанализированы достоинства и недостатки автоматической наплавки под флюсом (SAW), наплавки порошковой проволокой (FCAW) и лазерной наплавки. Даны рекомендации по выбору метода в зависимости от типа детали (плоские, цилиндрические, фасонные) и условий эксплуатации. Результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов при ремонте и восстановлении рабочих органов и деталей спецтехники (ковшей, дробилок, валов и др.).

Ключевые слова: наплавка, износостойкость, высокохромистый чугун, биметаллическая плита, спецтехника, ремонт, карбиды.

Введение

Спецтехника (карьерные самосвалы, погрузчики, тракторы, дробильно-размольное оборудование) эксплуатируется в условиях высоких абразивных нагрузок, ударных воздействий и, зачастую, недостаточной смазки. Рабочие поверхности ковшей, дробилок, желобов, бункеров, а также валы и оси трансмиссии подвергаются интенсивному износу, что приводит к частым простоям и дорогостоящим заменам деталей.

Одним из наиболее эффективных и экономически оправданных методов повышения ресурса является наплавка износостойких слоёв [4]. Она позволяет восстановить геометрические размеры изношенных деталей, придать её поверхности твёрдость и стойкость к абразиву, сохранив при этом вязкую ударопрочную основу. В настоящей работе на примере реальной биметаллической плиты, полученной наплавкой высокохромистого чугуна на низкоуглеродистую сталь, анализируются структура, свойства и области применения наплавленных покрытий для спецтехники.

Цель работы – на основе экспериментальных данных показать эффективность наплавки износостойких слоёв для повышения эксплуатационных свойств деталей спецтехники и дать практические рекомендации по выбору метода наплавки.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – биметаллическая износостойкая плита (рисунок 1), полученная наплавкой. Подложка – низкоуглеродистая сталь толщиной 5 мм, наплавленный слой – высокохромистый чугун толщиной 5–6 мм.

Химический анализ выполнен на лазерном искровом эмиссионном спектрометре CALIBUS 5 в трёх точках наплавленного слоя и основного металла (рисунок 2).

Измерительный и металлографический контроль – изучен поперечный шлиф для оценки размеров, структуры и границы раздела слоёв на видеоизмерительной системе PARAGON M322 и на инвертированном металлографическом микроскопе Nexscope NIM900 (рисунок 3).

Измерение твердости проводились на твердомере по Роквеллу iRock-TR2 и микротвердомере по Виккерсу MicroVickers VH1010A (рисунок 4).

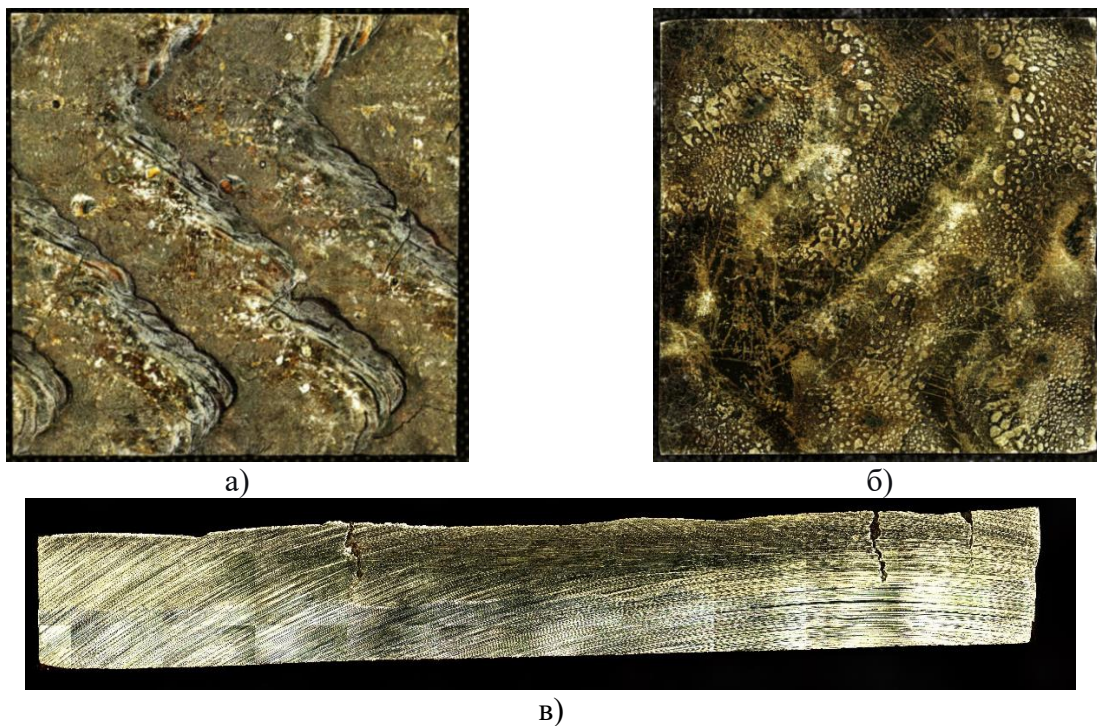


Рисунок 1. Биметаллическая износостойкая плита: а) лицевая сторона (нанесенный материал); б) обратная сторона (основной материал); в) продольный разрез.

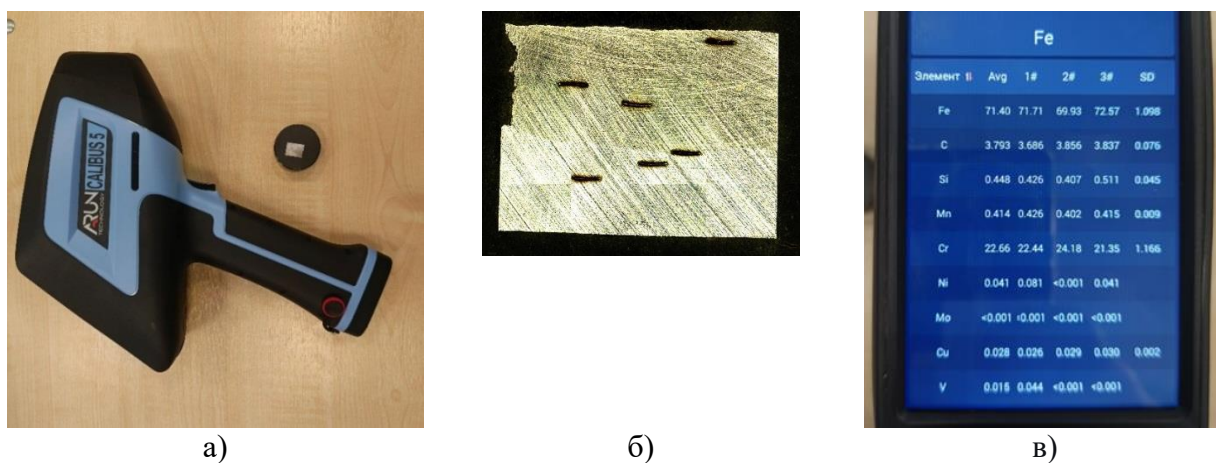


Рисунок 2. Химический анализ: а) лазерный искровой эмиссионный спектрометр CALIBUS 5; б) шлиф с прожигами; в) значение замеров химического состава.

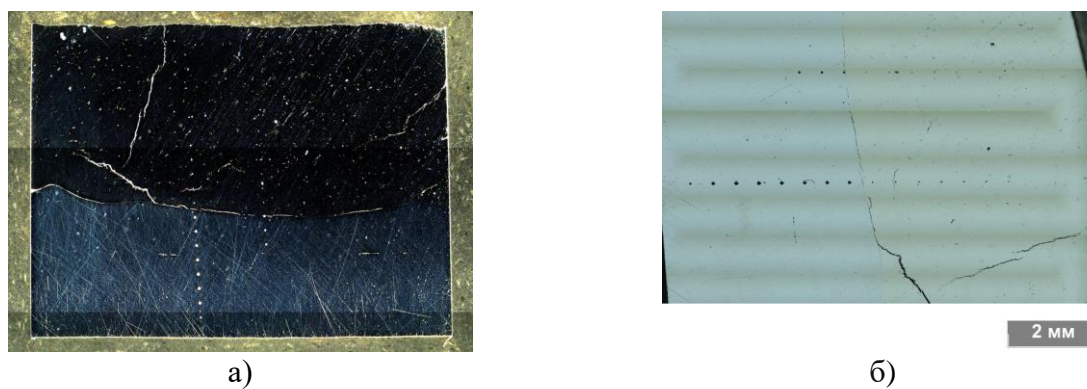
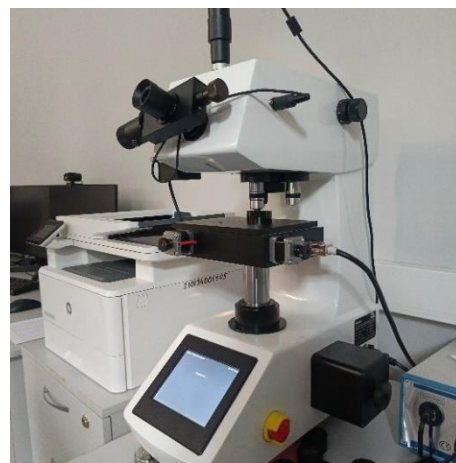


Рисунок 3. Поперечный микрошлиф: а) на видеоизмерительной система PARAGON M322; б) на инвертированном металлографическом микроскопе Nexcore NIM900.



а)



б)

Рисунок 4. Измерение твердости: а) твердомер Роквелла iRock-TR2; б) микротвердомер по Виккерсу MicroVickers VH1010A.

Результаты исследований

Химический состав. Результаты спектрального анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) наплавленного слоя и подложки.

Элемент	Наплавленный слой	Подложка (сталь)
Fe	69,93 – 72,57	98,74
C	3,686 – 3,856	0,054
Si	0,407 – 0,511	0,433
Mn	0,402 – 0,426	0,037
Cr	21,35 – 24,18	<0,001
Ni	0 – 0,081	0,063
Mo	<0,001	0,055
Cu	0,026 – 0,030	0,055
V	0,001 – 0,044	—
Co	0,08 – 0,15	—
Ti	0,16 – 0,20	—
Al	~0,01	—

Наплавленный слой является высокохромистым чугуном ($Cr \approx 22\%$, $C \approx 3,8\%$). Такое легирование обеспечивает формирование первичных и эвтектических карбидов типа $(Fe,Cr)_7C_3$, твердость которых достигает 1200–1600 HV. Подложка – низкоуглеродистая сталь (Ст3 или аналог) с содержанием углерода менее 0,1%, что гарантирует хорошую свариваемость и вязкость [6].

Твердость по ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу.; ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.; ГОСТ 9013-59. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу. [1, 2, 3]. Результаты измерений приведены в таблице 2. Кривая распределения твердости показана на рисунке 5.

Таблица 2. Результаты измерений микротвёрдости HV.

№.	Линия, точка	Сила (г)	Твёрдость (HV)
1	1,1	500	242,84
2	1,2	500	196,90
3	1,3	500	201,49
4	1,4	500	885,77
5	1,5	500	769,54
6	1,6	500	891,01
7	1,7	500	683,57
8	1,8	500	838,42
9	1,9	500	763,94



Рисунок 5. Кривая распределения твердости.

Анализ твердости показывает:

Зона основного металла (отпечатки 1–3) – твёрдость 200–240 HV.

Зона наплавленного слоя (отпечатки 4–9) – твёрдость 760–891 HV.

Таким образом, наплавленный слой имеет твёрдость, соответствующую 55–66 HRC, что типично для высокохромистых чугунов.

Структура и граница раздела. Металлографический анализ показал чёткую границу между подложкой и наплавленным слоем. В зоне термического влияния со стороны стали наблюдается незначительное структурное изменение (отпуск), однако твёрдость остаётся в пределах нормы.

Методы наплавки и их применение для спецтехники.

Для повышения эксплуатационных свойств деталей спецтехники используют несколько основных методов наплавки.

1. Автоматическая наплавка под флюсом (SAW)

Преимущества: высокая производительность, глубокая проплавка, низкая стоимость.

Недостатки: значительное тепловложение, возможность коробления.

Применение: плоские поверхности (плиты, броня, желоба).

2. Наплавка порошковой проволокой (FCAW)

Преимущества: возможность работы на весу, хорошее сплавление, широкий выбор наплавочных материалов.

Недостатки: наличие шлака, необходимость зачистки.

Применение: восстановление ковшей, зубьев экскаваторов, валков дробилок.

3. Лазерная наплавка (DED)

Преимущества: минимальная зона термического влияния, низкая пористость, высокая прочность сцепления.

Недостатки: высокая стоимость оборудования, необходимость защиты инертным газом.

Применение: ответственные цилиндрические детали (валы, штоки), лопатки турбин.

4. Газопламенное напыление с оплавлением

Применяется для восстановления износостойких деталей машин и оборудования [5].

В исследованной биметаллической плите, вероятно, использован метод SAW или FCAW, что обеспечило высокую твёрдость (до 891 HV) при относительно низкой себестоимости.

Практические рекомендации методов наплавки и наплавляемого слоя для спецтехники показаны в таблице 3.

Таблица 3. Рекомендации методов наплавки и наплавляемого слоя для спецтехники.

Деталь / узел	Тип износа	Рекомендуемый метод наплавки	Материал слоя
Ковш погрузчика	абразивный, ударный	FCAW или SAW	высокохромистый чугун, наплавочная проволока типа Cr-C
Дробилка, мельница	абразивный	SAW	биметаллическая плита (сталь + чугун)
Вал коробки передач	контактный, усталостный	лазерная наплавка	карбид вольфрама или высоколегированная сталь
Зубья ковша	ударный	FCAW (порошковая проволока)	марганцовистая сталь (Hadfield)

Выводы

Наплавка высокохромистого чугуна на низкоуглеродистую сталь позволяет получать биметаллические плиты с твёрдостью наплавленного слоя 760–891 HV (55–66 HRC), что в 5–10 раз повышает износостойкость по сравнению с обычной конструкционной сталью.

Химический состав наплавленного слоя (Cr ~22%, C ~3,8%) обеспечивает формирование твёрдых карбидов (Fe,Cr)₇C₃, оптимальных для работы в абразивных средах.

Для плоских и фасонных деталей спецтехники (ковши, дробилки, желоба) наиболее экономически целесообразна автоматическая наплавка под флюсом или порошковой проволокой. Для точных цилиндрических деталей (валы, штоки) предпочтительна лазерная наплавка.

Применение наплавленных износостойких слоёв позволяет увеличить межремонтный ресурс спецтехники в 2–5 раз и снизить затраты на запасные части.

Результаты работы могут быть использованы в ремонтных подразделениях предприятий горной, строительной, металлургической и других отраслей.

Список литературы

- ГОСТ 2999-75 Металлы и сплавы. Метод измерения твёрдости по Виккерсу. – М. : Издательство стандартов, 1975. – 12 с.
- ГОСТ 9013-59 Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу. – М. : Издательство стандартов, 1959. – 10 с.
- ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 15 с.
- Белевитин В. А. Технологии наплавки деталей машин : учебное пособие. – Челябинск : ЮУрГГПУ, 2023. – 305 с. – ISBN 978-5-907790-09-4.
- Былеев, А. С. Применение газотермических методов нанесения материалов для восстановления деталей автомобилей на территории Псковской области и города Пскова / А. С. Былеев //

Автотракторостроение и автомобильный транспорт : Сборник научных трудов. В 2 томах, Минск, 06–08 июня 2023 года. Том 1. – Минск: Белорусский национальный технический университет, 2023. – С. 333-336. – EDN LSMSVY.

6. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. – М. : Машиностроение, 2015. – 528 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ПОИН-52 НА КАЧЕСТВЕННЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ НА МЕДНОЙ ПРОВОЛОКЕ

Патьянова А.О., Кузьмин М.В., Семенов В.Л., Яковлева А.В.

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
Чебоксары, Россия

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы влияния способа нанесения покрытия ПОИН-52 на медную проволоку, которая используется в качестве токопроводящих электродов в составе солнечных панелей. Проведено сравнение методов нанесения покрытия. Выявлены закономерности влияния технологических параметров на толщину и состав покрытия.

Введение

Покрытие ПОИН-52 относится к классу легкоплавких припоев с температурой плавления 118 °С. Медная проволока, покрытая ПОИН-52, используется в качестве электродов в составе солнечных панелей [0].

Сопоставляя три принципиально различных метода, которые могут использоваться для нанесения покрытия ПОИН-52 на медную проволоку – электроосаждение, горячее лужение и комбинированный способ, следует отметить следующее: при гальваническом осаждении источником материала являются ионы металлов в электролите, которые восстанавливаются на катоде под воздействием электрического тока. При горячем лужении покрытие формируется при погружении проволоки в расплав сплава при различных температурных и скоростных режимах с последующей кристаллизацией. Комбинированный способ предполагает предварительное формирование тонкого гальванического подслоя с последующим нанесением внешнего слоя горячим лужением. Предварительное формирование тонкого гальванического слоя выполняет роль барьера в образовании интерметаллидов на границе медь-покрытие с последующим нанесением методом горячего лужения.

Гальванический способ позволяет формировать более равномерную микроструктуру покрытия и, тем самым, обеспечивает высокую производительность толщины [0]. Однако покрытие, полученное электроосаждением, характеризуется высокой пористостью.

Горячее лужение обеспечивает формирование плотного, беспористого покрытия, но сопровождается интенсивным ростом интерметаллических соединений на границе раздела медь-покрытие [0].

Одной из проблем покрытий, формируемых на медной проволоке, выступает неравномерность распределения состава покрытия и ее толщина.

Таким образом, целью данной работы является выявление качественного и количественного состава наносимого покрытия ПОИН-52 на медной проволоке в зависимости от способа нанесения.

Методика исследований

Нанесение покрытия ПОИН-52 на медную проволоку диаметром 0,25 мм выполнялось при помощи трех технологических подходов: электроосаждения, горячего лужения и комбинированного способа.

Электроосаждение проводилось в гальванической ванне с использованием электролита следующего состава: сульфат олова – 17 г/л, сульфат индия – 45 г/л, серная кислота – 100 г/л, сополимер диметикона и полиэтиленгликоля – 1,5 г/л, изопропиловый спирт – 10 мл/л, глицерин – 10 мл/л. Плотность тока составляла 1-5 А/дм², температура электролита – 20 °С, скорость осаждения варьировалась от 80 до 120 м/мин.

Горячее лужение осуществлялось в ванне с расплавом ПОИН-52 при температуре от 130 до 210 °С. Скорость прохождения медной проволоки через расплав составляла от 80 до 160 м/мин.

Комбинированный способ включал два этапа. Первый этап – электроосаждение тонкого подслоя ПОИН-52 толщиной до 1 мкм при температуре 20°С, катодной плотностью тока 1-3 А/дм², с составом электролита, приведенным выше. Второй слой получали погружением в расплав припоя ПОИН-52 с температурой в диапазоне 150-220 °С и со скоростью 120-200 м/мин. Завершающим этапом служила сушка на воздухе и намотка в катушки.

Необходимой толщиной для использования медной проволоки в составе солнечных панелей выступает $h_{\min}=2,5$ мкм, $h_{\max}=4,5$ мкм.

Контроль полученных покрытий осуществлялся с помощью рентгеноспектрального анализа. Толщина покрытий измерялась методом рентгенофлуоресцентного анализа на X-STRATA 920.

Результаты исследований

Полученные зависимости толщины покрытия от параметров нанесения для различных способов представлены на рис. 1.

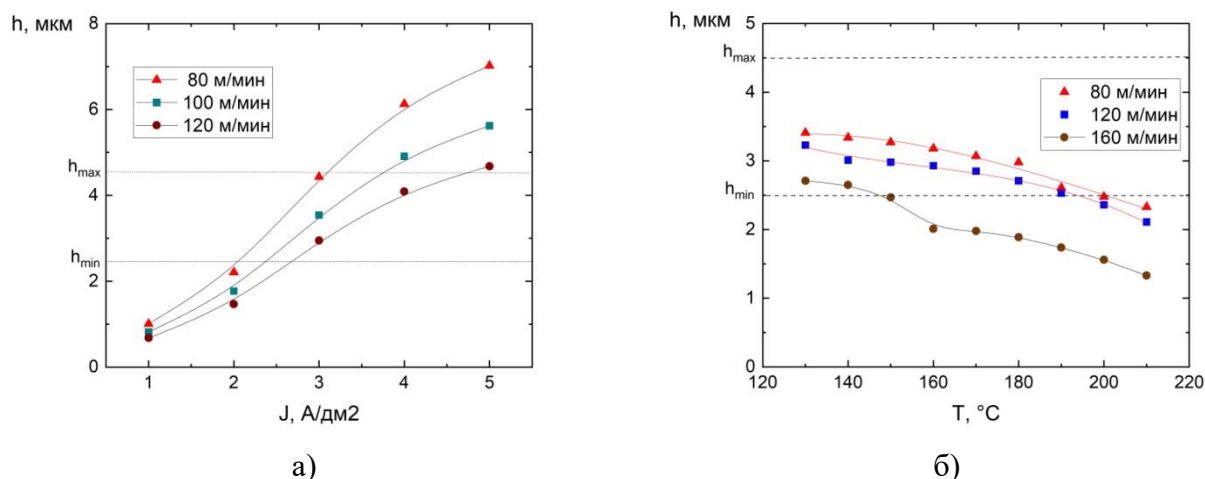


Рисунок 1. Зависимость толщины покрытия от технологических параметров при различных способах нанесения покрытия ПОИН-52: а) горячее лужение; б) электроосаждение.

Как видно из рис. 1, при горячем лужении толщина покрытия уменьшается с ростом температуры расплава при всех скоростях протяжки. Наиболее стабильным режимом, обеспечивающим необходимую толщину, в пределах 2,5-4,5 мкм достигается при минимальной скорости 80 м/мин с температурой до 180 °С. Для обеспечения минимальной толщины 2,5 мкм при высоких скоростях 160 м/мин необходимо снизить температуру до 150 °С.

При электроосаждении толщина покрытия монотонно растет с увеличением плотности тока при всех скоростях. При скорости 120 м/мин покрытие находится в диапазоне допустимой толщины при плотностях тока 2-3 А/дм². При плотности тока ниже 2 А/дм² толщина покрытия ниже h_{\min} .

Изучено влияние способа нанесения на элементный состав получаемого покрытия. Результаты энергодисперсионного анализа элементного состава покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав покрытия ПОИН-52:

а) электроосаждение

Плотность тока, А/дм ²	1	3	5	7
Температура электролита, °С	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%
18	42,26/57,74	46,33/53,67	49,96/50,04	44,92/55,08
20	46,08/53,92	48,11/51,89	50,89/49,11	46,88/53,12
22	47,15/52,85	49,96/50,04	53,01/46,99	48,31/51,69
24	48,23/51,77	52,07/47,93	54,91/45,09	49,84/50,16
26	49,79/50,21	53,91/46,09	55,74/44,26	52,92/47,08

б) горячее лужение

Скорость, м/мин	80	120	160
Температура расплава, °С	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%
	56,78/43,22	40,49/59,51	45,77/54,23
150	50,31/49,69	49,13/50,87	50,23/49,77
170	56,95/43,05	54,72/45,28	53,12/46,88
190	38,22/61,78	34,26/65,74	42,23/57,77
210	29,57/70,43	41,23/58,77	45,02/54,98

в) комбинированный способ

1 слой			
Плотность тока, А/дм ²	1	2	3
Температура электролита, °С	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%
18	41,99/58,01	43,86/56,14	46,23/53,67
20	44,08/55,92	45,95/52,05	48,99/51,01
22	45,97/54,03	46,44/54,05	49,23/50,77
24	47,01/52,99	48,08/51,92	50,26/49,74
26	49,23/50,77	50,15/49,85	52,18/47,82
2 слой			
Скорость, м/мин	120	160	200
Температура расплава, °С	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%	In/Sn, мас.%
150	64,03/35,97	60,12/39,88	56,16/43,84
170	61,26/38,74	55,21/44,79	53,46/46,54
190	57,95/42,05	54,33/45,67	50,09/49,91
210	55,41/44,59	51,15/48,85	47,03/52,97

На основе данных таблицы 1 установлено при электроосаждении с увеличением температуры электролита повышается содержание индия с 45,87 до 53,09%. Увеличение плотности тока до 5 А/дм² приводит к повышению содержания индия, при дальнейшем увеличении до 7 А/дм² наблюдается снижение содержания индия.

При горячем лужении содержание индия в покрытии варьируется в диапазоне от 29,57 до 56,95%. Оптимальной температурой для данного способа нанесения покрытия выступает 170 °С, где среднее содержание индия составляет 54,93%. При увеличении температуры расплава до 190-210 °С наблюдается резкое снижение содержания индия до 38 мас. %.

При комбинированном способе первый слой формирует подслоя с умеренным содержанием индия, среднее значение 47,31%. Второй слой обогащает покрытие с содержанием индия до 55,52 %. Оптимальными параметрами для второго слоя выступает температура расплава 150-170 °С, скорость 120-160 м/мин.

На рис. 2. представлен спектр покрытия, полученного при комбинированном способе покрытия на медную проволоку.

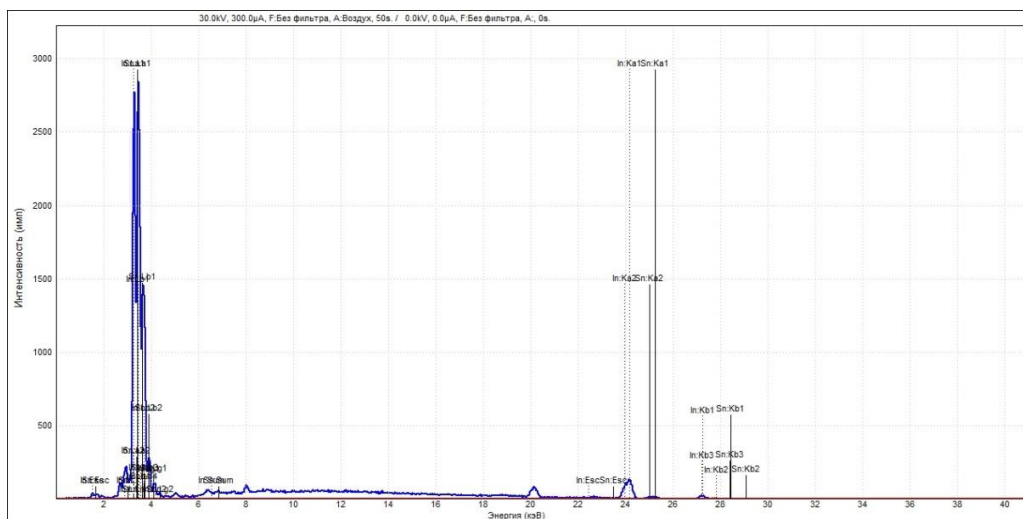


Рисунок 2. Спектр покрытия медной проволоки при комбинированном способе.

Как видно из рис. 2., полученный спектр качественно соответствует ожидаемому составу сплава ПОИН-52, что подтверждает предпочтительность выбора в пользу комбинированного способа.

Выводы

Выявлено, что способ нанесения существенно влияет на толщину и состав покрытия ПОИН-52 на медной проволоке. По результатам проведенных исследований установлено, что комбинированный способ обеспечивает оптимальный баланс между содержанием индия и толщиной покрытия для применения в качестве электродов в составе солнечных панелей.

Список литературы

1. Liu Y., Wang J., Yin L., Kondos P., Parks C., Borgesen P., Henderson D.W., Cotts E.J. & Dimitrov N. (2008). Influence of plating parameters and solution chemistry on the voiding propensity at electroplated copper–solder Interface. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, 1695–1705.
2. Liu Y., Wang J., Yin L., Kondos P., Parks C., Borgesen P., Henderson D.W., Bliznakov S., Cotts E.J. & Dimitrov N. (2010). Improving copper electrodeposition in the microelectronics industry. *IEEE Transaction on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 33, 127–137. doi: <https://doi.org/10.1109/ECTC.2008.4550276>.
3. Evaluation on the manufacturability of solderable Sn coatings obtained by employing hot-dipped tinning process / Nan Xiang, Ting Yin, Bao-Hong Tian, Sheng-Wen Tang, E. Chen // *The Minerals, Metals & Materials Society*. Vol. 71, 12, 2019.

ВЛИЯНИЕ pH НА ВЫРАВНИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Калинкина А.А.^{1*}, Чжо Тхет Вин^{2**}, Гуня А.А.³, Жирухин Д.А.⁴, Ваграмян Т.А.⁵

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
¹к.х.н., доцент кафедры ИМиЗК, ²аспирант кафедры ИМиЗК, ³студент кафедры ИМиЗК, ⁴специалист
по УМР кафедры ИМиЗК, ⁵д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ИМиЗК
Москва, Россия

E-mail: *aakalinkina@mail.ru, **kyawthetwin2258@gmail.com

Аннотация. В работе исследовано влияние pH на выравнивающую способность комплексного электролита меднения на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Показано, что величина выравнивающей способности при электроосаждении в геометрически подобных канавках треугольной формы, рассчитанная с учетом первичного распределения потенциала и тока, проходит через максимум при pH около 9,5. При наименьших значениях pH 6,5 формируются хрупкие трещиноватые покрытия с заметной отрицательной выравнивающей способностью. Увеличение pH до 11-12 приводит к возрастанию эффекта «антивыравнивания», причем при pH 12,5 наблюдается образование дефектов - наростов на микровыступах и непрокрытых участков в микроуглублениях. Таким образом, при pH 6,5 и 12,5 электроосаждение меди из щелочного электролита на основе ОЭДФ нецелесообразно для практического использования. При pH около 9,5 микрораспределение меди существенно улучшается, наиболее равномерные медные покрытия получают на микропрофиле сглаженной формы.

Ключевые слова: электроосаждение меди, микрораспределение, ОЭДФ, pH электролита, выравнивающая способность, бесцианидный электролит, микропрофиль.

Введение

Электрохимическое меднение широко используется в электронике, приборостроении и машиностроении для получения электропроводящих и защитных покрытий [1,2]. Равномерное микрораспределение медных покрытий играет важную роль при защите от науглероживания при цементации, в процессах термообработки стальных изделий, поскольку допускается значительная шероховатость поверхности – Rz до 40 мкм [3]. Для меднения сталей широко известны цианидные электролиты меднения, обеспечивающие получение равномерных мелкозернистых покрытий, однако их применение ограничено из-за высокой токсичности [4]. В связи с этим в настоящее время возрастает интерес к разработке бесцианидных комплексных электролитов, обеспечивающих хорошую адгезию и равномерное микрораспределение меди. Ранее было показано, что электролит на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) без введения органических и неорганических добавок в определенном диапазоне условий электроосаждения позволяет получать мелкозернистые полублестящие медные покрытия с хорошей адгезией к углеродистой стали [5]. Известно [6], что pH электролита может влиять на устойчивость комплекса ОЭДФ с ионами меди, а значит, и на кинетику процесса электроосаждения меди. В условиях формирования на поверхности стали тонкой адсорбционной пленки толщиной до 50 нм [5] это может привести к изменению характера микрораспределения электроосажденной меди. Таким образом, актуальной задачей являлось исследование влияния pH электролита на микрораспределение меди при электроосаждении из комплексного бесцианидного электролита на основе ОЭДФ.

Материалы и методы исследования

Электроосаждение медных покрытий проводили в термостатированной ячейке с рубашкой при катодной плотности тока 1 А/дм^2 , температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании ($Re \sim 1215$). Концентрация меди в электролите в пересчёте на металл составляла $0,1 \text{ М}$, концентрация ОЭДФ — $0,7 \text{ М}$ [5]. Покрытия получали при pH 6,5; 8,0; 9,5; 11,0 и 12,5 на медном микропрофиле с геометрически подобными канавками треугольной формы с углом при вершине 90° . На обратной стороне пластины был сформирован микропрофиль сглаженной формы. Оценку микрораспределения меди проводили по микрофотографиям поперечных шлифов. Для улучшения контрастности микрофотографий на микропрофиль перед электроосаждением исследуемых покрытий дополнительно наносили никелевый слой толщиной около 1-2 мкм. Выравнивающую способность P рассчитывали как коэффициент в уравнении линейной регрессии по формуле [2]:

$$\ln\left(\frac{h}{h_{av}}\right) = -P * \ln\left(\frac{i^*}{i_{av}^*}\right) + B$$

где h_k/h_{av} относительная локальная толщина осадка металла в точке профиля « k », для которого известна относительная локальная плотность тока первичного распределения i^*/i_{av}^* . Относительная погрешность определения величины P составляла не более 15 %.

Результаты и обсуждение

При электроосаждении в условиях pH 6,5 наблюдается заметный эффект «антивыравнивания», что приводит к снижению толщины слоя меди в микроуглублениях и возрастанию на микровыступах как на сглаженном микропрофиле, так и в треугольных канавках (рис. 1а,в).

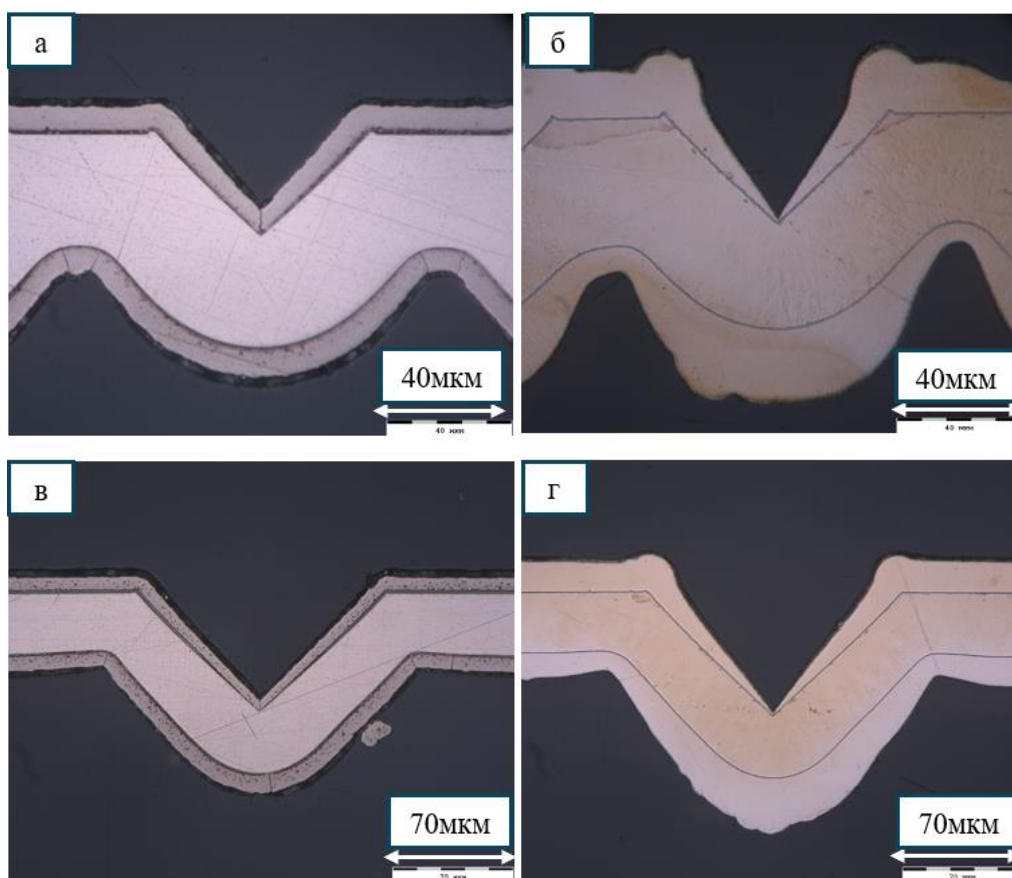


Рисунок 1. Фотографии поперечных шлифов медных покрытий, полученных при pH 6,5 (а,в) и pH 12,5 (б,г).

Следует отметить многочисленные трещины в покрытии, которые могли сформироваться как в процессе электроосаждения, так и при механической подготовке шлифа. Поскольку поверхность шлифов химическому травлению с целью выявления границ зерен во всех случаях не подвергали, появление трещин может быть связано со значительными внутренними напряжениями в покрытии. В остальных образцах подобного рода повреждения покрытий обнаружены не были. По мере увеличения рН до 8,0 эффект «антивыравнивания» ослабевает (таб. 1), что подтверждается некоторым снижением отрицательной выравнивающей способности по абсолютной величине.

Таблица 1. Показатель выравнивающей способности Р в канавках разного геометрического масштаба.

№ п/п	Величина рН	Показатель Р	
		Глубина 35 мкм	Глубина 70 мкм
1	6,5	-0,40	-0,57
2	8,0	0,0	-0,42
3	9,5	0,0	-0,27
4	11,0	-0,56	-0,60
5	12,5	-1,32	-1,26

Наиболее равномерные покрытия получаются при рН 9,5: в этом случае небольшое ухудшение равномерности наблюдается лишь в канавках глубиной 70 мкм, что может свидетельствовать об электроосаждении в условиях диффузионных ограничений (рис. 2). Возможно, что наличие адсорбционной пленки на поверхности также оказывает влияние на микрораспределение меди [5].

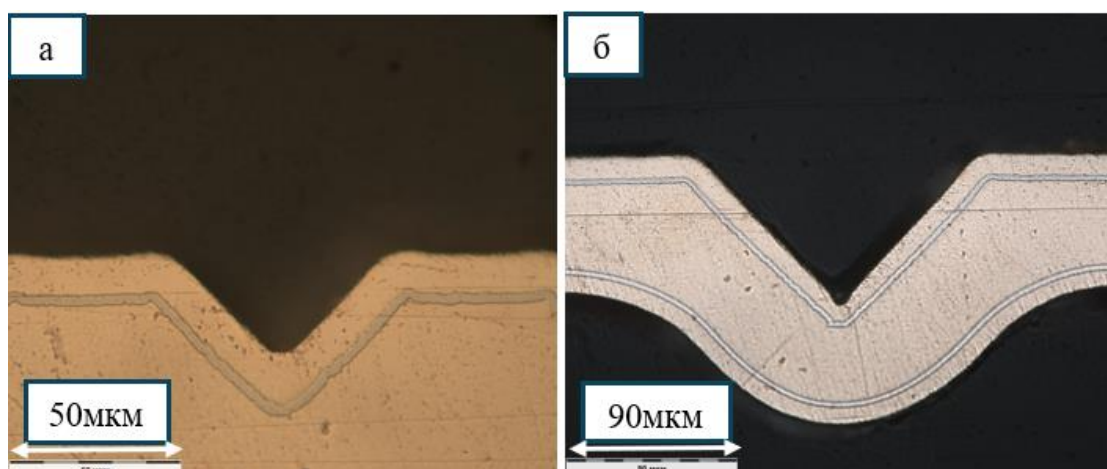


Рисунок 2. Фотографии поперечных шлифов медных покрытий, полученных при рН 9,5.

Однако на сглаженном микропрофиле данного масштаба наблюдается равномерное микрораспределение. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что равномерность микрораспределения меди в данном случае проявляет зависимость от геометрии поверхности (ухудшения первичного распределения при наличии изломов рельефа поверхности). Дальнейшее увеличение рН до значений 11-12,5 приводит к значительному ухудшению микрораспределения и возрастанию отрицательной выравнивающей способности (таб. 1). Кроме того, при электроосаждении из электролита с рН 12,5 наблюдается образование локальных дефектов (рис. 1б,г) в виде наростов на микровыступах (входных кромках) и непрокрытых участков в точках излома поверхности в треугольных канавках.

Заключение

Показано, что величина выравнивающей способности при электроосаждении в геометрически подобных канавках треугольной формы, рассчитанная с учетом первичного распределения потенциала и тока, проходит через максимум при рН около 9,5. Электроосаждение меди при наименьших значениях рН 6,5 приводит к формированию хрупких трещиноватых покрытий с заметной отрицательной выравнивающей способностью. При наибольших рН 12,5 наблюдается образование дефектов в покрытии - наростов на микровыступах и непрокрытых участков в микроуглублениях. Таким образом, электроосаждение меди из щелочного электролита на основе ОЭДФ в этих условиях нецелесообразно для практического использования. Относительно равномерное микрораспределение меди возможно лишь при рН электролита около 9,5. При этом важную роль играет микрорельеф поверхности. На сглаженном микропрофиле разного масштаба получаются гладкие равномерные покрытия; в треугольных канавках возрастание глубины канавки от 35 до 70 мкм приводит к появлению небольшой отрицательной выравнивающей способности.

Список литературы

1. М. Л. Хазин, Р. А. Апакашев. Микро- и наноструктурированные пленки меди в машиностроении // Вестник современных технологий. – 2019. – № 1(13). – С. 38–43.
2. Kosarev A.A., Kalinkina A.A., Vagramyan T.A., Kruglikov S.S., Kasatkin V.E. Effect of the macro- and microthrowing power of the electrolyte on the uniformity of distribution of electroplated copper in through-holes for PCB // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2021. – Т. 25. – № 5. – С. 1491–1501.
3. ОСТ 107.9.3001-87. Покрытия металлические и неметаллические органические. Общие рекомендации к выбору.
4. Прикладная электрохимия / Под ред. Кудрявцева Н.Т. – 3-е изд. – М.: Химия, 1984. – 551 с.
5. Электролит меднения на основе комплексов оксиэтилендифосфоновой кислоты / А.Г. Холодкова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29. – № 2. – С. 50–58.
6. Li M. G. et al. Effect of HEDP on copper electroplating from non-cyanide alkaline baths // Surface Engineering. 2014. Т. 30. №. 10. С. 728-734.

Секция 8

Моделирование структуры, свойств материалов

УДК: 621.9.04

ДЕФОРМАЦИЯ АНТИХИРАЛЬНЫХ АУКСЕТИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

Казанцева Н.В.¹, Сахаров Н.А., Плотников М.С., Ильиных М.А.

Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева
Екатеринбург, Россия
E-mail: ¹kazantseva-11@mail.ru

Анотация. Разработка новых материалов связана с требованиями низкого веса, прочности, экологичности и огнестойкости. Использование компьютерных технологий создания цифровых материалов с различными конфигурациями, еще до изготовления изделия в 3D принтере, позволяет выявить критические участки изделия или детали и прогнозировать их поведение в условиях эксплуатации. В работе построены САД-модели ячеистых полимерных метаматериалов с ауксетической структурой с различным размером ячеек. С помощью 3D принтера получены образцы из порошка полимера PA-12 с ауксетической структурой с различным размером ячеек. Моделирование процесса сжатия ауксетических структур в программном пакете ANSYS показало зависимость напряжений по Мизерсу от толщины стенок (размера ячейки) полученных образцов. Обнаружена неоднородность сужения при аксиальном сжатии и отрицательный коэффициент Пуассона в объемных образцах с антихиральной ауксетической структурой.

Ключевые слова: Аддитивные технологии, ауксетики, коэффициент Пуассона, метаматериалы.

Введение

Аддитивные технологии, или 3D-печать, сегодня одно из самых перспективных и быстро развивающихся научных и технологических направлений. Наиболее перспективным направлением в 3D печати является возможность компьютерного конструирования и модификации изделий или материалов, которые не могут быть получены обычными способами производства [1-3]. Разработка новых цифровых материалов представляет собой серьезную научную проблему. Такие материалы должны обладать следующими свойствами: низкой плотностью, прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям [4]. Ячеистые механические метаматериалы с ауксетической структурой представляют собой особый класс материалов, обладающих необычными механическими свойствами – отрицательным коэффициентом Пуассона и высокими значениями поглощенной механической энергии [5-7]. Свойства ячеистых метаматериалов зависят от их внутреннего строения (архитектуры) и размера ячеек [5]. Использование легких ячеистых структур имеет большие перспективы для создания деталей конструкций в различных отраслях промышленности, в том числе и для деталей конструкций авиационного назначения.

Цель данного исследования – анализ влияния размеров ячеек на механические свойства полимерных ячеистых образцов с антихиральной ауксетической структурой.

Материалы и методы

Для создания моделей было использован программный пакет SOLIDWORKS. Размер ячеек варьировался с помощью изменения толщины стенки образца (0,5мм, 1 мм, 1,5 мм).

Процесс моделирования был выполнен с использованием программного обеспечения ANSYS для конечноэлементного анализа. Моделирование аксиальным сжатием проводилось с использованием модулей «Механика твердого тела» и «Стационарное моделирование», когда нагрузка, деформация и напряжение не изменялись во времени. В связи с большим количеством элементов сетки, требующих значительного объема компьютерной памяти, численные расчеты проводились только в упругой области (величина смещения 0,5 мм). Дискретизация сетки выполнялась с использованием тетраэдрических элементов. Качество построенной сетки проверялось с помощью инструментов, встроенных в ANSYS Meshing. В качестве граничного условия использовалось жесткое встраивание (Fixed support). Сходимость сетки в данной работе не проводилась. Число элементов в сетке для моделей: 1,5 мм -1130501, 1 мм -855840; 0,5 мм – 4153049.

Экспериментальные образцы размерами 30x30x60 мм, были получены с помощью 3D принтера EOS P 396 из порошка полимера PA12 методом СЛС. Свойства полимерного порошка PA12 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства порошка PA12 [7]

Плотность, г/см ³	Модуль Юнга, МПа	Коэффициент Пуассона	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа
1,01	1150	0,33	23	38

Результаты

На рисунке 1 приведены построенные модели образцов с различной толщиной стенок и полученные с помощью 3D принтера образцы из полимерного порошка ПА12.

Рисунок 2 представляет результаты моделирования полученных образцов. Максимальные эквивалентные напряжения по Мизерсу обнаружены в области цилиндрических частей (локальных концентраторов), которые являются наиболее «слабыми» участками во всех исследованных образцах. При этом, изменение толщины стенок, влияющее на размер ячейки, также оказывает влияние на величину максимальных напряжений и положение критических участков. С уменьшением толщины стенок, критическая область смещается к нижней части образца, а максимальные эквивалентные напряжения по Мизерсу снижаются с 24,052 МПа в образце с толщиной стенок 1,5 мм до 16,714 МПа – в образце с толщиной стенок 0,5 мм (Рис.2).

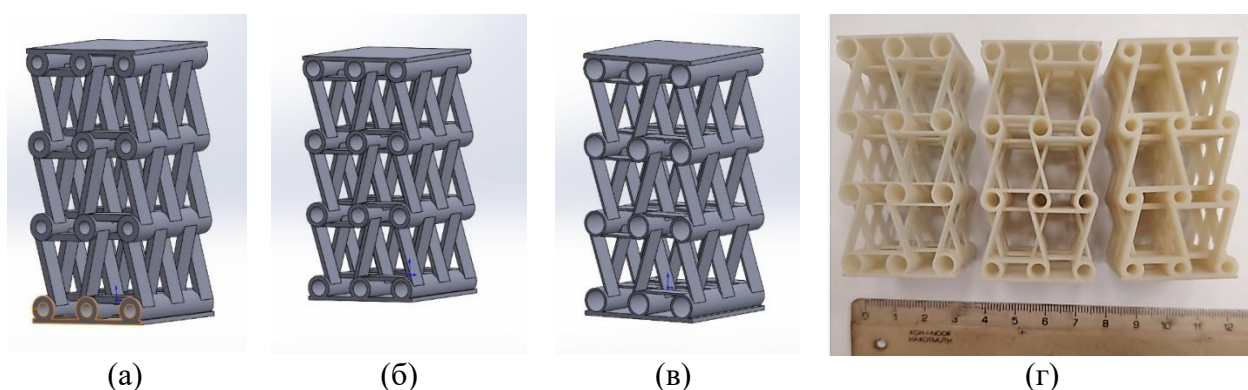


Рисунок 1. Образцы с различной толщиной стенок: CAD-модели с различной толщиной стенок (размеров ячеек) (а) 1,5 мм, (б) 1 мм, (в) 0,5 мм; (г) общий вид образцов, напечатанных из порошка PA-12.

Расчет коэффициента Пуассона показал отрицательное значение во всех исследованных образцах, что означает, что они сужаются при вертикальном сжатии, и это сужение зависит от толщины стенок образца. Коэффициент Пуассона для образцов с различной толщиной стенок составил: -0,17 – для 1,5 мм, -0,14 – для 1 мм, -0,02 – для 0,5 мм.

Также обнаружено, что при деформации аксиальным сжатием, объемная ауксетическая структура деформируется неравномерно, что проявляется в различной отрицательной величине смещения вдоль осей (x) и (z) (Рис.2).

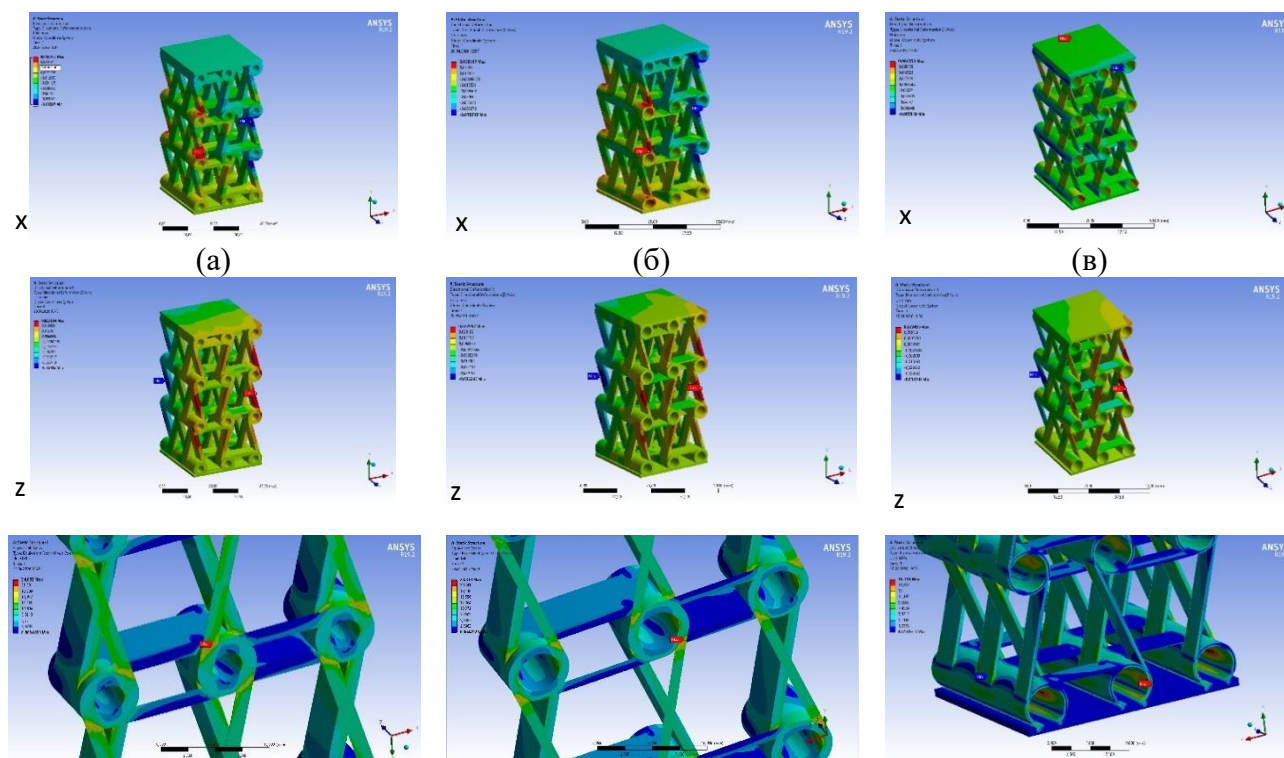


Рисунок 2. Результаты моделирования образцов с различной толщиной стенок (размера ячеек): (а) 1,5 мм; (б) 1 мм; (в) 0,5 мм.

Выводы

1. Построены CAD-модели ячеистых полимерных метаматериалов с антихиральной ауксетической структурой с различным размером ячеек (толщиной стенок)
2. Моделирование процесса сжатия ауксетических структур показало зависимость напряжений по Мизерсу от толщины стенок (размера ячейки) и отрицательный коэффициент Пуассона в полученных образцах. С уменьшением толщины стенок, критическая область смещается к нижней части образца, а максимальные эквивалентные напряжения по Мизерсу снижаются с 24,052 МПа в образце с толщиной стенок 1,5 мм до 16,714 МПа – в образце с толщиной стенок 0,5 мм.
3. Выявлены критические области антихирального ауксетика при деформации на аксиальное сжатие. Максимальные напряжения обнаружены в области цилиндрических частей.
4. С помощью 3D принтера получены образцы из порошка полимера PA12 с ауксетической структурой с различным размером ячеек и толщиной стенок.

Финансирование

Работа выполнена по проекту РФФ 25-29-01357.

Список литературы

1. Abou-Ali AM, LeeDW, Abu Al-Rub RK. On the effect of lattice topology on mechanical properties of SLS additively manufactured sheet-, ligament-, and strut-based polymeric metamaterials //Polymers. 2022. V.14(21). P.4583. doi:10.3390/polym14214583.
2. Природоподобные материалы и аддитивные технологии их производства : монография / А. И. Рудской, А. А. Попович. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2025. 446 с.

3. Junxiang Fan, Lei Zhang, Shuaishuai Wei, Zhi Zhang, Seung-Kyum Choi, Bo Song, Yusheng Shi. A review of additive manufacturing of metamaterials and developing trends // *Materials Today*. 2021. V. xxx, N xx- xxxx. P.1-26.
4. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6-7 (89). С.38-44.
5. Kazantseva NV, Onishchenko AO, Zelepugin SA, Cherepanov RO, Ivanova OV. Impact energy absorption in 3D printed bio-inspired PLA structures // *Polymer*. 2025. V. 316(5). P.127876. doi:10.1016/j.polymer.2024.127876.
6. Pengcheng Jiao, Jochen Mueller, Jordan R. Raney, Xiaoyu Zheng, Amir H. Alavi. Mechanical metamaterials and beyond // *Nature Communications*. 2023. V. 14. P.6004. DOI:10.1038/s41467-023-41679-8
7. Nazir, A.; Arshad, A.-B.; Hsu, C.-P.; Jeng, J.-Y. Effect of Fillets on Mechanical Properties of Lattice Structures Fabricated Using Multi-Jet Fusion Technology // *Materials*. 2021. V.14. P.2194. <https://doi.org/10.3390/ma14092194>

PHYSICS-INFORMED MODELING OF SINTERING KINETICS IN Ti-6Al-4V POWDER SYSTEMS WITH BAYESIAN PARAMETER IDENTIFICATION AND INVERSE DESIGN OF SINTERING REGIMES

Fede V.¹, Sorokova S.N.²

¹Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University)
Dolgoprudny, Russia

E-mail: fede.vv@phystech.edu

²National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Russia

Abstract. A reproducible computational pipeline for physics-informed modeling of sintering in Ti-6Al-4V powder systems is proposed and validated. The pipeline combines a minimal densification model with an Arrhenius temperature dependence parameterized relative to a reference temperature, and Bayesian parameter identification by stochastic variational inference. On the internal data source for the sintering of binder-jetted Ti-6Al-4V the model attains an RMSE of 0.0035 on the relative-density trajectory and an empirical coverage of 0.901 for the 90 % posterior predictive interval. The calibrated model is used for risk-aware inverse design of sintering regimes, yielding a compact promising window at 1415–1420 °C and a set of four candidate schedules. External validation on an independent literature source shows that a strict zero-shot transfer of parameters systematically underestimates shrinkage (RMSE \approx 4.0 percentage points); the dominant part of the discrepancy is amplitude-like. A minimal, physically interpretable bridging adaptation by an effective initial density and a single cross-source shift of the kinetic coefficient restores agreement (RMSE \approx 1.0 p.p.) and allows the model to satisfactorily predict an independent experiment on final density (MAE = 0.94 %PFD for the fine powder and 1.27 %PFD for the coarse powder).

Keywords: Ti-6Al-4V; sintering; densification kinetics; physics-informed modeling; Bayesian identification; inverse design of sintering regimes; cross-source transferability; binder jetting.

Introduction

Ti-6Al-4V plays a central role in aerospace, biomedical and energy applications due to its combination of high specific strength, corrosion resistance and biocompatibility [1]. Production of geometrically complex parts increasingly relies on powder-based and additive routes, including conventional furnace sintering, metal injection moulding, binder jetting followed by sintering, and electric-field-assisted consolidation methods [2, 3]. In all of these routes the final density and pore-network structure are governed by the chain “initial powder — green compact — temperature–time profile”, and the resulting mechanical properties are highly sensitive to how this chain is configured.

Despite decades of experimental experience, the choice of temperature–time sintering schedules often remains semi-empirical. Classical engineering densification models [4] and the master sintering curve concept [5] provide a physically meaningful description language; yet they are typically applied in a deterministic setting, without explicit quantification of parameter uncertainty and without testing transferability across independent data sources. Conversely, the recently developed methods of physics-informed modeling [6] and probabilistic parameter identification [7, 8] have only seen limited application to actual sintering problems of Ti-based systems calibrated against literature trajectories. Studies on binder jetting demonstrate that the green-state structure and particle-size distribution substantially affect sintering [2], yet these factors are rarely accounted for when attempting to transfer a calibrated model to another source.

The present work proposes a compact and reproducible pipeline that combines a physically interpretable densification kinetic model, Bayesian identification of its parameters with calibration

check of the predictive intervals, risk-aware inverse design of sintering regimes and external validation of transferability on an independent literature source — including a decomposition of the cross-source discrepancy and a minimal, physically interpretable bridging adaptation.

Materials and methods

Data sources

Internal calibration is carried out on digitized trajectories of relative density and temperature profile for furnace sintering of binder-jetted Ti-6Al-4V compacts taken from Tischel et al. [9]. External transferability is tested against an independent source, Simchi et al. [10], which provides dilatometric shrinkage curves for powders A–D and final-density vs. temperature dependences. All time series are brought to a common format: time in seconds, temperature in degrees Celsius with conversion to Kelvin inside the kinetic law, density expressed as a fraction of full density (PFD).

Kinetic model

The evolution of relative density is described by the ordinary differential equation:

$$d\rho/dt = k(T) \cdot (1 - \rho)^n, \quad (1)$$

here ρ is relative density, n is the kinetic deceleration exponent. The temperature dependence is given by an Arrhenius-type function, parameterized relative to a reference temperature T_{ref} :

$$k(T) = k_{ref} \cdot \exp[-(Q/R) \cdot (1/T - 1/T_{ref})], \quad (2)$$

here Q is the effective activation energy, R is the universal gas constant. Parameterization relative to T_{ref} instead of the standard form with a pre-exponential factor was chosen for two reasons: it reduces the correlation between $\log k_{ref}$ and Q in the identifiability temperature window, and is numerically more stable. The relation between relative density and linear shrinkage is taken in the isotropic approximation: $s = 1 - (\rho_0/\rho)^{1/3}$.

Bayesian identification

The calibrated parameter set is $\theta = \{\log k_{ref}, n, Q, \sigma\}$; the observation model is taken to be Gaussian:

$$\rho_{obs}(t_i) \sim N(\rho_{pred}(t_i; \theta), \sigma^2). \quad (3)$$

The posterior is constructed via Bayes' theorem. Priors are chosen to be weakly informative and physically reasonable: for $\log k_{ref}$, n and Q — normal distributions in technologically realistic ranges; for σ — half-normal on the positive half-line. The main inference method is stochastic variational inference (SVI) [7] with a diagonal Gaussian guide family; for robustness, a point maximum a posteriori (MAP) estimate is also computed as a check. SVI convergence is monitored via the ELBO. As a lower-bound baseline, a deterministic model with the same kinetic law but point parameter estimates is built separately.

Inverse design of regimes and external validation

On the calibrated model the inverse engineering problem is solved: a regime is parameterized by the triple $\{T_{max}, v_{heating}, t_{hold}\}$; for each grid point posterior samples yield the distributions of ρ_{final} and of the heating-plus-hold duration; the selection is performed in a risk-aware setting.

The external block is organized in three layers: (1) strict zero-shot transfer of parameters from Tischel to Simchi with no retuning; (2) amplitude scaling of the predicted curve by a single coefficient with no change of shape; (3) minimal bridging adaptation — for each powder an effective initial density $\rho_{0,bridge}$ is introduced, and for the whole source a single additive shift δ_{src} in $\log k_{ref}$ is added. The adaptation is tuned on the dilatometric shrinkage curves and tested on a separate experimental block of the same source — the final-density vs. temperature dependence.

Results and discussion

Internal calibration

Posterior parameter estimates are given in Table 1; all of them admit a physically reasonable interpretation, and the 95 % credible intervals are compact, which indicates stable identifiability. The comparison of the Bayesian and deterministic models (Table 2) shows that the probabilistic formulation provides not only correct uncertainty intervals, but also a more stable description of the trajectory itself and of the final state — due to the regularizing effect of the posterior distribution.

Table 1. Posterior parameter estimates [median; 95 % credible interval].

Parameter	Estimate
log k_ref	-3.701 [-3.715; -3.686]
n	3.458 [3.448; 3.467]
Q, kJ/mol	150.2 [149.0; 151.3]
σ	0.0041 [0.0037; 0.0047] (dimensionless)

Table 2. Comparison of the Bayesian and the deterministic models.

Model	RMSE on $\rho(t)$	MAE on $\rho(t)$	Final ρ error
Bayesian	0.0035	0.0021	0.0005
Deterministic baseline	0.0042	0.0027	0.0022

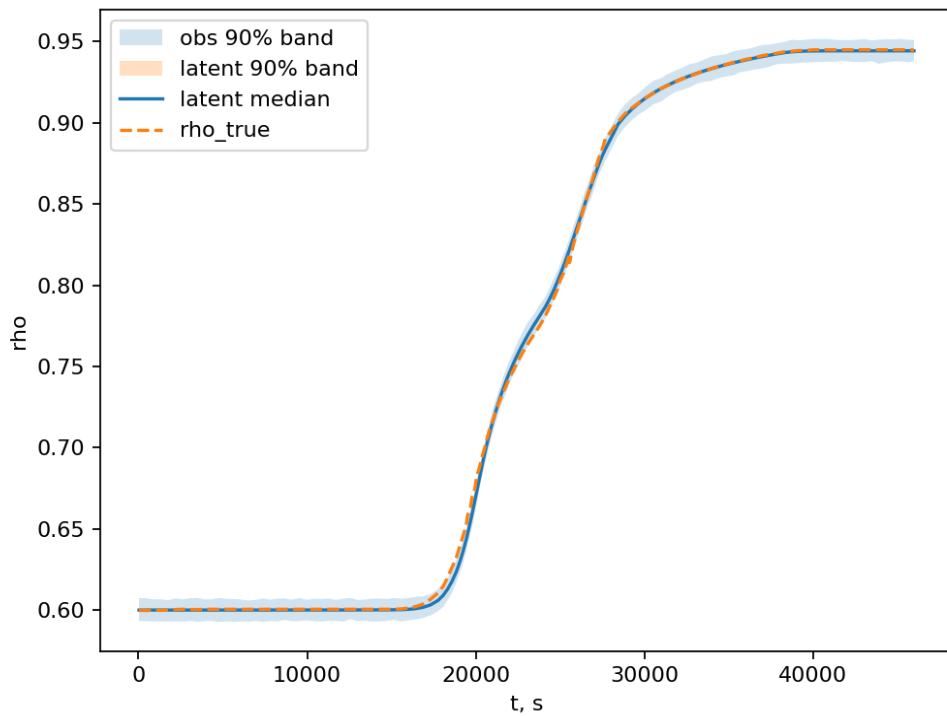


Figure 1. Model calibration on the primary source: experimental relative-density trajectory, median Bayesian prediction and 90 % observational predictive interval.

Calibration of predictive uncertainty

The empirical coverage of the 90 % observational interval reached 0.901, close to the nominal level. This confirms that the model adequately captures not only the median trajectory but also the scale of observational noise, and that it is suitable for risk-aware engineering tasks. Residual diagnostics revealed a non-zero structured component in the active-densification region, which is consistent with the minimalism of the adopted single-regime model and points to

meaningful directions for its further extension; however, this does not invalidate the model at its current level of generalization.

Inverse design of regimes

A refined grid scan of regimes singled out a compact region of the most promising solutions near $T_{max} = 1415\text{--}1420$ °C. Four candidate regimes were formed (Table 3), each corresponding to a distinct engineering strategy. Importantly, these regimes should be treated as candidates for subsequent experimental verification: they lie in a region of controlled extrapolation relative to the temperature window of the primary source, so the model identifies a promising region but does not eliminate the need for actual experimental verification.

Table 3. Candidate regimes obtained from the inverse design.

Regime role	T _{max} , °C	v _{heat} , °C/min	Hold, min	Total, h	Median ρ _{final}
Balanced	1415	15	145	3.96	0.9448
Fast safe	1415	15	130	3.71	0.9425
High density	1420	15	150	4.05	0.9462
Conservative	1420	8	160	5.57	0.9485

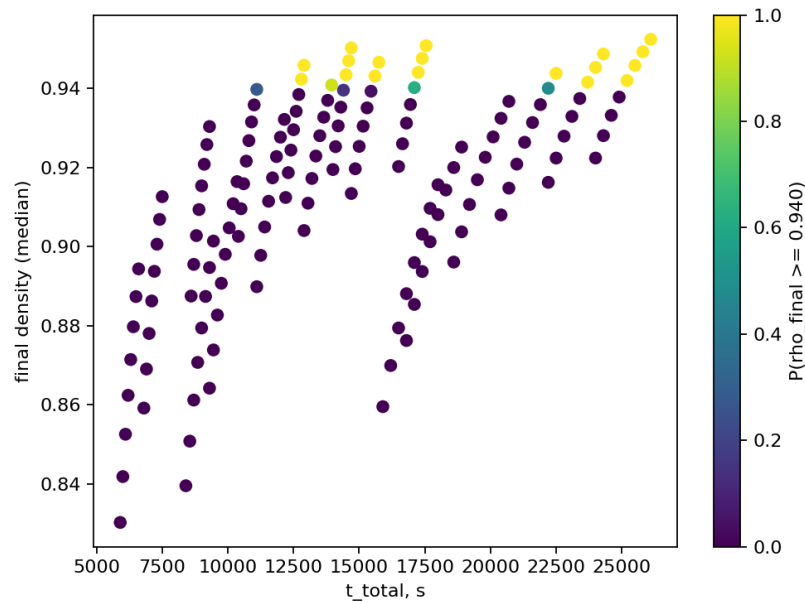


Figure 2. Map of sintering regimes in the coordinates “total heating-plus-hold duration — final density” (median of the posterior distribution); marker color encodes the posterior probability of reaching the target level $\rho_{final} \geq 0.940$. The four selected candidate regimes are listed in Table 3.

External validation and decomposition of the discrepancy

Direct transfer of the parameters from Tischel to the Simchi dilatometric curves with no retuning does not pass quantitatively: the mean RMSE over the shrinkage curves of powders A–D is 4.01 p.p., and the model systematically underpredicts the shrinkage. This result does not imply that the model is unsound — it points to the fundamental distinction between internal posterior uncertainty and the uncertainty of cross-source transfer.

Further analysis shows that a substantial part of the discrepancy is amplitude-like: after a simple amplitude scaling the mean RMSE drops from 4.01 to 1.66 p.p. (Table 4). Introducing the bridging adaptation with $\rho_{0,bridge}$ (the average over powders A–D ≈ 0.535) and a single cross-source shift $\delta_{src} = 0.48$ in $\log k_{ref}$ further reduces the RMSE to 0.99 p.p. The fitted $\rho_{0,bridge}$ values lie close to an independent proxy estimate of 0.542 reconstructed from final density and integrated shrinkage, confirming the physical meaning of the adaptation rather than a purely fitting nature.

Table 4. Decomposition of the cross-source discrepancy on the Simchi data.

Scenario	Mean RMSE on shrinkage, p.p.	Substantive interpretation
Zero-shot transfer (no retuning)	4.01	systematic underprediction of shrinkage
Amplitude scaling	1.66	the dominant share of the error is amplitude-like
Bridging adaptation ($\rho_{0,bridge}$, δ_{src})	0.99	accounting for the initial state removes the main discrepancy

Prediction of an independent experiment

A key test that the bridging adaptation is not a hidden refit is its prediction of another experimental block of the same source — the dependence of final density on temperature, which was not used to tune the adaptation. After the adaptation, the model satisfactorily reproduces the temperature dependence of final density for powders A and D: for the fine powder A — MAE = 0.94 %PFD, RMSE = 1.42 %PFD; for the coarse powder D — MAE = 1.27 %PFD, RMSE = 1.37 %PFD. For digitized literature data acquired in another experimental block, this level of agreement should be considered good.

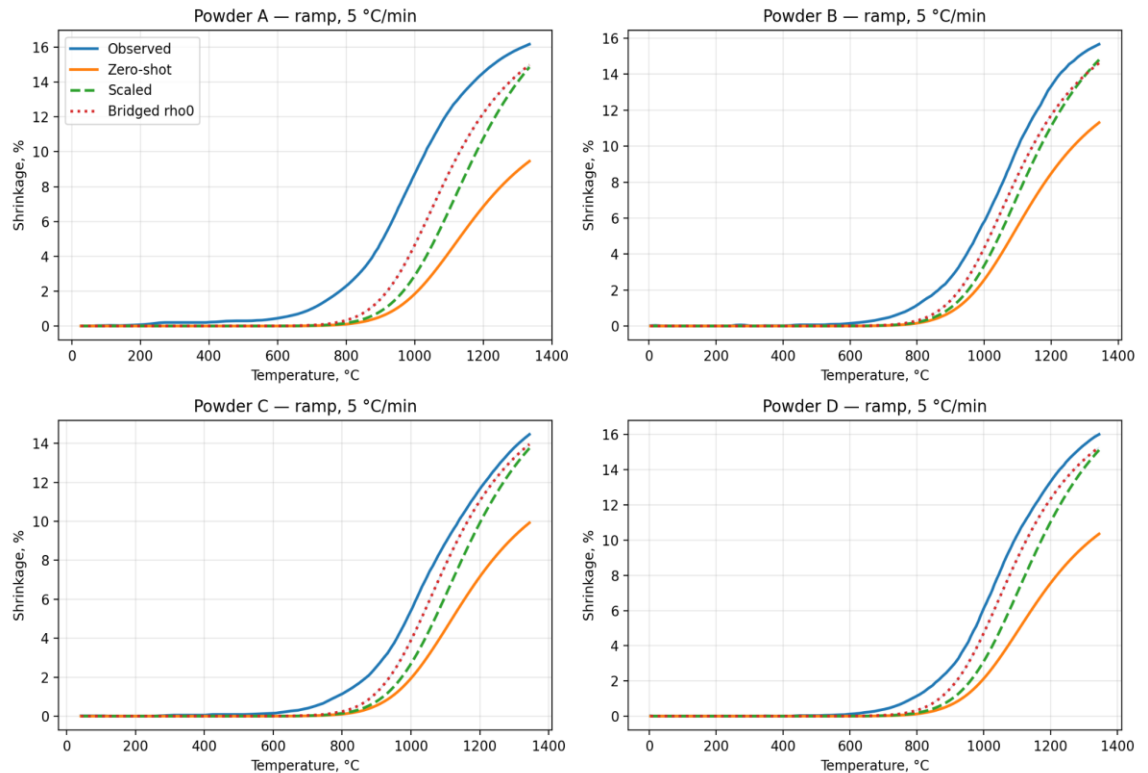


Figure 3. External validation on dilatometric shrinkage curves of powders A–D from Simchi et al. at heating rate 5 °C/min: zero-shot transfer of parameters systematically underpredicts shrinkage; amplitude scaling (scaled) removes the bulk of the discrepancy; bridging adaptation by an effective initial density (bridged ρ_0) further improves the agreement.

Overall interpretation and applicability limits

The obtained results allow a clear separation of the model's applicability levels. Inside the primary source, the model provides stable calibration, correctly calibrated observational predictive intervals, and an engineering-useful inverse design of regimes. In the strict zero-shot transfer mode the model fails quantitatively; after a minimal physically interpretable bridging adaptation it partly recovers transferability and satisfactorily predicts an independent experiment on final density. The

kinetic form turns out to be partly transferable, whereas the initial state and the data provenance require explicit accounting.

The quantitatively confirmed applicability domain covers conventional furnace sintering of Ti-6Al-4V and closely related post-binder-jetting sintering routes. Extending the model to spark plasma sintering (SPS) [3] is an independent direction for future work requiring a dedicated experimental dataset and explicit accounting of pressure, thermal regime and possible electric-field contributions.

Conclusion

The reproducible physics-informed pipeline for modeling sintering of Ti-6Al-4V powder systems — combining a minimal ODE-based densification model, Bayesian parameter identification by stochastic variational inference, and risk-aware inverse design of regimes — attains an RMSE on the relative-density trajectory of 0.0035 and an empirical coverage of 0.901 for the 90 % observational predictive interval, and allows a compact set of engineering-interpretable candidate regimes near 1415–1420 °C to be identified. Zero-shot transfer of the model to an independent literature source leads to a systematic error (RMSE \approx 4.0 p.p. on shrinkage); the dominant part of the discrepancy is amplitude-like and is attributable to the effective initial state of the green compact. The minimal bridging adaptation by means of $\rho_{0,bridge}$ and δ_{src} in $\log k_{ref}$ reduces the error below 1 p.p. and enables satisfactory prediction of an independent experiment on final density (MAE \approx 0.94–1.27 %PFD). Source code and digitized data are available in the open project repository (<https://github.com/FedeVas/sintering-pinn-ti64>).

References

1. Liu S., Shin Y. C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review // *Materials & Design*. 2019. Vol. 164. Art. 107552. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.107552.
2. Mostafaei A., Elliott A. M., Barnes J. E. et al. Binder jet 3D printing — Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges // *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 119. Art. 100707. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100707.
3. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 763–777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
4. German R. M. *Sintering: Theory and Practice*. New York: Wiley, 1996. 568 p.
5. Su H., Johnson D. L. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, no. 12. P. 3211–3217. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08097.x.
6. Raissi M., Perdikaris P., Karniadakis G. E. Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations // *Journal of Computational Physics*. 2019. Vol. 378. P. 686–707. DOI: 10.1016/j.jcp.2018.10.045.
7. Hoffman M. D., Blei D. M., Wang C., Paisley J. Stochastic Variational Inference // *Journal of Machine Learning Research*. 2013. Vol. 14, no. 40. P. 1303–1347.
8. Kennedy M. C., O’Hagan A. Bayesian calibration of computer models // *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*. 2001. Vol. 63, no. 3. P. 425–464. DOI: 10.1111/1467-9868.00294.
9. Tischel F., Reineke L., Alrashdan J., Ploshikhin V. Experimental investigation and modeling of densification during sintering of binder jetted Ti-6Al-4V // *Powder Technology*. 2024. Vol. 444. Art. 119958. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119958.
10. Simchi A., Petzoldt F., Hartwig T., Hein S. B., Barthel B., Reineke L. Microstructural development during additive manufacturing of biomedical grade Ti-6Al-4V alloy by three-dimensional binder jetting: material aspects and mechanical properties // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2023. Vol. 127. P. 1541–1558. DOI: 10.1007/s00170-023-11661-1.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В ПРОГНОЗИРОВАНИИ ПРОЧНОСТИ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пожиганов Ю.А.^{1*}, Биленко Г.Р.^{2**}, Когай Э.А.²

ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»

¹Физико-технический институт, магистрант

²Институт «Академия строительства и архитектуры», инженер

Симферополь, Россия

E-mail: *yurypozhiganov@yandex.ru, **ger-bilenko@ya.ru

Аннотация. В работе рассматривается применение методов машинного обучения в прогнозировании прочности строительных материалов, получаемых при карбонизации шлаковых композиций. Процесс карбонизации характеризуется сложными нелинейными зависимостями между технологическими параметрами и свойствами получаемого материала, что затрудняет построение аналитических моделей. Для решения данной задачи использована программная платформа MLMD, предназначенная для анализа данных и построения моделей машинного обучения в задачах материаловедения. В качестве исходных данных использован экспериментальный датасет, содержащий параметры процесса карбонизации, включая давление прессования, содержание воды и время карбонизации, а также значения прочности материала при сжатии через 28 суток. На основе данных были построены модели регрессии с использованием алгоритмов K-ближайших соседей, случайного леса, опорных векторов и градиентного бустинга. Проведена оценка точности моделей и анализ влияния параметров процесса на прочность материала. Также применён метод активного обучения для формирования рекомендаций по проведению новых экспериментов. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения методов машинного обучения для оптимизации технологических режимов карбонизации строительных материалов.

Предмет исследования. Предметом исследования являются методы машинного обучения, применяемые для прогнозирования свойств строительных материалов, получаемых при карбонизации шлаковых композиций. Процесс карбонизации характеризуется сложными физико-химическими взаимодействиями и нелинейными зависимостями между технологическими параметрами и свойствами получаемого материала. Традиционные методы моделирования таких процессов требуют значительных объёмов экспериментальных данных и построения сложных аналитических зависимостей. В связи с этим актуальной задачей является применение методов машинного обучения, позволяющих выявлять скрытые закономерности в экспериментальных данных и использовать их для прогнозирования свойств материалов и оптимизации технологических режимов.

Материалы и методы. В качестве исходных данных использован экспериментальный датасет, содержащий результаты исследований процесса карбонизации шлаковых композиций. В качестве входных параметров рассматривались давление прессования, содержание воды в смеси и время карбонизации. Целевой характеристикой являлась прочность материала при сжатии через 28 суток. Для анализа данных и построения моделей машинного обучения использована программная платформа MLMD, включающая инструменты визуализации данных, анализа корреляций, построения регрессионных моделей и активного обучения. В работе были использованы алгоритмы K-ближайших соседей, случайного леса, метода опорных векторов и градиентного бустинга. Для оценки качества моделей применялась метрика коэффициента детерминации R^2 с использованием перекрёстной проверки.

Результаты. В ходе исследования были построены регрессионные модели, позволяющие прогнозировать прочность карбонизированных материалов на основе параметров технологического процесса. Проведён анализ взаимосвязи между параметрами карбонизации и прочностными характеристиками материала. Полученные результаты показали, что методы машинного обучения способны выявлять зависимости между параметрами процесса и прочностью материала даже при ограниченном объёме экспериментальных данных. Наиболее высокую точность прогнозирования продемонстрировали модели на основе метода опорных векторов и градиентного бустинга. Также с использованием метода активного обучения были сформированы рекомендации по выбору новых комбинаций технологических параметров, перспективных для проведения последующих экспериментов.

Выводы. Полученные результаты подтверждают перспективность применения методов машинного обучения для анализа и прогнозирования свойств строительных материалов, получаемых при карбонизации. Использование платформы MLMD позволяет значительно упростить процесс обработки экспериментальных данных, построения моделей машинного обучения и планирования дальнейших экспериментов. Применение методов активного обучения позволяет эффективно расширять экспериментальные датасеты и повышать точность прогнозных моделей. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и оптимизации технологических режимов карбонизации строительных материалов.

Ключевые слова: машинное обучение, карбонизация, строительные материалы, регрессионные модели, активное обучение, оптимизация технологических параметров.

APPLICATION OF MACHINE LEARNING METHODS IN PREDICTING THE STRENGTH OF CARBONIZED SLAG MATERIALS

Pozhiganov Yu.A.^{1*}, Bilenko G.R.^{2**}, Kogay E.A.²

V.I. Vernadsky Crimean Federal University

¹Institute of Physics and Technology, Master's Student

²Institute of the Academy of Construction and Architecture, Engineer
Simferopol, Russian Federation

E-mail: *yurypozhiganov@yandex.ru, **ger-bilenko@ya.ru

Abstract. This paper examines the application of machine learning methods to predicting the strength of building materials obtained by carbonization of slag composites. The carbonization process is characterized by complex nonlinear relationships between process parameters and the properties of the resulting material, which complicates the construction of analytical models. To solve this problem, the MLMD software platform, designed for data analysis and the construction of machine learning models for materials science problems, was used. An experimental dataset containing carbonization process parameters, including compaction pressure, water content, and carbonation time, as well as compressive strength values after 28 days, was used as input. Regression models were built using the data using K-nearest neighbors, random forest, support vector machines, and gradient boosting algorithms. The accuracy of the models was assessed, and the influence of process parameters on material strength was analyzed. Active learning was also applied to generate recommendations for new experiments. The obtained results demonstrate the potential of using machine learning methods to optimize process modes for the carbonization of building materials.

Subject of the Study. This study focuses on machine learning methods used to predict the properties of building materials obtained by carbonizing slag composites. The carbonization process is characterized by complex physicochemical interactions and nonlinear relationships between process parameters and the properties of the resulting material. Traditional methods for modeling

such processes require significant amounts of experimental data and the construction of complex analytical relationships. Therefore, a pressing challenge lies in the application of machine learning methods to identify hidden patterns in experimental data and use them to predict material properties and optimize process modes.

Materials and Methods. An experimental dataset containing the results of studies on the carbonization of slag composites was used as the initial data. The input parameters included compaction pressure, water content in the mixture, and carbonization time. The target characteristic was the compressive strength of the material after 28 days. The MLMD software platform, which includes tools for data visualization, correlation analysis, regression model building, and active learning, was used to analyze data and build machine learning models. K-nearest neighbors, random forest, support vector machine, and gradient boosting algorithms were employed. The R^2 coefficient of determination metric was used to evaluate the quality of the models using cross-validation.

Results. Regression models were built to predict the strength of carbonized materials based on process parameters. The relationship between carbonization parameters and material strength properties was analyzed. The results demonstrated that machine learning methods are capable of identifying relationships between process parameters and material strength even with limited experimental data. Models based on support vector machine and gradient boosting demonstrated the highest prediction accuracy. Active learning also allowed us to generate recommendations for selecting new combinations of process parameters that are promising for subsequent experiments.

Conclusions. The obtained results confirm the potential of using machine learning methods for analyzing and predicting the properties of building materials obtained through carbonization. Using the MLMD platform significantly simplifies the process of processing experimental data, constructing machine learning models, and planning further experiments. The use of active learning methods allows for the effective expansion of experimental datasets and the improvement of the accuracy of predictive models. The obtained results can be used in the development and optimization of process modes for the carbonization of building materials.

Key words: machine learning, carbonation, building materials, regression models, active learning, optimization of process parameters.

Введение

В последние годы методы машинного обучения активно применяются в различных областях науки и техники, включая материаловедение и разработку строительных материалов. Использование алгоритмов анализа данных позволяет выявлять сложные зависимости между технологическими параметрами процессов и свойствами получаемых материалов, что особенно важно в задачах оптимизации технологических режимов. В отличие от традиционных методов статистического анализа, методы машинного обучения способны эффективно работать с многомерными данными и выявлять нелинейные зависимости, которые трудно обнаружить при использовании классических подходов.

В области разработки строительных материалов методы машинного обучения применяются для прогнозирования прочности бетонов, оценки долговечности материалов, оптимизации составов смесей и анализа влияния технологических параметров на эксплуатационные характеристики. Использование таких методов позволяет сократить объём дорогостоящих экспериментальных исследований и ускорить процесс разработки новых материалов.

Одним из перспективных направлений является применение методов машинного обучения для анализа процессов карбонизации строительных материалов. Карбонизация представляет собой сложный физико-химический процесс взаимодействия углекислого газа с компонентами материала, сопровождающийся изменением его структуры и свойств. Параметры технологического процесса, такие как давление прессования, содержание воды в смеси и время карбонизации, оказывают существенное влияние на прочностные характеристики получаемого материала. При этом зависимости между параметрами процесса

и свойствами материала носят сложный и нелинейный характер, что затрудняет построение аналитических моделей.

В связи с этим применение методов машинного обучения представляет собой перспективный подход к решению задачи прогнозирования свойств карбонизированных материалов и оптимизации технологических режимов их получения. Использование специализированных программных инструментов позволяет упростить процесс анализа данных и построения моделей машинного обучения.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения методов машинного обучения для прогнозирования прочности строительных материалов, получаемых при карбонизации шлаковых композиций, а также анализ возможностей программной платформы MLMD для решения задач обработки экспериментальных данных и построения прогнозных моделей.

Анализ публикаций

В последние годы методы машинного обучения находят всё более широкое применение в материаловедении для анализа сложных зависимостей между составом материалов, параметрами технологических процессов и их эксплуатационными характеристиками. Использование подходов, основанных на анализе данных, позволяет существенно ускорить разработку новых материалов и сократить объём дорогостоящих экспериментальных исследований.

В работе [1] рассматриваются особенности применения методов машинного обучения при анализе небольших наборов экспериментальных данных. Авторы показывают, что современные алгоритмы способны выявлять закономерности даже при ограниченном объёме данных, что особенно важно для задач материаловедения, где получение экспериментальной информации связано со значительными временными и ресурсными затратами.

Обзор современных подходов к использованию машинного обучения в материаловедении представлен в работе [2], где рассмотрены основные методы построения моделей прогнозирования свойств материалов на основе экспериментальных и вычислительных данных. Схожие вопросы анализируются в обзоре [3], посвящённом применению методов искусственного интеллекта для исследования материалов и оптимизации их свойств.

Методы анализа данных также активно используются при разработке новых функциональных материалов. В исследовании [4] показано, что применение алгоритмов машинного обучения позволяет выявлять скрытые взаимосвязи между структурой материалов и их функциональными характеристиками. Аналогичный подход рассматривается в работе [5], где обсуждается концепция data-driven разработки материалов.

Использование методов машинного обучения также способствует ускорению процесса открытия новых материалов и оптимизации их свойств. В работе [6] показано, что применение алгоритмов анализа данных позволяет значительно повысить эффективность поиска перспективных материалов. Аналогичные подходы рассматриваются в исследованиях [7] и [8], где анализируются современные методы использования машинного обучения при проектировании материалов и сложных многоуровневых систем.

Отдельное направление исследований связано с применением машинного обучения для прогнозирования свойств строительных материалов. В обзоре [9] рассматриваются методы машинного и глубокого обучения для моделирования свойств бетонных композиций. Показано, что такие алгоритмы способны учитывать влияние различных факторов, включая состав смеси и технологические условия твердения, на прочностные характеристики материалов.

В работе [10] рассматриваются возможности применения машинного обучения для прогнозирования свойств строительных материалов и оптимизации технологических процессов их производства. Схожие результаты представлены в исследовании [11], где

методы искусственного интеллекта используются для прогнозирования механических характеристик композиционных материалов.

Важным направлением развития методов машинного обучения является использование суррогатных моделей, позволяющих заменить сложные физические или численные модели более быстрыми приближенными алгоритмами. В работе [12] рассматривается применение подобных моделей для анализа многоуровневых процессов в композиционных материалах.

Подобные подходы используются и для ускорения компьютерного моделирования материалов. Так, в исследовании [13] предложены методы построения эффективных суррогатных моделей для прогнозирования свойств микроструктур материалов. В работе [14] предложен подход к оптимизации микроструктурных параметров материалов на основе подобных моделей.

Для решения задач оптимизации параметров материалов и технологических процессов широко применяются методы байесовской оптимизации. В работе [15] продемонстрировано использование данного подхода для решения обратной задачи определения параметров технологического процесса по характеристикам микроструктуры материала. Сходные методы рассматриваются в исследованиях [16] и [17].

Одним из перспективных направлений развития методов машинного обучения является активное обучение, позволяющее выбирать наиболее информативные эксперименты для последующего проведения. В работе [18] представлен сравнительный анализ различных стратегий активного обучения для задач оптимизации и поиска новых материалов.

Несмотря на активное развитие методов машинного обучения и оптимизационных подходов в материаловедении, применение этих методов для исследования процессов карбонизации и использования шлаковых материалов остаётся ограниченным. В работе [19] рассматриваются особенности карбонизации металлургических шлаков и формирования продуктов карбонизации. Аналогичные исследования представлены в работах [20] и [21], где анализируются возможности использования промышленных отходов для улавливания углекислого газа и получения строительных материалов.

Таким образом, анализ современных публикаций показывает, что методы машинного обучения активно применяются для прогнозирования свойств материалов и оптимизации технологических процессов. Однако применение этих методов для анализа параметров карбонизации шлаковых материалов и прогнозирования их прочностных характеристик остаётся недостаточно изученным, что определяет актуальность настоящего исследования.

Материалы и методы исследований

В настоящем исследовании для анализа экспериментальных данных и построения прогностических моделей использовалась программная платформа MLMD (Machine Learning for Materials Design). Данная система предназначена для применения методов машинного обучения в задачах материаловедения и включает инструменты для работы с экспериментальными данными, их анализа, построения моделей машинного обучения и оценки качества полученных прогнозов. Использование данной платформы позволяет объединить этапы обработки данных, моделирования и анализа результатов в рамках единой исследовательской среды.

Объектом исследования является процесс карбонизации материалов на основе шлаков, представляющий собой взаимодействие компонентов материала с углекислым газом с образованием карбонатных соединений. В результате данного процесса происходит изменение структуры материала, что может приводить к повышению его прочностных характеристик. При этом влияние технологических параметров процесса на формирование свойств материала является сложным и может носить нелинейный характер.

В рамках исследования использовались экспериментальные данные, полученные в ходе лабораторных испытаний образцов материала. Каждый эксперимент представлял собой

отдельный образец, изготовленный при определённых технологических параметрах и подвергнутый процессу карбонизации. В ходе экспериментов варьировались следующие параметры:

- давление прессования образца;
- содержание воды в исходной смеси;
- продолжительность процесса карбонизации.

Целевой переменной в рассматриваемой задаче является прочность материала при сжатии через 28 суток после завершения процесса карбонизации. Данная характеристика является одним из ключевых показателей качества строительных материалов.

Сформированный экспериментальный датасет включает 20 наблюдений, каждое из которых соответствует отдельному лабораторному эксперименту и содержит значения технологических параметров процесса и измеренную прочность материала.

Таблица 1. Набор технологических параметров экспериментов, формирующий структуру датасета.

Давление прессования (МПа)	Водосодержание смеси (%)	Время карбонизации (мин.)	Рсж 28 сут. (МПа)
20.00	10.00	60.00	22.9
40.00	10.00	60.00	46.3
20.00	20.00	60.00	22.9
40.00	20.00	60.00	26.2
20.00	10.00	180.00	24.1
40.00	10.00	180.00	43.5
20.00	20.00	180.00	44.6
40.00	20.00	180.00	25.6
13.18	15.00	120.00	25.9
46.82	15.00	120.00	59.2
30.00	6.59	120.00	28.7
30.00	23.41	120.00	15.8
30.00	15.00	19.08	24.7
30.00	15.00	220.92	68.7
30.00	15.00	120.00	47.0
30.00	15.00	120.00	45.3
30.00	15.00	120.00	45.1
30.00	15.00	120.00	46.2
30.00	15.00	120.00	44.1
30.00	15.00	120.00	46.6

После загрузки данных в систему MLMD был выполнен их первичный анализ. На данном этапе исследовались взаимосвязи между технологическими параметрами процесса и прочностными характеристиками материала. Для этого средствами платформы была построена корреляционная матрица признаков, позволяющая оценить степень взаимосвязи между параметрами процесса.

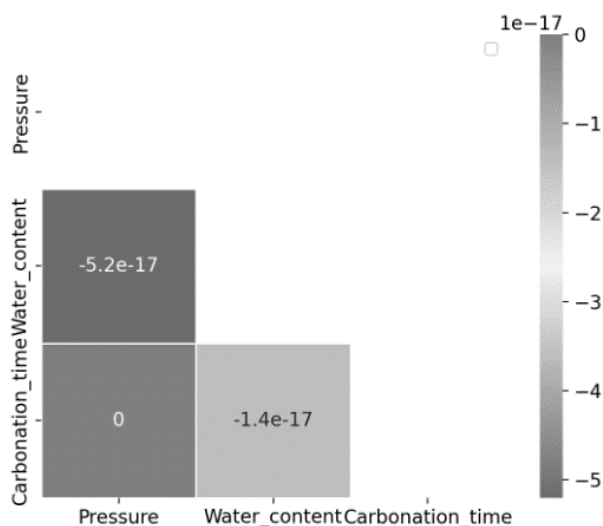


Рисунок 5. Корреляционная матрица признаков.

Кроме того, была рассчитана корреляция между входными параметрами и целевой переменной — прочностью материала через 28 суток после карбонизации.

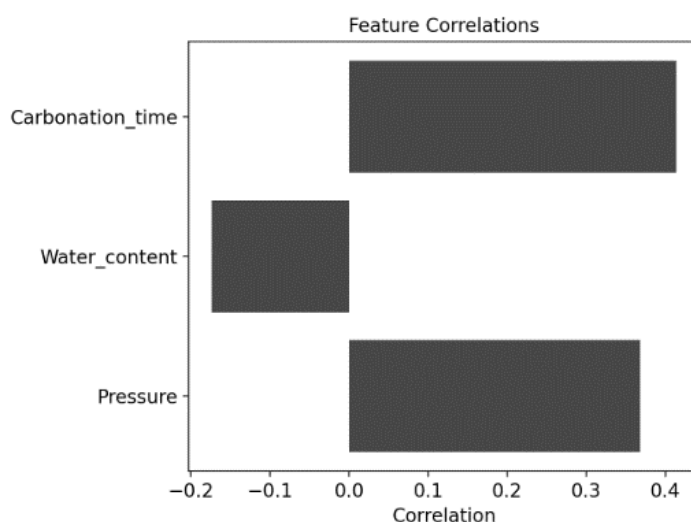


Рисунок 2. Корреляция признаков с целевой переменной.

Проведённый анализ показал, что линейная корреляция между технологическими параметрами и целевой характеристикой выражена слабо. Полученные значения коэффициентов корреляции близки к нулю, что указывает на отсутствие выраженной линейной зависимости между рассматриваемыми параметрами. Подобная ситуация характерна для сложных физико-химических процессов, где итоговые свойства материала формируются в результате совокупного влияния нескольких факторов.

Слабая линейная корреляция между параметрами процесса и прочностью материала существенно затрудняет построение аналитических регрессионных зависимостей традиционными методами. В таких условиях целесообразно применение методов машинного обучения, способных выявлять более сложные, в том числе нелинейные, зависимости в экспериментальных данных.

Для решения задачи прогнозирования прочности материала были построены модели регрессии, реализующие различные алгоритмы машинного обучения. Использование нескольких моделей позволяет сравнить их эффективность и оценить применимость различных подходов к рассматриваемой задаче.

В рамках исследования были использованы следующие алгоритмы:

- K-ближайших соседей (KNN) — метод, основанный на определении близости объектов в пространстве признаков и часто применяемый для задач регрессии на небольших наборах данных;
- Random Forest — ансамблевый метод, использующий совокупность решающих деревьев и позволяющий моделировать сложные зависимости между параметрами;
- Support Vector Regression (SVR) — метод опорных векторов, эффективно применяемый при анализе нелинейных зависимостей;
- XGBoost — градиентный бустинг над решающими деревьями, являющийся одним из наиболее распространённых алгоритмов машинного обучения для табличных данных.

Обучение моделей и последующая оценка их качества проводились средствами платформы MLMD. В качестве основной метрики качества использовался коэффициент детерминации R^2 , позволяющий оценить степень согласования между предсказанными и экспериментальными значениями целевой переменной.

Таблица 2. Результаты обучения моделей по метрике R^2 .

Модель	Значение R^2
KNN	0.196
Random Forest	0.067
SVR	0.243
XGBoost	0.227

Полученные значения коэффициента детерминации свидетельствуют о низком качестве прогнозирования для всех рассмотренных моделей. Даже наилучший результат, полученный при использовании метода опорных векторов (SVR), демонстрирует относительно низкое значение R^2 .

Важно отметить, что подобный результат не обязательно свидетельствует о неэффективности применённых алгоритмов машинного обучения. В рассматриваемой задаче ключевым ограничивающим фактором является малый объём экспериментального датасета. Набор данных содержит всего 20 наблюдений, что существенно ограничивает возможности моделей по выявлению устойчивых закономерностей между параметрами процесса и целевой характеристикой материала.

Получение новых экспериментальных данных в данной области связано с проведением лабораторных испытаний, что требует значительных временных и материальных затрат. В связи с этим простое увеличение количества экспериментов может оказаться неэффективным с точки зрения использования ресурсов. Более перспективным подходом является проведение наиболее информативных экспериментов, позволяющих максимально повысить информативность датасета.

Одним из методов решения данной задачи является активное обучение (active learning). В рамках данного подхода модель машинного обучения используется для анализа имеющегося набора данных и выбора новых комбинаций параметров, которые потенциально могут дать наибольший вклад в улучшение модели. Таким образом, проведение последующих экспериментов становится более целенаправленным и позволяет эффективнее расширять экспериментальный датасет.

В рамках исследования для применения активного обучения был сформирован дополнительный набор виртуальных данных, содержащий возможные комбинации технологических параметров процесса карбонизации. Данный набор данных включал значения параметров процесса, однако не содержал целевой переменной — прочности материала.

Методы активного обучения, реализованные в платформе MLMD, использовались для анализа данного пространства параметров и выбора наиболее информативных комбинаций

условий проведения эксперимента. Предполагается, что проведение экспериментов именно в этих точках позволит максимально повысить информативность набора данных и улучшить качество последующего обучения моделей.

Результаты и их анализ

Для применения методов активного обучения было сформировано пространство возможных экспериментальных условий (design space), представляющее собой набор допустимых комбинаций технологических параметров процесса карбонизации. Данное пространство было сформировано на основе диапазонов параметров, использованных в исходных лабораторных экспериментах, и включало различные комбинации давления прессования, содержания воды и времени карбонизации.

Таким образом, полученный набор данных описывает возможные варианты технологических условий, при которых потенциально могут быть проведены дополнительные эксперименты. В отличие от исходного экспериментального датасета, данный набор данных не содержит значений целевой переменной, а используется исключительно как пространство поиска для алгоритмов активного обучения.

Сформированное пространство параметров было загружено в систему MLMD совместно с исходным датасетом, затем был выполнен запуск процедуры активного обучения. В рамках данного исследования использовалась модель Gaussian Process Regressor, широко применяемая в задачах оптимизации и планирования экспериментов благодаря способности оценивать неопределённость прогноза.

При запуске процедуры активного обучения были заданы следующие параметры:

- тип задачи — регрессия;
- используемая модель — Gaussian Process Regressor;
- стандартное отклонение шума — 0.01;
- количество предлагаемых точек эксперимента — 10;
- режим поиска — максимизация целевой функции;
- критерий выбора точек — Expected Improvement.

Критерий Expected Improvement является одним из наиболее распространённых методов выбора точек в задачах активного обучения и байесовской оптимизации. Данный критерий позволяет выбирать такие комбинации параметров, которые одновременно учитывают, как ожидаемое значение целевой функции, так и неопределённость прогноза модели, что делает процесс выбора новых экспериментов более эффективным.

В результате работы алгоритма активного обучения было предложено 10 новых комбинаций параметров, потенциально представляющих наибольший интерес для проведения последующих экспериментов.

Таблица 3. Точки, предложенные моделью активного обучения.

Pressure	Water_content	Carbonation_time
20	25	180
35	15	120
30	12	120
30	20	220
30	10	220
50	15	120
30	18	120
40	5	60
25	15	120
30	15	220

Анализ предложенных комбинаций параметров показывает, что значительная часть точек сосредоточена в области значений давления около 30 единиц, содержания воды около

15 %, а также времени карбонизации в диапазоне 120–220 минут. Таким образом, наблюдается определённое уплотнение выбранных точек в центральной части пространства параметров.

Подобное распределение может свидетельствовать о том, что именно в данной области пространства параметров модель фиксирует наибольшую неопределённость прогноза прочности материала или ожидает наиболее значительное улучшение значения целевой функции. В результате алгоритм активного обучения предлагает проведение дополнительных экспериментов именно в этих областях, поскольку они потенциально способны дать наибольший вклад в улучшение модели.

Следует отметить, что на текущем этапе исследования предложенные комбинации параметров рассматриваются как рекомендации для проведения дальнейших лабораторных экспериментов. Проведение испытаний в указанных точках позволит получить новые экспериментальные данные и расширить исходный датасет, что в дальнейшем может способствовать повышению точности моделей машинного обучения.

Таким образом, применение методов активного обучения в сочетании с заранее сформированным пространством параметров позволяет перейти от случайного выбора экспериментальных условий к более целенаправленному планированию экспериментов, ориентированному на максимальное повышение информативности получаемых данных.

Выводы

В работе рассмотрена возможность применения методов машинного обучения для анализа и подбора режимов карбонизации шлаковых материалов. Проведённый обзор научных публикаций показал, что методы машинного обучения активно применяются при исследовании строительных материалов, однако задачи оптимизации режимов карбонизации с использованием подобных подходов изучены недостаточно.

В рамках исследования был выполнен анализ экспериментальных данных, характеризующих влияние давления прессования, содержания воды и времени карбонизации на прочность образцов через 28 суток после обработки. Проведённый корреляционный анализ показал отсутствие выраженных линейных зависимостей между параметрами процесса и целевой переменной, что подтверждает сложный нелинейный характер рассматриваемой технологической системы и обосновывает применение методов машинного обучения для её анализа.

На основе исходного датасета были обучены несколько моделей регрессии, включая KNN, Random Forest, SVR и XGBoost. Полученные значения коэффициента детерминации показали невысокое качество прогноза, что связано прежде всего с ограниченным объёмом исходных экспериментальных данных. Таким образом, повышение эффективности моделей требует расширения экспериментального датасета.

Поскольку проведение лабораторных экспериментов является трудоёмким и затратным процессом, в работе был рассмотрен подход активного обучения, позволяющий более эффективно планировать проведение новых экспериментов. Для этого было сформировано пространство возможных комбинаций технологических параметров, на основе которого алгоритм активного обучения предложил набор новых экспериментальных точек, потенциально наиболее информативных для дальнейшего обучения модели.

Реализация всех этапов исследования была выполнена с использованием платформы MLMD, предоставляющей инструменты для анализа данных, построения моделей машинного обучения и планирования экспериментов. Возможности платформы включают средства визуализации и анализа данных, методы оценки взаимосвязей между признаками, алгоритмы регрессии и классификации, а также инструменты активного обучения и оптимизации экспериментальных параметров. Использование данной платформы позволило организовать полный цикл работы с данными — от анализа исходного датасета до выбора новых экспериментальных точек.

Полученные результаты показывают перспективность применения методов машинного обучения для решения задач подбора режимов карбонизации строительных материалов. Использование активного обучения позволяет перейти от случайного выбора экспериментальных условий к более целенаправленному планированию экспериментов и тем самым повысить эффективность накопления экспериментальных данных.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на расширение экспериментального датасета с использованием предложенных алгоритмом комбинаций параметров, а также на последующее дообучение моделей машинного обучения. Это позволит повысить точность прогноза свойств материалов и в перспективе использовать подобные подходы для оптимизации технологических режимов производства строительных материалов.

Список литературы

1. Xu P., et al. Small data machine learning in materials science // *npj Computational Materials*. – 2023. – Vol. 9, № 1. – P. 42.
2. Butler K. T., Oviedo F., Canepa P. Machine learning in materials science. – Washington: American Chemical Society, 2022. – 29 p.
3. Mobarak M. H., et al. Scope of machine learning in materials research — a review // *Applied Surface Science Advances*. – 2023. – Vol. 18. – P. 100523.
4. Gao C., et al. Innovative materials science via machine learning // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32, № 1. – P. 2108044.
5. Wang Z., et al. Data-driven materials innovation and applications // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34, № 36. – P. 2104113.
6. Fang J., et al. Machine learning accelerates the materials discovery // *Materials Today Communications*. – 2022. – Vol. 33. – P. 104900.
7. Huang G., et al. Application of machine learning in material synthesis and property prediction // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 17. – P. 5977.
8. Lee D., et al. Data-driven design for metamaterials and multiscale systems: A review // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36, № 8. – P. 2305254.
9. Moein M. M., et al. Predictive models for concrete properties using machine learning and deep learning approaches: A review // *Journal of Building Engineering*. – 2023. – Vol. 63. – P. 105444.
10. Stergiou K., et al. Enhancing property prediction and process optimization in building materials through machine learning: A review // *Computational Materials Science*. – 2023. – Vol. 220. – P. 112031.
11. Kibrete F., et al. Artificial intelligence in predicting mechanical properties of composite materials // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7, № 9. – P. 364.
12. Liu B., Lu W. Surrogate models in machine learning for computational stochastic multi-scale modelling in composite materials design // *International Journal of Hydromechatronics*. – 2022. – Vol. 5, № 4. – P. 336–365.
13. Nguyen B. D., et al. Efficient surrogate models for materials science simulations: Machine learning-based prediction of microstructure properties // *Machine Learning with Applications*. – 2024. – Vol. 16. – P. 100544.
14. Toda H., et al. Surrogate-based optimization of microstructural features of structural materials // *Acta Materialia*. – 2023. – Vol. 257. – P. 119188.
15. Honarmandi P., Attari V., Arroyave R. Accelerated materials design using batch Bayesian optimization: A case study for solving the inverse problem from materials microstructure to process specification // *Computational Materials Science*. – 2022. – Vol. 210. – P. 111417.
16. Wang K., Dowling A. W. Bayesian optimization for chemical products and functional materials // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 36. – P. 100728.
17. Kuhn J., et al. Identifying material parameters in crystal plasticity by Bayesian optimization // *Optimization and Engineering*. – 2022. – Vol. 23, № 3. – P. 1489–1523.
18. Wang A., et al. Benchmarking active learning strategies for materials optimization and discovery // *Oxford Open Materials Science*. – 2022. – Vol. 2, № 1. – P. itac006.
19. Wang Y., et al. A review of use of metallurgical slag for its carbonation products: Processes, crystallization behavior, and application status // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2023. – Vol. 30, № 12. – P. 2341–2365.
20. Xian X., et al. Converting industrial waste into a value-added cement material through ambient pressure carbonation // *Journal of Environmental Management*. – 2023. – Vol. 325. – P. 116603.
21. Lin X., et al. Carbon dioxide sequestration by industrial wastes through mineral carbonation: Current status and perspectives // *Journal of Cleaner Production*. – 2024. – Vol. 434. – P. 140258.
22. Bakhtina T.A., Lyubomirskiy N.V., Bakhtin A.S., Nikolaenko V.V. Obtaining construction materials based on the dolomite lime of accelerated forced-carbonization hardening // *Vestnik MGSU*. 2020. V. 15. Issue 1. P. 43-57. DOI: 10.22227/1997-0935.2020.1.43-57. IF(RSCI): 0,773.

23. Lyubomirskiy N.V., Bakhtin A.S., Bakhtina T.A., Nikolaenko V.V. Building materials based on limestone dust and finely dispersed limestone // *Building and Reconstruction*. 2020. V.4 (90). Pp. 112-121. DOI: 10.33979/2073-7416-2020-90-4-112-121.

24. Lyubomirskiy, N.; Bakhtin, A.; Fic, S.; Szafraniec, M.; Bakhtina, T. Intensive Ways of Producing Carbonate Curing Building Materials Based on Lime Secondary // *Raw Materials*. *Materials* 2020, 13, 2304. <https://doi.org/10.3390/ma13102304>.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ Fe-Mn-Al-C

Казакова А.А.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС"
Москва, Россия

E-mail: kazakova.aa@misis.ru

Аннотация. В работе рассматривается возможность применения методов машинного обучения для прогнозирования механических свойств перспективных для автомобилестроения сталей Fe-Mn-Al-C в условиях малого набора данных. На основе опубликованных экспериментальных данных была сформирована база данных из 507 строк, включающая химический состав, параметры обработки и механические свойства сталей. Для прогнозирования были использованы методы случайного леса, градиентного бустинга XGBoost и регрессии опорных векторов. Сравнение качества моделей с использованием независимых обучающей, тестовой и оценочной выборок показало, что ансамблевые древесные алгоритмы обеспечивают наиболее высокую точность прогнозирования, достигая коэффициента детерминации R^2 до 0.76 на тестовых данных. Выполнен анализ значимости признаков и ошибок прогнозирования, позволивший определить наиболее важные параметры, влияющие на механические свойства. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения методов машинного обучения для ускоренного проектирования сталей системы Fe-Mn-Al-C.

Введение

Стали широко применяются в качестве конструкционных материалов благодаря сочетанию высокой прочности, технологичности и относительно низкой стоимости. Однако высокая плотность сталей ограничивает возможности снижения массы транспортных конструкций, так как основная тенденция – снижение расхода топлива и выброса парниковых газов, и предпочтение отдается более легким, но менее прочным и экономичным материалам. Стали с высокой удельной прочностью системы Fe-Mn-Al-C перспективны для применения в транспортной сфере, так как позволяют снизить расход топлива за счет уменьшения массы конструкций. Высокое содержание Mn и C способствует формированию стабильной аустенитной структуры и сохранение ее при быстром охлаждении до комнатной температуры, а добавление Al открывает возможности для упрочнения стали путем выделения дисперсных ϵ -карбидов при старении [1,2]. Для дополнительного повышения удельной прочности стали Fe-Mn-Al-C легируют различными элементами, при этом образуется широкий спектр структур и свойств. Добавление элементов, стабилизирующих феррит (Al, Si и др.), может привести к образованию дуплексной аустенитно-ферритной структуры, что значительно повлияет на механические свойства, а легирование карбидообразующими элементами (V, Nb, Mo и др.) позволяет дополнительно упрочнить сталь карбидами [3–5], при этом происходит снижение пластичности. Ввиду этого вопрос подбора оптимальных составов и технологий производства остается актуальным.

Применение машинного обучения уже продемонстрировало преимущества перед традиционными эмпирическими и термодинамическими моделями в предсказании свойств металлических материалов [6]. Такие алгоритмы, как искусственные нейронные сети, случайный лес, градиентный бустинг и другие алгоритмы машинного обучения успешно применялись для прогнозирования свойств сплавов [7].

Задачи материаловедения зачастую характеризуются ограниченным объемом экспериментальных данных и сложными нелинейными зависимостями между составом, структурой и свойствами. Для таких данных перспективными являются ансамблевые методы машинного обучения, включая случайный лес и градиентный бустинг. В основе этих

методов лежит обучение деревьев решений, решения которых участвуют в последующем определении целевого признака. В случае случайного леса результатом является усреднённое значение прогнозов независимо построенных деревьев, тогда как при обучении методом градиентного бустинга каждое следующее дерево корректирует ошибку предыдущего, постепенно улучшая качество прогнозирования.

Также эффективность в работе с малыми базами данных показала регрессия опорных векторов (SVR) [8,9]. Данный метод основан на построении функции регрессии, обеспечивающей минимальную ошибку прогнозирования при одновременном ограничении сложности модели. Использование ядерных функций позволяет SVR описывать сложные нелинейные зависимости между параметрами материала и его свойствами даже при ограниченном объеме обучающих данных.

Целью настоящей работы является разработка и сравнительный анализ моделей машинного обучения для прогнозирования механических свойств сталей системы Fe–Mn–Al–C в условиях ограниченного объема экспериментальных данных.

Методика проведения эксперимента

Для обучения моделей была собрана база данных из опубликованных в научных изданиях работ. Количество записей в базе данных составило 530. Полученные данные были обработаны и разделены на входные и выходные признаки. К входным признакам относились содержание легирующих элементов и термомеханические параметры (температура и время термической обработки, температура и величина деформации). Выходные признаки – предел текучести, предел прочности, пластичность. Полученные данные были смешаны случайным образом и разделены на следующие группы: данные для обучения (70% набора данных), данные для тестирования (15%) и данные для оценки способности модели предсказывать новые данные (15%). Для выявления аномальных данных использовали ансамблевый метод случайного леса. Число деревьев подбирали исходя из стабилизации ошибки модели; в настоящей работе использовали ансамбль из 200 деревьев, после очистки осталось 507 строк. Основная информация о собранных данных представлена в таблице 1.

Методы регрессии случайного леса (RF), градиентного бустинга (XGBoost) и регрессии на основе опорных векторов (SVR) были использованы для построения моделей. В качестве метрик качества моделей использовались коэффициент детерминации R^2 и средняя абсолютная ошибка MAE

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_{pred} - y_{mes})^2}{\sum (y_{mes} - y_{mean})^2}$$

$$MAE = \frac{\sum |y_{pred} - y_{mes}|}{n}$$

Для реализации методов машинного обучения был разработан программный код на языке Python с использованием библиотек scikit-learn и XGBoost. Библиотека scikit-learn применялась для построения моделей Random Forest и SVR, а также расчета метрик качества, тогда как библиотека XGBoost использовалась для реализации алгоритма градиентного бустинга. Для модели SVR проводили стандартизацию входных признаков методом StandardScaler. Подбор гиперпараметров моделей (таблица 2) выполняли эмпирически на основе максимизации качества прогнозирования при минимизации признаков переобучения. Для оценки устойчивости моделей использовали 5-fold cross-validation.

Таблица 1. Информация о параметрах в базе данных.

	Среднее значение	Стандартное отклонение	Минимальное значение	Медиана	Максимальное значение
Входные признаки					
Температура отжига, К	1375	79	1073	1373	1553
Время отжига, мин	109	95	3	120	720
Температура горячей деформации, К	1277	143	850	1323	1473
Степень горячей деформации, %	71	20	88	83	95
Степень холодной деформации, %	53	18	10	55	90
Температура отжига 2, К	1241	109	950	1248	1473
Время отжига 2, мин	44	56	1	30	300
Температура старения, К	822	80	623	823	1173
Время старения, мин	550	1152	5	120	10020
Mn, %	27	4	17,01	28,2	39,73
Al, %	9,1	1,5	5	9	13
C, %	1,08	0,28	0,25	1,01	2
Si, %	0,12	0,39	0	0	3
Ni, %	0,46	1,43	0	0	12
W, %	0,02	0,10	0	0	0,6
Mo, %	0,18	0,58	0	0	4,95
Cu, %	0,04	0,21	0	0	2
Cr, %	0,40	1,33	0	0	10,12
Nb, %	0,04	0,12	0	0	0,56
V, %	0,02	0,09	0	0	0,5
Co, %	0,27	1,98	0	0	30
Ti, %	0,013	0,09	0	0	0,9
B, %	1,04E-4	6,74E-4	0	0	0,005
Выходные признаки					
Предел текучести, МПа	861	342	289	837	1987
Предел прочности, МПа	1071	279	591	1001	2061
Относительное удлинение, %	42,2	23,7	0	42,2	112,4

Таблица 2. Гиперпараметры моделей.

XGBoost	RF	SVR
<ul style="list-style-type: none"> • Число деревьев = 80 • Максимальная глубины дерева = 3 • Скорость обучения = 0,05 • min_child_weight = 3 • gamma = 0.3 • Случайная выборка объектов и признаков (subsample = 0,8, colsample_bytree = 0,8) • L2-регуляризация (reg_lambda = 5) 	<ul style="list-style-type: none"> • Число деревьев = 500 • Максимальная глубины дерева = 5 	<ul style="list-style-type: none"> • C = 3 • Epsilon = 0,6 • Gamma = 'scale'

Результаты исследования

Анализ корреляций между признаками показан на рисунке 1. Коэффициент корреляции между любыми двумя признаками менее 0,8, что говорит об отсутствии сильной линейной связи между параметрами входными и выходными, при этом очевидно, что они определяют конечные свойства материала.

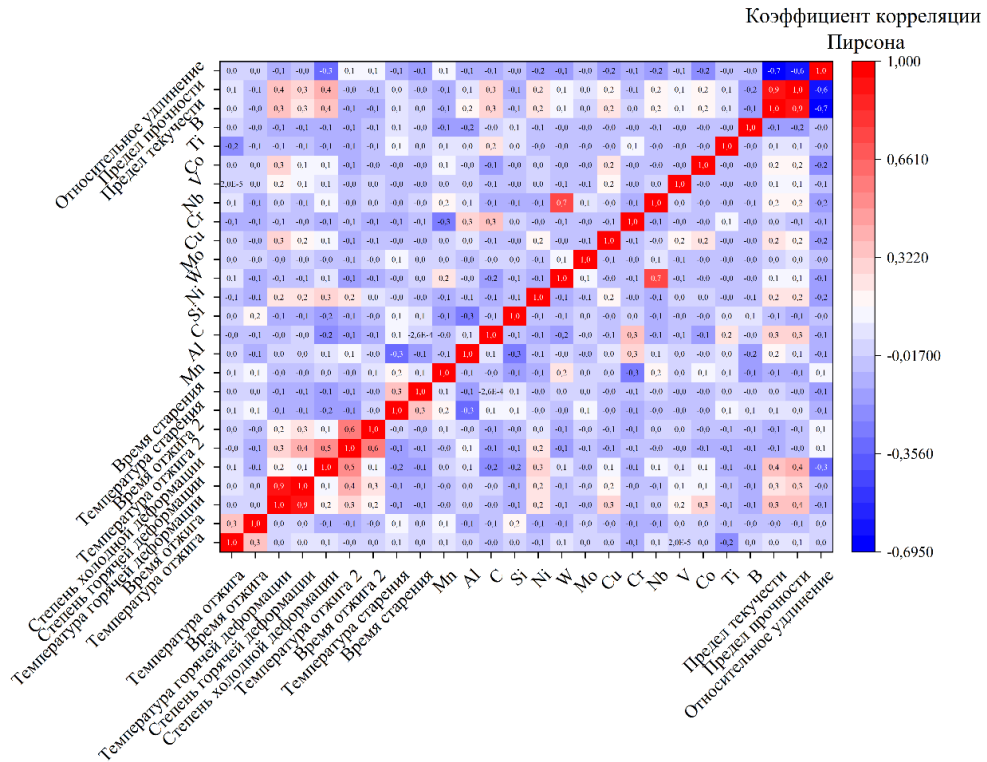


Рисунок 1. Тепловая карта корреляций между признаками.

Модели градиентного бустинга, и регрессии случайного леса и регрессии на основе опорных векторов созданы, параметры моделей подобраны для получения лучшей предсказательной способности при отсутствии переобучения. Далее, модели были обучены на обучающих и тестовых данных, после чего и их работа была проверена на оценочной выборке. Метрики моделей представлены в таблице 3. Заметно, что качество моделей слабо различается, и присутствует небольшое преимущество у ансамблевых методов. При предсказании предела текучести лучшей оказалась модель XGBoost, а предел прочности и относительное удлинение лучше предсказывали модели на основе регрессии случайного леса. Метод опорных векторов показал самую слабую способность предсказывать механические свойства. Схожие метрики моделей на оценочной выборке свидетельствуют о

том, что модели близки к пределу предсказательной силы, и точность предсказаний ограничивается качеством самих данных.

Способность моделей предсказывать предел текучести и предел прочности схожа, когда как точность предсказания относительного удлинения значительно ниже, что может быть связано со сложной зависимостью пластичности от микроструктурных факторов, не полностью учитываемых входными параметрами модели.

Таблица 3. Сравнение метрик моделей.

Модель	R ² на обучающей выборке	R ² на тестовой выборке	R ² на оценочной выборке	MAE на тестовой выборке	MAE на оценочной выборке
Предел текучести					
XGBoost	0,85	0,71	0,71	144 МПа	129 МПа
Random Forest	0,86	0,69	0,70	150 МПа	128 МПа
SVR	0,79	0,63	0,64	174 МПа	147 МПа
Предел прочности					
XGBoost	0,84	0,73	0,69	113 МПа	110 МПа
Random Forest	0,86	0,76	0,69	112 МПа	108 МПа
SVR	0,80	0,62	0,56	132 МПа	133 МПа
Относительное удлинение					
XGBoost	0,67	0,55	0,52	12,1 %	12,3 %
Random Forest	0,74	0,59	0,53	11,5 %	11,8 %
SVR	0,70	0,42	0,45	13,3 %	14,1 %

Для двух лучших моделей (градиентный бустинг и случайный лес) была проведена оценка важности признаков (рисунок 2). Заметно, что вклад данных о химическом составе в модели XGBoost выше, чем в модели случайного леса.

Показано, что наиболее важными параметрами для моделей стали параметры отжига после деформаций, температуры горячей деформации и степень холодной деформации, что говорит о сильной зависимости свойств от плотности дислокаций и размера зерна, что определяется процессами наклепа, возврата и рекристаллизации. Высокий вклад С и Al объясняется их вкладом в формирование упрочняющих ϵ -карбидов, вклад Ni – образование упрочняющих фаз с структурным типом B2. Также различен вклад карбидообразующих элементов – Nb влияет гораздо сильнее Ti, V и W.

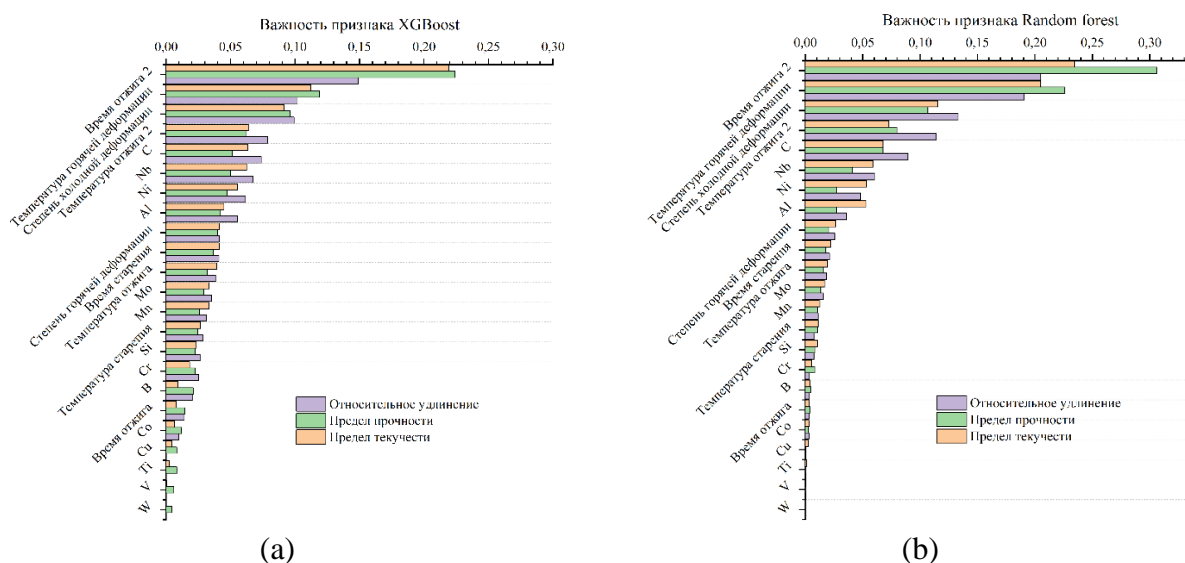


Рисунок 2. Важность признаков для принятия решений.

Выводы

1. Ансамблевые методы машинного обучения продемонстрировали высокую эффективность при прогнозировании механических свойств сталей системы Fe–Mn–Al–C. Наилучшие результаты были получены для алгоритмов случайного леса и градиентного бустинга XGBoost, обеспечивших коэффициент детерминации R^2 до 0,75 на независимых тестовых выборках. Метод регрессии опорных векторов показал несколько меньшую точность прогнозирования.

2. Анализ значимости признаков показал, что параметры термомеханической обработки оказывают более существенное влияние на механические свойства сталей, чем химический состав. Наибольший вклад в формирование свойств вносят степень холодной деформации и параметры термической обработки, а среди легирующих элементов — C и Al, участвующие в стабилизации аустенита и образовании κ-карбидов. Существенное влияние также оказывают Nb и Ni, что может быть связано с образованием карбидов ниобия и B2-фаз соответственно.

Список литературы

1. Chen S., Rana R., Haldar A., Ray R.K. Current state of Fe-Mn-Al-C low density steels // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 89. – Pp. 345–391.
2. Hu S., Zheng Z., Yang W., Yang H. Fe–Mn–C–Al Low-Density Steel for Structural Materials: A Review of Alloying, Heat Treatment, Microstructure, and Mechanical Properties // *steel research international*. – 2022. – V. 93. – Pp. 2200191.
3. An Y.F., Chen X.P., Ren P., Cao W.Q. Ultrastrong and ductile austenitic lightweight steel via ultra-fine grains and heterogeneous B2 precipitates // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – V. 860.
4. Zhao T., Rong S., Hao X., Wang Y., Chen C., Wang T. Effect of Nb-V microalloying on hot deformation characteristics and microstructures of Fe-Mn-Al-C austenitic steel // *Materials Characterization*. – 2022. – V. 183. – Pp. 111595.
5. Qiu X., Wang Y., Yang B., Xiong Z., Cheng X. Multiphase precipitation behavior and tensile properties of a Fe-Mn-Al-Mo-C austenitic lightweight steel // *Materials Science and Engineering: A*. – 2023. – V. 885.
6. Churyumov A.Y., Kazakova A.A. Prediction of True Stress at Hot Deformation of High Manganese Steel by Artificial Neural Network Modeling // *Materials*. – 2023. – V. 16.
7. Cheng Y., Wang L., Yang C., Bai Y., Wang H., Cheng W., Tiyyagura H.R., Komissarov A., Shin K.S. A brief review of machine learning-assisted Mg alloy design, processing, and property predictions // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – V. 30. – Pp. 8108–8127.
8. Zhang S., Cao R., Ghalati M.K., Dong H., Wei Y. Integrated machine-learning modelling for mechanical property prediction—A case study on laser-welded TC4 titanium alloy // *Optics & Laser Technology*. – 2026. – V. 199. – Pp. 115019.
9. Murugesan M., Gairola S., Rengaswamy J., Ramu P. Machine Learning enabled prediction of high temperature mechanical behavior in additively manufactured AlSi9Cu3 alloy // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2025.

Секция 9

Современные проблемы литейного производства, стали, сплавы

УДК 621.745.55

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА И ГАЗООБРАЗОВАНИЯ ФОРМЫ НА СВОЙСТВА СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ И ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ДЕФЕКТОВ В ОТЛИВКАХ

Дубинин С.В.¹, Коровин В.А.², Гейко М.А.², Гейко И.В.²

¹ООО «Гусар», Владимирская область
Гусь-Хрустальный, Россия

²ФГБОУ ВО Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева
Нижний Новгород, Россия

Аннотация. Исследовано влияние влажности воздуха окружающей среды на прочность и осыпаемость стержневых смесей.

Ключевые слова: влажность воздуха, газообразование в форме, газовые дефекты, прочность при выдержке 1 час, прочность при выдержке 24 часа, осыпаемость, отливки.

THE INFLUENCE OF AIR HUMIDITY AND MOLD GAS GENERATION ON THE PROPERTIES OF CORE MIXTURES AND THE FORMATION OF GAS DEFECTS IN CASTINGS

Dubinina S.V.¹, Korovin V.A.², Geyko M.A.², Geyko I.V.²

¹LLC "Gusar"

Vladimir Region, Gus-Khrustalny, Russia

²Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev
Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. An analysis of defect formation in castings made of high-alloy austenitic steel 12Kh18N12M3TL has been conducted. Measures have been proposed to reduce defects (gas cavities, cold shuts) in castings made of 12Kh18N12M3TL steel.

Keywords: Air Humidity, Mold Gas Generation, Gas Defects, Strength After 1-Hour Holding, Strength After 24-Hour Holding, Abrasion Resistance, Castings.

Литейное производство - основная заготовительная база машиностроения. По-прежнему важнейшим в нём остаётся метод изготовления форм и стержней с помощью холоднотвердеющих смесей (ХТС). Этот метод обладает рядом важных преимуществ по сравнению с литьём в песчано-глинистые формы, однако вместе с этим отливки, полученные по ХТС-процессу, нередко содержат повышенное количество дефектов газового характера, что связано прежде всего с более низкой газопроницаемостью формы и стержней по сравнению с песчано-глинистыми формами, а также повышенной газотворностью смеси [1].

Актуальность исследования

Качество отливок во многом зависит от количества дефектов газового характера, образующихся в них при затвердевании сплава. Несмотря на многочисленные исследования в области разработки способов, направленных на минимизацию газовых дефектов в литых

деталей [2], до сих пор отсутствуют методы, гарантированно исключаящие появление данных дефектов в отливках. В связи с этим представляются актуальными исследования влияния влажности воздуха и соответственно газообразования форм и стержней из холоднотвердеющих смесей на образование газовых дефектов в отливках.

Анализ проблематики исследования

Рассмотрим причины, вызывающие повышение газового давления в порах формы, в частности, в порах тех частей формы, которые непосредственно соприкасаются с отливкой [3].

Первой причиной повышения газового давления является нагрев воздуха, содержащегося в порах формы, до температуры, которая вблизи отливки близка к температуре жидкого сплава. Нагревающийся воздух должен или расшириться, что связано с вытеснением его части из ранее занимаемого объема, или при невозможности или недостаточности расширения должно произойти увеличение давления воздуха.

Второй причиной повышения газового давления является образование в форме дополнительного количества газообразных веществ. При использовании непросушенных форм и стержней основным источником новой газообразной фазы является влага. При заполнении влажной формы металлом в тонком поверхностном слое формовочного материала водяной пар образуется мгновенно. В дальнейшем этот слой расширяется по мере прогрева объема формы.

При применении высушенных разовых литейных форм наибольшее количество газов образуется за счет сгорания, разложения и перегонки связующих веществ, применяемых для придания этим формам и стержням прочности. Очевидно, что проникновение газов из формы в отливку тем вероятнее, чем больше сумма имеющихся и выделившихся в ней газов и чем выше их давление на границе металл – форма.

Для отвода газов от поверхности отливки форма должна быть газопроницаемой, то есть имеющиеся в ней поры должны образовывать незамкнутые каналы, по которым газ может перемещаться в направлении к наружной поверхности опоки.

Для правильного построения технологического процесса необходимо учитывать общее количество газов в форме, скорость их выделения и газопроницаемость формы. Исходя из этого разрабатывают такие способы изготовления формы, при которых давление выделяющихся и нагревающихся газов ниже критического давления, соответствующего возможности проникновения газов в отливку [4,5].

Коэффициент фильтрации газов через форму вследствие ее значительной пористости относительно велик, поэтому ширина слоя, участвующего в газообмене (т.е. слоя, принимающего газы, вытесняемые из граничащей с металлом части формы), всегда больше ширины слоя, участвующего в теплообмене (т.е. слоя, в котором температура повышается выше исходной).

Сопоставление указанных фактов приводит к выводу, что первый момент контакта металла и формы, когда происходит мгновенное нагревание ее очень тонкого слоя и выделение в нем газов, является моментом наиболее высокого давления у поверхности отливки. В дальнейшем отдаваемая отливкой теплота повысит температуру в узком слое формы, а выделившиеся в этом узком слое газы займут место в более широком слое, вследствие чего давление их будет понижаться.

Вторичное повышение давления газов вызывается не ускоренным газообразованием, а иными причинами. Газовые дефекты, связанные с повторным повышением давления, называют эндогенными газовыми раковинами II типа.

Максимальное давление газов, вызванное нагревом формы и выделением в ней газов, наблюдается в первый период контакта металла и формы. Для этого же периода характерна возможность наибольшего проникновения газов в отливку и образования раковины I типа, так как именно в это время на поверхности отливки может не быть твердой корки (вторая стадия охлаждения) и жидкий сплав обладает наименьшей вязкостью.

В реальной форме газы, находящиеся вначале у поверхности отливки, быстро протекают в глубину формовочного материала, обеспечивая при правильном режиме заливки получение плотной отливки без газовых раковин несмотря на то, что в самом поверхностном слое формы при первоначальном соприкосновении его с металлом происходит мгновенное образование газов, обладающих высоким давлением [6]. Действительно, при слишком большом выделении газов, что может быть вызвано, например, высоким содержанием влаги на поверхности формы, и малой газопроницаемости формовочного материала мгновенное выделение большого количества газов может привести к выбросу жидкого металла из формы в процессе ее заполнения (поэтому заливщики и присутствующие при заливке лица обязаны носить защитные очки). Вместе с тем при правильном выборе режима заливки мгновенно образующиеся газы успевают столь же мгновенно распространиться в непрогретые слои формы, при этом сохраняется незначительное давление газов и не происходит выброса и образования газовых раковин. Предотвращению выброса в известной степени содействует и то, что сплав при контакте с формой затвердевает и вновь расплавляется лишь при наступлении стадии II затвердевания.

Методика исследования

Для установления степени влияния влажности воздуха окружающей среды на физико-механические свойства (ФМС) стержневых смесей (ХТС-1, ХТС-2), газообразование в форме и образование газовых дефектов в отливке был начат сбор статистических данных. Влажность воздуха определялась два раза в смену, в месте хранения образцов смесей, с помощью гигрометра психрометрического ВИТ-2.

Ввиду нестабильности полученных данных, а также для облегчения их обработки, при составлении последующих таблиц и графиков были использованы средние значения за неделю.

Результаты исследования

В табл. 1 представлены статистические данные влажности воздуха и ФМС стержневых смесей.

На основании полученных данных, на график влажности воздуха были наложены показания прочности и осыпаемости смесей (график 1-4).

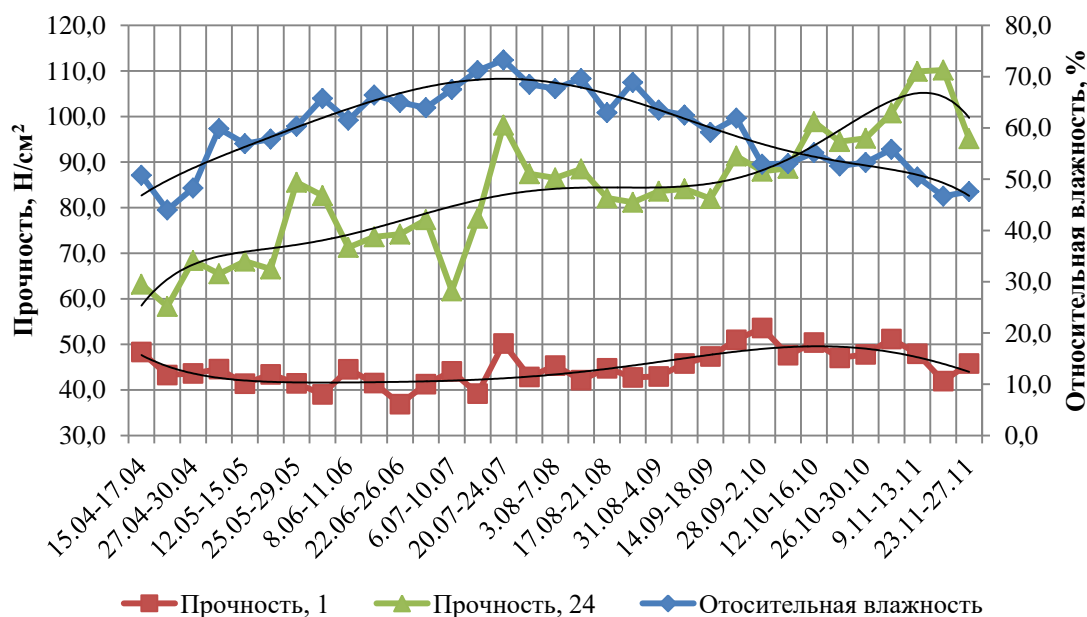


График 1. Влажность воздуха и прочность ХТС-1.

Таблица 1. ФМС стержневых смесей в зависимости от влажности воздуха.

Период	Относительная влажность воздуха, %	ФМС ХТС-1			ФМС ХТС-2		
		Прочность при выдержке, Н/см ²		Осыпаемость, %	Прочность при выдержке, Н/см ²		Осыпаемость, %
		1 час	24 часа		1 час	24 часа	
15.04-17.04	50,8	48,3	63,2	0,29	69,3	120,7	0,13
20.04-24.04	44,0	43,3	58,3	0,61	65,3	137,4	0,10
27.04-30.04	48,3	43,7	68,4	0,32	69,5	98,4	0,10
6.05-8.05	59,8	44,6	65,5	0,48	55,7	116,8	0,17
12.05-15.05	56,9	41,4	68,3	0,27	58,1	81,1	0,11
18.05-22.05	57,8	43,4	66,5	0,23	58,2	108,8	0,09
25.05-29.05	60,3	41,4	85,6	0,27	60,2	101,7	0,13
1.06-5.06	65,8	39,0	82,6	0,30	63,7	128,8	0,11
8.06-11.06	61,5	44,6	71,3	0,33	69,9	118,8	0,12
15.06-19.06	66,4	41,5	73,6	0,30	62,3	116,7	0,13
22.06-26.06	65,0	36,9	74,2	0,22	57,7	114,3	0,07
29.06-3.07	63,9	41,3	77,4	0,31	49,2	135,9	0,12
6.07-10.07	67,5	44,1	61,7	0,44	51,0	79,0	0,26
13.07-17.07	71,2	39,2	77,7	0,29	56,4	93,1	0,18
20.07-24.07	73,3	50,2	98,1	0,12	68,6	112,8	0,07
27.07-31.07	68,5	42,9	87,4	0,15	55,2	117,0	0,08
3.08-7.08	67,7	45,4	86,5	0,16	50,0	101,9	0,05
10.08-14.08	69,6	42,2	88,5	0,15	42,8	95,9	0,10
17.08-21.08	63,0	44,8	82,1	0,14	47,2	90,1	0,13
24.08-28.08	68,9	42,8	81,2	0,19	44,1	99,6	0,12
31.08-4.09	63,5	43,0	83,6	0,15	51,4	114,4	0,10
7.09-11.09	62,5	45,8	84,1	0,22	54,4	109,3	0,08
14.09-18.09	59,1	47,4	82,0	0,20	72,8	131,2	0,08
21.09-25.09	61,9	51,0	91,3	0,19	67,5	120,1	0,11
28.09-2.10	52,9	53,6	88,0	0,22	71,3	114,6	0,09
5.10-9.10	53,1	47,6	88,6	0,21	66,7	159,8	0,09
12.10-16.10	55,2	50,4	98,9	0,31	63,5	136,3	0,13
19.10-23.10	52,6	47,0	94,5	0,28	59,9	142,0	0,13
26.10-30.10	53,3	47,8	95,2	0,20	66,4	141,1	0,13
2.11-6.11	55,8	51,2	100,8	0,19	59,7	152,0	0,10
9.11-13.11	50,4	47,9	109,9	0,35	69,4	157,4	0,18
16.11-20.11	46,7	41,9	110,2	0,26	57,6	165,9	0,15
23.11-27.11	47,6	45,8	95,1	0,34	61,2	124,3	0,16

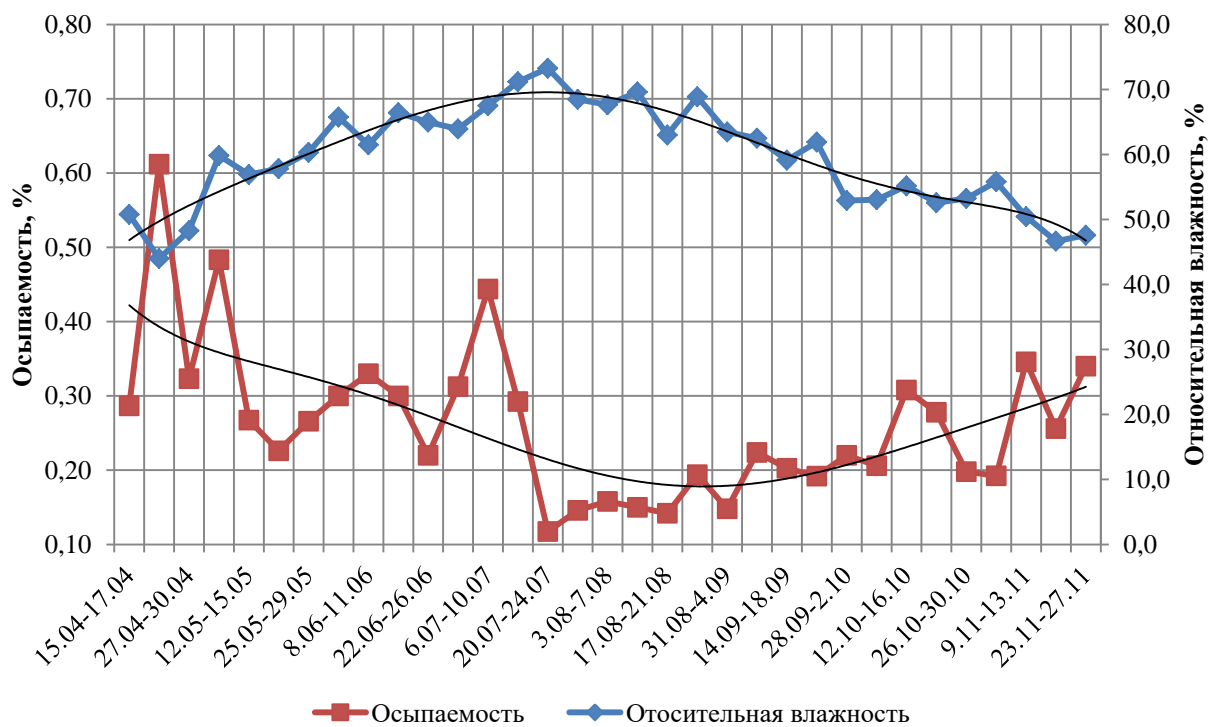


График 2. Влажность воздуха и осыпаемость ХТС-1.

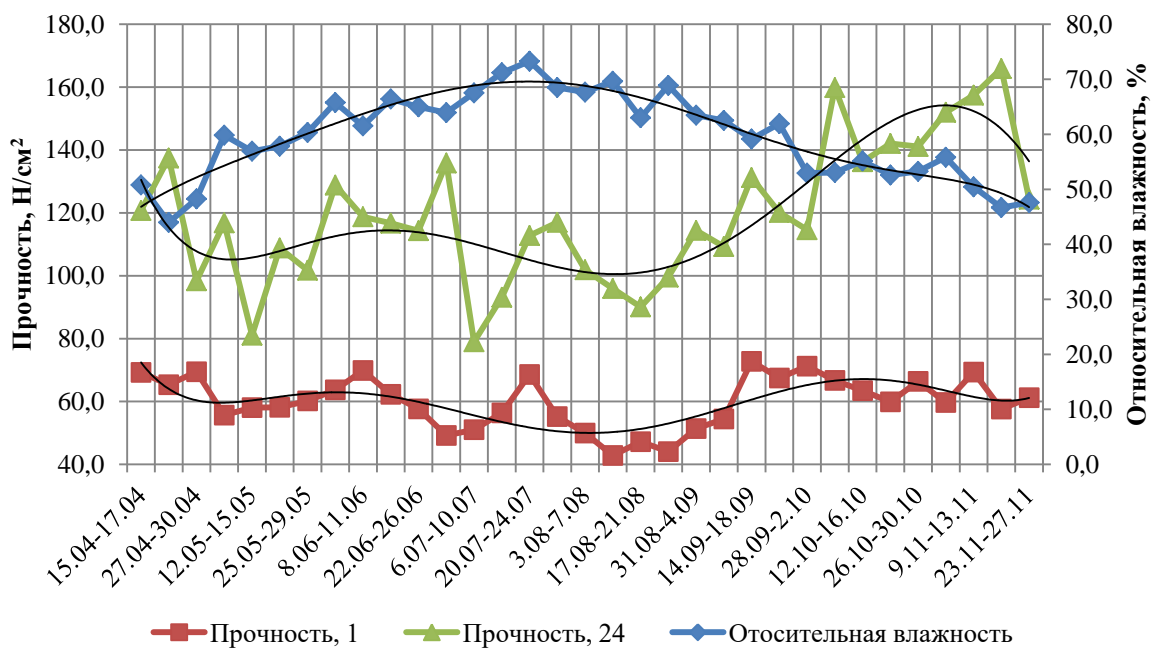


График 3. Влажность воздуха и прочность ХТС-2.

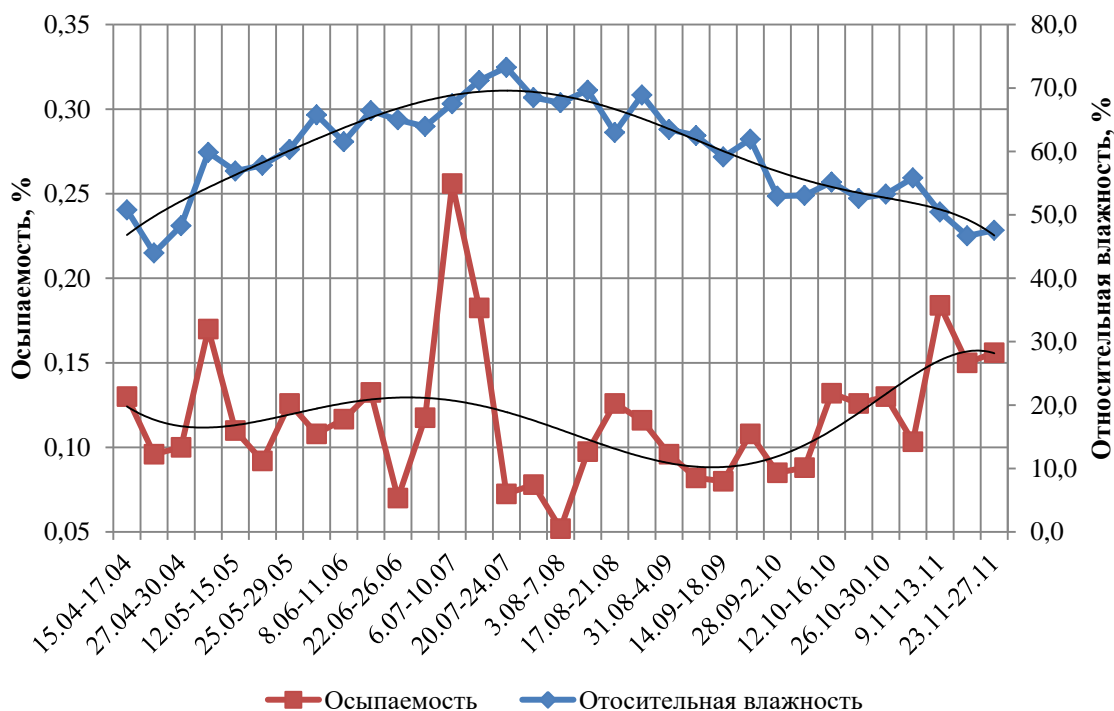


График 4. Влажность воздуха и осыпаемость ХТС-2.

Как видно из таблицы 1 наибольшая влажность наблюдалась с 20.07 по 24.07 Эти даты будут разграничивать два периода «весна-лето» и «лето-осень».

Из графика 1 видно, что рост «суточной» прочности происходит как в период «весна-лето», так и в «лето-осень». В начале периода «лето-осень» прочность стабилизируется, а при снижении уровня влажности (ниже 60%, начиная с 28.09) – прочность вновь увеличивается. Что касается «часовой» прочности, то на протяжении всего периода наблюдения она показывает стабильные результаты, за исключением периода с 28.09 – когда прочность незначительно увеличилась.

На графике 2 представлена осыпаемость смеси ХТС-1. На данном графике прослеживаются закономерности, что при увеличении влажности воздуха – осыпаемость снижается, при снижении – осыпаемость увеличивается. При этом нет возможности чётко сопоставить определённый уровень влажности с уровнем осыпаемости, так как в периоды «весна-лето» и «лето-осень», при одних и тех же значениях влажности воздуха – значения осыпаемости разнятся.

Рассматривая период «весна-лето», графики 3-4, зависимости прочности и осыпаемости от влажности воздуха не просматриваются. Однако, в период «лето-осень» видно, что при снижении влажности воздуха «суточная» прочность смеси ХТС-2 – увеличивается. Так же видно повышение осыпаемости смеси.

Выводы

1. Одним из продуктов процесса отверждения смолы является вода. Скорость испарения воды напрямую влияет на скорость набора прочности смеси. В условиях снижения влажности воздуха – скорость испарения воды с поверхности образцов возрастает. Исходя из полученных данных, можно сделать предположение, что повышение скорости испарения воды с поверхности образцов негативно влияет на прочность образовавшихся смоляных «мостиков» между зёрнами песка, ввиду повышения внутренних напряжений этих самых «мостиков». В свою очередь, снижение влажности воздуха способствует более полному удалению влаги из всего объёма смеси, но происходит это с меньшей скоростью, чем с поверхности образцов, поэтому «суточная» прочность смеси возрастает.

2. Высказанные выше предположения хорошо прослеживаются в период «лето-осень».

3. Критическое давление, выше которого в отливке образуются газовые раковины, зависит от очень многих факторов: состава заливаемого сплава, его начальной температуры, конфигурации и положения отливки в форме, высоты вертикальных каналов литниковой системы, места подвода металла к полости формы, влажности формы и воздуха.

Список литературы

1. Литейное производство: учеб. пособ. / В. Д. Белов [и др.]; под общ. ред. В. Д. Белова. - М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. - 487 с.

2. Коротченко, А. Ю. Развитие научных и технологических основ получения фасонных литых заготовок в песчаных формах без усадочных дефектов и горячих трещин: дис ... д-ра тех. наук: 05. 16. 04 / Андрей Юрьевич Коротченко; Москва, 2014. - 306 с.

3. Бабаскин, Ю. З. Структура и свойства литой стали / Ю. З. Бабаскин. - Киев: Наукова думка, 1980. - 240 с.

4. Прохоров, Н. Н. Пластичность кристаллизующихся металлов / Н. Н. Прохоров // Литейное производство. - 1962. - №4. - С. 27-30

5. Влияние технологии выплавки стали на качество отливок / С. А. Иодковский [и др.] // Литейное производство. - 2010. - № 7. - С. 10 - 14.

6. Куманин, И. Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава / И. Б. Куманин. - М.: Машиностроение, 1976. - 216 с.

РАЗУПРОЧНЯЮЩИЕ ДОБАВКИ К ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫМ СВЯЗУЮЩИМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕГКОВЫБИВАЕМЫХ ЛИТЕЙНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОТЛИВОК

Свинороев Ю.А.¹, Рябичев В.Д.¹, Дядичев В.В.², Менюк С.Г.², Сугоняко А.И.²

¹ФГБОУ ВО «Луганский государственный университет имени Владимира Даля»

²ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского»

Анотация. Полученные результаты позволяют констатировать принципиальную возможность применения предлагаемого технического решения по изготовлению литейных стержней на жидком стекле, модифицированном комплексной разупрочняющей добавкой для производства отливок из стали. Доказана эффективность действия предлагаемой добавки, выполняющей разупрочняющую функцию на стадиях пиков прочности при полиморфных превращениях жидкого стекла, в соответствии с его физической природой; Экспериментально определено, что работа выбивки при использовании предлагаемых добавок снизится в 4-7 раз, что делает жидкостекольную смесь сопоставимой по показателю выбиваемости со смоляными связующими. Показана практическая возможность применения предлагаемой разупрочняющей добавки для жидкостекольных смесей при производстве стальных отливок для железнодорожного машиностроения. Определены основные задачи развития технологии применения разупрочняющей добавки в производстве массивных отливок.

Ключевые слова: жидкое стекло, смоляные связующие, разупрочняющая добавка, отливка, литейная форма, выбиваемость, экологические характеристики.

Введение

Жидкостекольные смеси начали применять в литейных цехах с 50-х годов прошлого столетия. За короткий период времени они получили широкое распространение в СССР и за рубежом, чему способствовала универсальность смесей, т. е. применимость одних и тех же составов для изготовления форм и стержней, использование их при производстве отливок из стали, чугуна и цветных сплавов[1,2].

Универсальность смесей выразилась также в их применимости при единичном, мелкосерийном, серийном и массовом производствах отливок. Вначале жидкостекольные смеси упрочнялись кратковременной тепловой сушкой или за счет продувки СО. Эти смеси имели повышенное содержание жидкого стекла (ЖС), вследствие чего выбиваемость форм и стержней по сравнению с выбиваемостью песчано-глинистых и других смесей резко ухудшилась, что послужило одной из причин вытеснения жидкостекольных смесей смесями с синтетическими смолами. Такая замена при отсутствии комплексных автоматизированных технологических циклов привела к ухудшению санитарно-гигиенических условий труда в литейных цехах и нерациональному использованию материальных ресурсов [3,4].

Главной причиной, сдерживающей применение жидкого стекла в качестве связующего для производства стальных отливок, является неудовлетворительная выбиваемость стержней на его основе [2,5], что приводит к высокому проценту брака (15-27%), а это неприемлемо в современных условиях [1,2,6].

Цель работы состояла в поиске эффективных технологических добавок в жидкое стекло для обеспечения их облегченной выбиваемости в процессе извлечения отливки из формы и/или высвобождения литейного стержня из полости формы.

Ход выполнения работы.

Современное производство отливок основано на использовании широкой номенклатуры разнообразных смоляных связующих [1,2,5].

Обеспечивая технологичность и качество, смоляные связующие существенно увеличивают себестоимость литья с одновременным ухудшением санитарно-гигиенических условий труда на рабочих местах и приводят к резкому осложнению экологической обстановки в районах расположения подобных производств [3,4,7,8].

Перспективные технологические решения производства отливок, без применения смоляных композиций. Известны научные разработки, позволяющие уйти от применения смоляных композиций, за счет использования неорганических связующих материалов [6,9,10]. Такой вариант, в случае его успешной реализации, устраняет факторы негативного влияния на персонал и заметно улучшает экологические показатели производства.

В современных российских условиях данный подход рассматривается, как инструмент комплексного решения производства отливок данной группы, включающий: снижение себестоимости, улучшение условий труда, обеспечение экологической безопасности производства, возможности активного использования отечественных материалов для нужд литейных предприятий. Такой инновационный путь не только решает задачи импортозамещения, но и создает новые рабочие места за счет необходимости развития производства отечественных связующих материалов: жидкого стекла и разупрочняющих добавок. Это может быть достигнуто за счет вовлечения в технологический процесс производства отливок отечественных связующих материалов, незаслуженно вытесненных с литейного рынка связующих [10].

Подходы к решению проблемы. Динамика изменения прочностных характеристик жидкостекольных связующих композиций характеризуется наличием двух максимумов прочности в процессе прогрева смеси при заливке литейной формы расплавом стали, при температурах 300 и 8000С, что обуславливает затрудненную выбиваемость литейных стержней.

Предлагаемое технологическое решение основано на совмещении процессов деструкции компонентов модификатора с процессами, формирующими максимальную прочность жидкого стекла при его полиморфном превращении при прогреве смеси.

Учитывая масштабность применения связующих материалов в литейном производстве и специфику полиморфизма жидкостекольных материалов в процессе нагрева, было предложено применить в качестве агентов – модификаторов разупрочнения комбинацию материалов, включающую блок компонентов, работающий на разупрочнение в диапазоне низких температур (200-300 0С), и блок компонентов, работающий в диапазоне высоких температур (700-800 0С).

Предлагаемое технологическое решение основано на совмещении процессов деструкции компонентов модификатора с процессами, формирующими максимальную прочность жидкого стекла при его полиморфном превращении при прогреве смеси.

Практика применения. Исследование возможностей практического применения предлагаемого технического решения по разупрочнению жидкостекольного связующего, проводилось на примере изготовления литейных стержней в технологическом процессе при производстве отливки «Упор передний УП-1» массой 104,5 кг. Сравнение проводилось с базовой технологией производства литейных стержней по РЕЗОЛ-СО₂ процессу, применяющемуся на предприятии.

Состав предлагаемой/экспериментальной стержневой смеси для проведения опытно-промышленных испытаний представлен в таблице 1.

В качестве исходных материалов для приготовления экспериментальной смеси использовались: наполнитель – кварцевый песок марки 1К02Б Верхнеднепровского карьера, жидкое стекло (ЖС) с силикатным модулем 2,6, технологические добавки (асбестовая крошка, сода), а также предлагаемая разупрочняющая добавка.

Физико-механические показатели исследуемых смесей представлены в таблице 2.

Таблица 1. Составы стержневых смесей для проведения опытно-промышленных испытаний и условия отверждения.

Состав компонентов	Предлагаемая/экспериментальная смесь, % (по массе)	Заводской состав смеси, % (по массе) РЕЗОЛ-СО2 процесс.
Кварцевый песок марки 1К02Б (наполнитель)	100	100
Жидкое стекло (ГОСТ 13978-81, с силикатным модулем М-2,6)	5,0	-
Сода	1,1	-
Крошка асбеста	2,4	-
Разупрочняющая добавка	2,1	-
Карбофен® 7170, ошелаченная фенолоформальдегидная смола	-	3,0
Условие отверждения	продувка СО ₂	продувка СО ₂

Таблица 2. Физико-механические показатели исследуемых смесей.

Свойства	Предлагаемая смесь, % (по массе)	Заводской состав смеси, % (по массе)
«Сырая» прочность на сжатие, кг/см ²	0,33	0,26
Влажность, %	3,1	3,0
Газопроницаемость, ед.	318	343
«Сухая» прочность на разрыв высушенных образцов, МПа	2,98	3,34
Выбиваемость (визуально, после извлечения отливки из формы)	Отработанная смесь (после заливки, охлаждения и выбивки) литейного стержня высыпалась при незначительном постукивании по корпусу отливки, выбивка не представляла затруднений	Отработанная смесь (после заливки, охлаждения и выбивки) литейного стержня высыпалась из полости отливки

Все технологические операции: приготовление смеси, формовка, протяжка, отверждение стержня, сборка литейной формы, заливка стали, охлаждение и извлечение отливки, выполнялось согласно технологическому регламенту предприятия.

Отработанная экспериментальная смесь литейного стержня высыпалась при незначительном постукивании по корпусу отливки, выбивка не представляла затруднений. Полученная отливка «Упор передний УП-1» имела чистую поверхность без пригара и поверхностных дефектов.

Выводы

Полученные результаты позволяют констатировать принципиальную возможность применения предлагаемого технического решения по изготовлению литейных стержней на жидком стекле, модифицированном комплексной разупрочняющей добавкой для производства отливок из стали.

Доказана эффективность действия предлагаемой добавки, выполняющей разупрочняющую функцию на стадиях пиков прочности при полиморфных превращениях жидкого стекла, в соответствии с его физической природой;

Экспериментально определено, что работа выбивки при использовании предлагаемых добавок снизится в 4-7 раз, что делает жидкостекольную смесь сопоставимой по показателю выбиваемости со смоляными связующими.

Показана практическая возможность применения предлагаемой разупрочняющей добавки для жидкостекольных смесей при производстве стальных отливок для железнодорожного машиностроения.

Определены основные задачи развития технологии применения разупрочняющей добавки в производстве массивных отливок.

Список литературы

1. 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.
2. Литейное производство: учеб. / В.Д. Белов [и др.]; под общ. ред. В.Д. Белова. – 3-е изд., перераб. И доп. – М.: изд. Дом МИСиС, 2015. – 487с.
3. 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.
4. Лазаренков М.А. Исследование воздушной среды рабочих зон литейных цехов при современных технологиях изготовления стержней и форм./А.М. Лазаренков, М.А. Садоха/ Литейное производство и металлургия. Минск –№3, 2022г., с 122 – 126.
5. Мельников А.П., Кукуй Д.М. Современные тенденции развития технологии в литейном производстве// Литье и металлургия - №3 (47). 2008. С. 65-80
6. Фалах Мустафа аль Сарайрех Разупрочнители смесей на жидкостекольной основе/ Фалах Мустафа аль Сарайрех, Бэр Р., Свинороев Ю.А., Гутько Ю. И.// Труды IX Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», НИТУ «МИСиС», 13-17 ноября 2017г., под редакцией проф. В.Д. Белова и проф. А.И. Батышева. – М.: Лаборатория рекламы и печати, 2017, с. 303-306.
7. The Directive of the European Parliament and Council of the 24-th November 2010 concerning industrial emissions (2010).
8. Митрохина А.С. , Макарова А.Е. Вредные факторы литейного производства/ Современные наукоемкие технологии №5, 2014. С. 103
9. Свинороев Ю.А. О потенциале применения лигносульфонатов в качестве связующих для технологических процессов литья./ Ю.А. Свинороев, Р. Бэр, Ю.И. Гутько // Литейное производство, - 2016.- №12. С.23 — 26.
10. Дибров, И. А. Состояние и перспективы развития литейного производства России = State and prospects development of foundry production in Russia / И. А. Дибров // Литейное производство и металлургия 2021. Беларусь [Электронный ресурс] : 29-я Международная научно-техническая конференция и информационная выставка : труды участников конференции / Белорусский национальный технический университет ; под общ. ред. Е. И. Маруковича ; ред.: С. В. Машканова [и др.]. – Минск : БНТУ, 2021. – С. 6-11.

АЛГОРИТМ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ СЛОЖНОРЕЛЬЕФНЫХ ОТЛИВОК

Беруля Е.А.¹, Свинороев Ю.А.¹, Рябичев В.Д.¹, Дядичев В.В.², Меньюк С.Г.²,
Новикова М.С.²

¹ФГБОУ ВО «Луганский государственный университет имени Владимира Даля»

²ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского»

Анотация. В работе формализован алгоритм технологии создания художественных сложнорельефных отливок. Приведенный алгоритм позволяет скульптору-литейщику получать качественные художественные отливки. Определены параметры проведения каждой технологической операции на этапах получения художественного изделия. Представленный алгоритм может быть дополнен и расширен, в зависимости от решаемых задач.

Ключевые слова: художественные отливки, сложнорельефные отливки, литье по выплавляемым моделям, модель, оболочковая форма, воск, алгоритм технологии, скульптура.

Введение

Практика работы скульптора-литейщика включает ряд общих определяющих этапов позволяющих получать качественные сложнорельефные отливки [1].

Пространственное мышление. Скульптор должен «видеть» будущую отливку со всех сторон, включая обратные ракурсы и труднодоступные детали, которые невозможно скорректировать после передачи модели в производство.

Знание технологических ограничений. Например, элементы тоньше 3–4 мм могут не пролиться при отливке, а глубокие подрезы затруднят извлечение модели из разделочной формы. Также важно учитывать усадку материала (например, усадка бронзы составляет 1,5–2%) при проработке мелких деталей [2].

Взаимодействие с другими специалистами. Успешная реализация проекта требует слаженной работы с технологами литейной мастерской. Умение чётко объяснять художественный замысел, воспринимать технические рекомендации и находить компромисс между формой и технологичностью определяет успех проекта.

Критическое мышление. Помогает объективно оценивать работу на каждом этапе — от эскиза до готовой отливки. Возможность вовремя заметить ошибку и внести корректировку до передачи модели в производство экономит ресурсы и сохраняет качество конечного результата.

Цель работы состояла в обобщении опыта работы скульптора-литейщика, для выработки общеметодологических алгоритмов подготовки художественного изделия.

Ход выполнения работы

Процесс создания художественного литого изделия начинается с замысла, который последовательно материализуется через моделирование, изготовление форм и литьё. Эта отчётная работа отражает ключевые этапы превращения абстрактного образа в трёхмерный объект, где каждый шаг — от глины или пластилина до расплавленного металла — требует точности и чутья одновременно.

Процесс моделирования из мягких материалов, таких как глина или пластилин, служит исходной фазой. Здесь я формирую базовую трёхмерную структуру, определяя пропорции, объём и динамику будущей скульптуры. Эта стадия позволяет корректировки без потери материала, закладывая основу для последующего создания гипсовой формы и литья в металл (см. рис. 1).



Рисунок 1. Процесс создания модели.

После завершения мягкой модели осуществляется переход к изготовлению опалубки. Используется пластилин, чтобы повторить контуры и защитить рельеф от деформации. Затем наносится первый слой двухкомпонентный силикон. Этот силикон демонстрирует выдающуюся текучесть при низкой вязкости, обеспечивая тем самым высокое качество литейной формы. Кроме того, данный силикон характеризуется повышенной термической устойчивостью. Это свойство обеспечивает возможность отливки восковых моделей без деформации при высоких температурах.

После изготовления силиконовой модели приступаем к возведению кожуха — это своего рода каркас, который удержит силикон.

Затем на поверхность наносится гипс также нельзя забывать про внутренний каркас, обеспечивающий механическую жёсткость конструкции. Этот каркас предотвращает деформацию силикона в процессе последующей литейной операции и гарантирует стабильность геометрии (см. рис.2).

Эта технология обеспечивает изготовление высокоточной силиконовой формы, при которой исходная пластилиновая модель сохраняет свою целостность и геометрию на протяжении всего цикла.

Процесс начинается с изготовления восковой модели методом контролируемого наплавления. Воск, нагретый до температуры плавления, заливается в силиконовую форму при постоянном контроле температурного режима — примерно шестьдесят пять градусов. Слои накладываются постепенно, каждый с толщиной около одного миллиметра. Толщина итоговой стенки должна составлять от трёх до пяти миллиметров — это оптимально для литья.



Рисунок 2. Изготовление литейной модели.

Использование метода контролируемого наплавления позволяет добиться гомогенного распределения воскового покрытия на силиконовой форме, исключая образование микропустот и локальных перепадов плотности. Это обеспечивает стабильную усадку материала при последующей термообработке и минимизирует вероятность дефектов в конечной металлической отливке [3,4,5].

Технический воск демонстрирует выраженную склонность к усадке и газовыделению, что провоцирует образование микропористости и раковин в литейной модели. Медицинский воск, благодаря очищенной фракции и контролируемому температурному окну, не даёт таких дефектов — структура получается монолитной, без деформаций.

После формирования восковой модели, её помещают в металлическую опалубку с перфорацией. Данные отверстия обеспечивают диффузию пара при вытопке, предотвращая локальные перегревы и гидростатическое давление. Кроме того, перфорация поддерживает градиент температуры, равномерно прогревая форму и исключая термические разрывы.

После вытопки формы подвергаются термообработке в муфельной печи. Температурный профиль: от 150 градусов четыре часа, затем нагрев до 370 градусов за 2 часа после выдержка 2 часа, затем последующий нагрев до 730 за 4 часа, затем выдержка 4-5 часов. Общее время — пятнадцать часов. Гипс дегидратируется, кристаллическая решётка стабилизируется, прочность растёт. Стандартный цикл прокаливания опоки показан на рисунке 3.

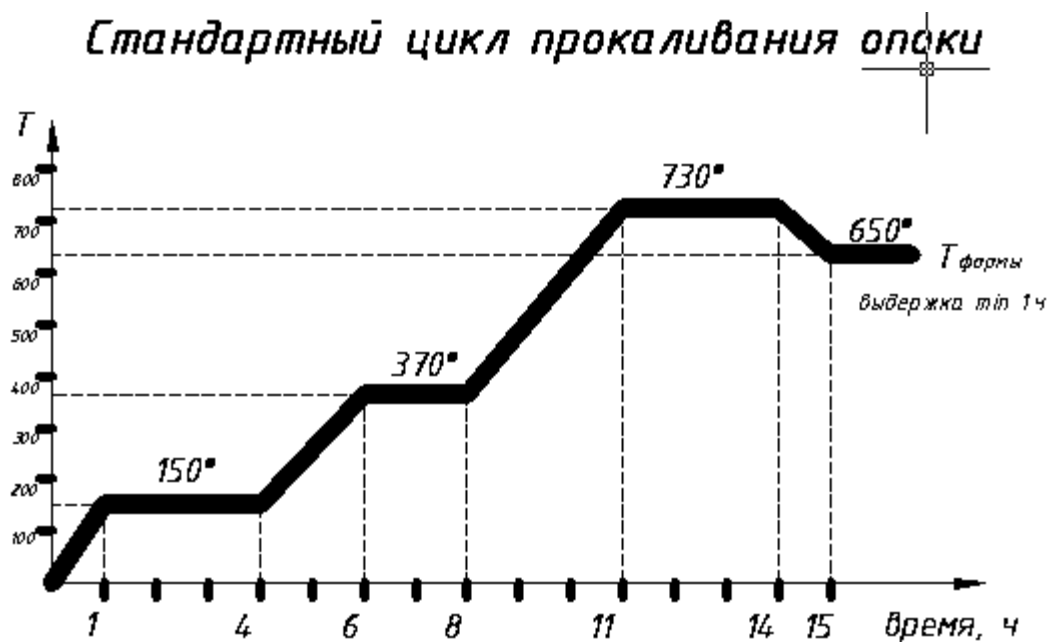


Рисунок 3. Стандартный цикл прокаливания опоки.

После завершения высокотемпературной выдержки печь переводится в режим контролируемого спада до трёхсот градусов. Охлаждение происходит ступенчато, чтобы избежать термического шока и сохранить монолитность огнеупорной формы. Пока формы подвергаются контролируемому охлаждению в муфельной печи, подготавливается металл в графитовый тигель.

Тигель устанавливается в плавильную печь, где температура доводится до 1050°C за 3 часа 20 минут с последующей выдержкой температуры (см. рис 4.).



Рисунок 4. Установка тигеля в печь.

После извлечения формы из муфельной печи при трёхстах градусах она фиксируется в опоке, заполненной песком. Затем осуществляется гравитационная заливка расплавленной латуни при температуре 1000 градусов, с контролем скорости потока — один миллилитр в секунду.

Через два часа после заливки, когда температура формы упала ниже двухсот пятидесяти градусов, начинается этап извлечения. Опока снимается, песок — просеивается и убирается. Затем кожух подвергается контролируемому разрушению: Гипс дробится на фракции, не повреждая литейную модель. Латунь, уже в твёрдой фазе, обладает прочностью триста мегапаскаль.

После удаления литниковой системы, полученной путём механической резки, модель помещается в пескоструйную камеру. Под давлением восемь бар абразивный поток корунда или карбида кремния снимает микрослой гипса и окисной плёнки. Поверхность становится матовой, шероховатость Ra ноль двадцать микрон, скульптура подвергается механической доработке. Производится зачистка швов и заусенцев абразивными инструментами. Затем — чеканка по рельефу для усиления объема, шлифовка по контуру для гладкости. Финальный этап — химическое тонирование: нанесение патины (см. рис.5).



Рисунок 5. Готовая художественная отливка.

Выводы

В работе формализован алгоритм технологии создания художественных сложнорельефных отливок.

Приведенный алгоритм позволяет скульптору-литейщику получать качественные художественные отливки.

Определены параметры проведения каждой технологической операции на этапах получения художественного изделия.

Приведенный алгоритм может быть дополнен и расширен, в зависимости от решаемых задач.

Список литературы

1. Литейное производство: учеб. / В.Д. Белов [и др.]; под общ. ред. В.Д. Белова. – 3-е изд., перераб. И доп. – М.: изд. Дом МИСиС, 2015. – 487с.
2. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия : справочник / [Болдин А. Н. , Давыдов Н. И. , Жуковский С. С. и др.] – М.: Машиностроение, 2006. - 507 с.
3. 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.
4. Овчинникова А. О. Эффективность использования связующих для литья по выплавляемым моделям / А. О. Овчинникова, Е. Д. Потапова, И. Е. Фурман, С. П. Казанцев // Литейное производство. – 2020 – № 10 – С. 11–16
5. Овчинникова А. О. Изготовление литейных форм для получения Художественных отливок по выплавляемым моделям /А. О. Овчинникова, Е. Л. Фурман // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Тезисы докладов 82-й Международной научно-технической конференции : Матер. конф. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический Университет им. Г.И. Носова, 2024 – С. 170.

Секция 10

Обработка материалов давлением

УДК 621.771.28:539.374

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ МНОГОПРОХОДНОЙ ОБКАТКЕ КАПИЛЛЯРНЫХ ТРУБ

Паршин С.В., Хлебников П.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Екатеринбург, Россия
E-mail: s.v.parshin@urfu.ru

Аннотация. В работе с использованием метода конечных элементов в программном комплексе DEFORM-3D исследован процесс многопроходной обкатки капиллярных труб диаметром 1 мм из стали 12X18H10T после длиннооправочного волочения. Моделировалось последовательное обжатие в 12 кассетах с угловой разориентацией 30°. Изучено влияние степени обжатия (0,4; 0,739 и 1,136%) на изменение геометрических параметров (наружный и внутренний диаметр, толщина стенки), образование зазора между трубой и оправкой, возникновение овализации и гранености. Установлено, что режим с обжатием 1,136%, предельный при статическом сжатии, в многопроходной схеме приводит к превышению допуска по внутреннему диаметру и выраженной гранености. Оптимальным признан режим 0,739% (перемещение ролика 0,015 мм), обеспечивающий соответствие параметров ГОСТ 14162-79, достаточный зазор для извлечения оправки и минимальную граненость. Получены усилия обкатки (до 180 Н для оптимального режима). Результаты позволяют научно обосновать настройку промышленных обкатных машин.

Ключевые слова: капиллярные трубы, обкатка, длиннооправочное волочение, метод конечных элементов, DEFORM-3D, формоизменение, граненость, ГОСТ 14162-79.

Введение

Капиллярные трубы с наружным диаметром до 5 мм широко применяются в различных отраслях промышленности. К ним предъявляются жесткие требования по точности размеров и качеству поверхности согласно ГОСТ 14162-79 [1]. После длиннооправочного волочения труба плотно охватывает оправку из-за остаточных напряжений, что требует операции обкатки для создания радиального зазора и извлечения оправки [2–4]. В промышленности используют многоклетьевые машины с 12 кассетами, развернутыми на 30° относительно друг друга, однако выбор параметров производится эмпирически [5].

Цель работы — с помощью конечно-элементного моделирования изучить влияние многопроходной обкатки с угловой разориентацией на формоизменение и дефектообразование капиллярных труб, определить оптимальный режим обжатия.

Методика исследования

Моделирование проведено в DEFORM-3D. Объект — труба из стали 12X18H10T ($D = 1$ мм, $s = 0,3$ мм) с оправкой диаметром 0,4 мм. Ролики диаметром 15 мм, расстояние до оси трубы 10 мм. Ролики и оправка — жесткие тела, труба — упруго-пластическая. Сетка — до 150000 тетраэдральных элементов. Процесс: последовательное прохождение через 12 кассет с поворотом на 30°. Скорость движения 0,5 мм/с, ролики вращаются от трения. Исследованы три режима обжатия: 0,010 мм ($\Delta = 0,4$ %), 0,015 мм ($\Delta = 0,739$ %), 0,020 мм ($\Delta = 1,136$ %).

Результаты и обсуждение

После 12 проходов измерены геометрические параметры (табл. 1).

Таблица 1. Геометрические параметры трубы после обкатки.

Режим, Δ %	D, мм	d, мм	s, мм
0,4	0,982	0,409	0,292
0,739	0,974	0,439	0,287
1,136	0,965	0,459	0,282

Установлено, что при $\Delta = 0,4$ % все параметры в пределах ГОСТ 14162-79 ($\pm 0,04$ мм по D, $\pm 0,05$ мм по d, $\pm 0,04$ мм по s), граненость минимальна, зазор достаточен. При $\Delta = 0,739$ % параметры также в допусках (d = 0,439 мм близко к верхней границе 0,45 мм), незначительная граненость, надежный зазор. При $\Delta = 1,136$ % d = 0,459 мм превышает допуск, наблюдается выраженная овализация и граненость — режим непригоден.

Усилия обкатки на первом проходе: 120 Н (0,4 %), 180 Н (0,739 %), 210 Н (1,136%). Рост обусловлен деформационным упрочнением. Многопроходная схема с разворотом клеток позволяет достичь равномерного зазора при меньших степенях обжатия по сравнению со статическим сжатием, где предельным был 1,136 % [6]. Накопление деформации усиливает формоизменение, требуя снижения предельного обжатия.

Заключение

Разработана модель многопроходной обкатки в 12 клетях с разворотом 30° . Оптимальный режим — $\Delta = 0,739$ % (ход 0,015 мм): D = 0,974 мм, d = 0,439 мм, s = 0,287 мм — соответствует ГОСТ 14162-79, обеспечивает зазор и минимальную граненость, усилия при этом около 180 Н. Результаты полезны для настройки промышленного оборудования и могут быть распространены на другие типоразмеры труб.

Список литературы

1. ГОСТ 14162-79. Трубки стальные малых размеров (капиллярные). Технические условия. М.: Издательство стандартов, 2004. 12 с.
2. Скоробогатская Л.Н. Производство прецизионных труб волочением: Обзорная информация. М.: Черметинформация, 1986. Вып. 2. 28 с.
3. Розов Н.В. Холодное волочение стальных труб. М.–Л.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1950. 214 с.
4. Осадчий В.Я. и др. Технология и оборудование трубного производства: учеб. пособие. М.: Интермет Инжиниринг, 2007. 560 с.
5. Процессы и машины для изготовления профильных труб: научно- практическое издание / С. В. Паршин. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2012. 359 с.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ФОРМУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ЭКСТРУДЕРА

Зиневич. С.А.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель к.э.н., Менюк С.Г.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
доцент кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В статье обсуждается проектирование формующего устройства — экструзионной головки одношнекового экструдера для переработки термопластичных полимеров. Приведен анализ требований к формующим инструментам, описаны основные типы экструзионных головок и принципы их гидравлического расчета. Проведено аналитическое обоснование геометрии формующего канала. Результаты подтверждены компьютерным моделированием течения вязкой неньютоновской жидкости. Полученные данные показывают равномерное распределение скоростей расплава на выходе из фильеры, что обеспечивает высокое качество продукции.

Ключевые слова: экструдер, формующая головка, экструзионная фильера, реология расплава, гидравлический расчет, проектирование конструкции.

Введение

Экструзия — один из самых распространённых способов непрерывного формования изделий из термопластичных полимеров. Производительность и качество изделий во многом зависят от конструкции формующего устройства — экструзионной головки. Туда поступает расплавленный полимер и принимает нужную форму: трубы, профили, плёнки, оболочки кабелей и прочее.

Проблема в том, что даже при широком использовании экструзионных технологий рациональное проектирование формующих устройств остаётся актуальным. Если геометрия проточного канала не оптимальна, появляются застойные зоны, полимер деформируется, скорость расплава распределяется неравномерно, что приводит к браку. Особенно это важно при работе с термочувствительными полимерами, например, ПВХ, полиамидом, и при нанесении кабельной оболочки [1-7].

Ранее теоретические основы проектирования изложены в работах Торнера, Мейсснера, Микаэли. Зарубежные исследователи Tadmor и Gogos предложили общую теорию экструзии, которая до сих пор используется при расчетах. В последние 20 лет всё чаще применяют вычислительную гидродинамику (CFD) для оптимизации конструкции на стадии проектирования. Однако большинство публикаций либо дают общие рекомендации, либо разбирают частные случаи. Недостаточно системного подхода, учитывающего реологию конкретного материала, требования к изделию и технологические ограничения.

Цель работы — разработать конструкцию формующего устройства экструдера для нанесения полиэтиленовой оболочки на кабель, провести аналитическое обоснование геометрии и проверить результаты с помощью компьютерного моделирования. Для этого необходимо решить следующие задачи: проанализировать требования к формующим устройствам, обосновать выбор типа головки, выполнить гидравлический расчёт формующего канала, проверить результаты моделированием.

Материалы и методы

Формующая головка — сменный инструмент, который крепится к выходу цилиндра экструдера. Она направляет гомогенизированный расплав от шнека к формующему каналу, придавая нужное сечение.

Основные требования к конструкции:

- плавное преобразование потока от круглого входа к нужному профилю без застойных зон;
- отсутствие зон застоя, где полимер может разрушаться;
- создание противодавления для качественного смешения в шнеке;
- жёсткость, чтобы сечение канала не менялось при давлении до 35 МПа и выше;
- возможность быстрой замены и очистки при смене сырья или изделия [8-11].

По типу изделий головки делят на: плоскощелевые (для листов и плёнок), трубные (для труб), профильные (для профилей), угловые (для кабельной изоляции) и многоканальные (для прутков и нитей). По давлению — низкого (до 4 МПа), среднего (4–10 МПа) и высокого (>10 МПа). Для полиэтилена в кабельной промышленности характерны давления 8–25 МПа.

Очень важна форма подводящего канала. Обычно используется спиральный распределитель, который равномерно распределяет расплав по периметру кольцевого зазора. Для профильных изделий применяют матрицы с разным сопротивлением каналов, чтобы компенсировать разницу скоростей по зонам с разной толщиной.

Обсуждение и результаты

Выбрана угловая головка с поворотом потока на 90° для нанесения полиэтиленовой оболочки на кабель с жилой диаметром 8 мм. Толщина оболочки — 1,5 мм, от этого зависят внутренний и наружный диаметры формующего зазора — 11 и 14 мм соответственно. Материал — полиэтилен ПЭНД 277-73. Угловая схема выбрана, чтобы жила поступала горизонтально и не меняла направление, а расплав шёл перпендикулярно от экструдера, поворачиваясь внутри головки вокруг дорна. Такой подход часто используют в кабельном производстве.

Поток расплава внутри головки проходит через:

- цилиндрический входной канал (20 мм диаметр, длина 40 мм);
- коническое сужение с углом 25°, разворачивающее и сжимающее поток;
- кольцевой распределительный канал вокруг дорна;
- формующий призматический участок длиной 20 мм и зазором 1,5 мм.

Параметры выбираются с учётом реологии расплава при температуре 180–200 °С, требования к равномерности толщины оболочки ±0,1 мм и мощности линии 30 кг/ч. Расчёты основаны на реологических уравнениях для неньютоновских полимерных расплавов. Вязкость зависит от скорости сдвига по степенному закону:

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1},$$

где η — вязкость,

K — коэффициент консистенции,

$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига,

n — индекс течения (меньше 1 для псевдопластичных полимеров).

Используются короткий и длинный капилляры в соответствии с рисунком 1, производятся экспериментальные исследования: определяются перепады давления при различной производительности.

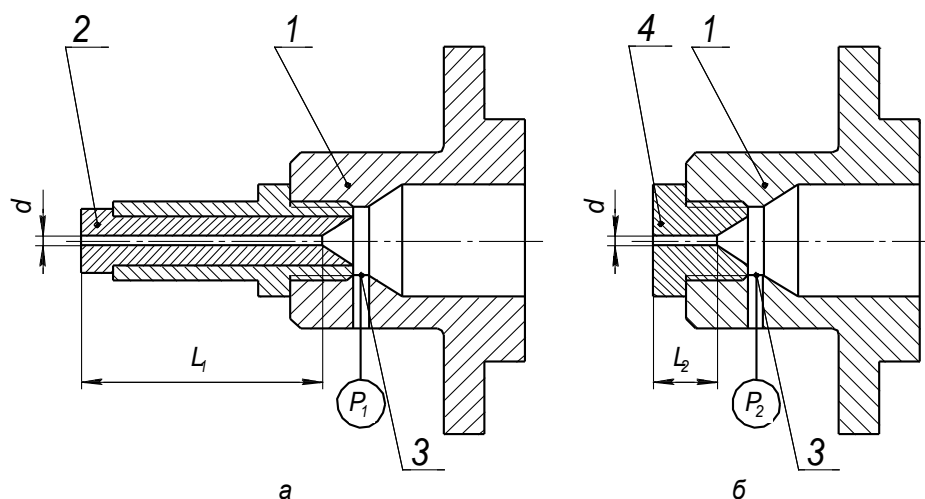


Рисунок 1. Матрицы с длинным (а) и коротким капиллярами (б)
 1 – матрица; 2 – фильера с длинным капилляром; 3 – датчик давления; 4 – фильера коротким с капилляром

Для ПЭНД при 190 °С параметры $K = 6800 \text{ Па}\cdot\text{с}^n$, $n = 0,47$, полученные из вискозиметрии. Перепад давления в простых каналах рассчитываем с учётом этих параметров по формуле с гидравлическим сопротивлением канала и объёмным расходом. Объёмный расход при 30 кг/ч и плотности 750 кг/м³ получается примерно $1,11 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$. Для кольцевого формующего зазора с шириной 1,5 мм, длиной 20 мм и средним радиусом 6,25 мм получен перепад давления около 3,6 МПа, что подходит для среднего давления и согласуется с работой экструдера ЧП-45×25. Средняя скорость истечения расплава из зазора — около 0,188 м/с. При скорости подачи жилы 0,20 м/с степень вытяжки — 1,06, что положительно влияет на стабильность размеров оболочки.

По результатам анализа и расчёта создана угловая головка со следующими элементами:

1. Корпус — литой из стали 40Х, содержит подводящий и распределительный каналы, крепится к фланцу экструдера шпильками М16.
2. Дорн — центральный стержень для прохождения кабеля, закреплён на массивной опоре, центрируется точно. Поверхность отполирована для снижения трения.
3. Мундштук (матрица) — сменная деталь из стали 9ХС с азотированной поверхностью, формирует наружный профиль зазора, крепится гайкой для быстрой замены.
4. Регулировочный фланец — обеспечивает соосность дорна и мундштука, имеет четыре центрирующих болта для регулировки.
5. Система обогрева — кольцевые ленточные нагреватели мощностью 1,2 кВт для поддержания температуры 180–200 °С.

Подводящий канал с коническим сужением плавно переводит поток из цилиндра в кольцо. В зоне обтекания дорна есть два симметричных обводных паза с минимальной площадью сечения и перегородками, оптимизированными для снижения сопротивления и очистки при потоке.

Длина формующего участка составляет 20 мм, что примерно в 13 раз больше зазора, чтобы снять память формы и получить стабильный профиль. Это соответствует рекомендациям для ПЭНД.

Проверка проведена с помощью CFD в ANSYS Polyflow, программа позволяет моделировать вязкоупругие полимерные потоки. Создана 3D-модель проточного канала с сеткой из более миллиона элементов, сфокусированной на стенках и обводных стойках. В качестве модели вязкости использована модель Кэрро-Яссуда, точнее отражающая поведение ПЭНД при разных скоростях сдвига, особенно при низких скоростях. Модель откалибрована по экспериментальным данным. Граничные условия: объёмный расход равен

$1,11 \cdot 10^{-5}$ м³/с, на стенках условие прилипания, температура стенок 190 °С, температура на входе 185 °С.

Результаты: скорость расплава на выходе распределена равномерно, отклонение не превышает $\pm 4,8$ %, что соответствует требованиям по толщине оболочки. В зоне стоек скорость немного снижается — до 12 % от среднего, но быстро восстанавливается за 5 мм, раньше начала формующего участка. Застойных зон с пребыванием расплава более 10 минут, критичных для разрушения ПЭНД при 190 °С, не найдено. Максимальное давление на входе — 3,83 МПа, немного выше аналитического на 6,4 %, что объяснимо трёхмерными эффектами при повороте потока и считается допустимым. Температурное поле однородно, перепад не превышает 4 °С, что говорит об отсутствии локального перегрева.

Выводы

В работе успешно решена задача проектирования формующего устройства для нанесения полиэтиленовой оболочки на кабели. Разработанная угловая головка обеспечивает равномерное распределение расплава, исключает застойные зоны, обладает нужной жёсткостью и удобством в эксплуатации. Из аналитических расчетов и моделирования получены следующие выводы:

1. Создана конструкция угловой головки для нанесения ПЭНД-оболочки на кабель с жилой до 8 мм и производительностью 30 кг/ч. Определены основные параметры: длина формующего канала — 20 мм, зазор — 1,5 мм, угол конической части — 25°.

2. Давление в формующем канале составляет около 3,6 МПа при расчёте и 3,83 МПа по CFD, соответствует средней рабочей нагрузке экструдера.

3. Моделирование подтвердило равномерное распределение скоростей на выходе, что гарантирует допуск по толщине оболочки $\pm 0,1$ мм.

4. Отсутствие застойных зон и равномерное распределение температуры указывают на надёжность конструкции для термочувствительных полимеров.

5. Степень вытяжки около 1,06 обеспечивает стабильность размеров и минимальную ориентацию материала.

Список литературы

1. Торнер, Р. В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчёта) / Р. В. Торнер. — М. : Химия, 2002. — 456 с.
2. Микаэли, В. Экструзионные фильеры для переработки пластмасс и резины: конструкции и инженерные расчёты / В. Микаэли. — 3-е изд. — Мюнхен : Хансер, 2003. — 384 с.
3. Микаэли, В. Экструзионные головки для пластмасс и резины. Конструкции и технические расчёты / В. Микаэли ; пер. с англ. 3-го изд. — СПб. : Профессия, 2007. — 472 с.
4. Мейсснер, Б. Основы конструирования экструзионных головок / Б. Мейсснер, Г. Лангер. — М. : Химия, 2001. — 210 с.
5. Тадмор, З. Принципы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Г. Гогос. — 2-е изд. — Хобокен : Уайли-Интерсайенс, 2006. — 936 с.
6. Руководство пользователя ANSYS Polyflow. — Кэнонсберг : АНСИС, 2019. — 620 с.
7. Лучани, А. Коэффициент межфазного натяжения из ретракции эллипсоидальных капель / А. Лучани, М. Ф. Шампань, Л. А. Утрачки // Журнал науки о полимерах. Часть Б: Физика полимеров. — 2003. — Т. 41. — С. 1535–1552.
8. Гуль, В. Е. Основы переработки пластмасс / В. Е. Гуль, М. С. Акутин. — М. : Химия, 2001. — 400 с.
9. Рауэндал, К. Экструзия полимеров / К. Рауэндал. — 5-е изд. — Мюнхен : Хансер, 2014. — 950 с.
10. Зотов, Ю. Л. Технология производства кабельных изделий / Ю. Л. Зотов. — М. : Высшая школа, 2005. — 315 с.
11. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. — 3-е изд., перераб. — М. : КолосС, 2007. — 367 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДВУХШНЕКОВОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ

Пасюта А.В.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»
Студент физико-технического института,
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель к.э.н. Менюк С.Г.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
доцент кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В статье рассмотрены технологические аспекты переработки вторичных полимерных материалов методом двухшнекового экструзионного выдавливания. Проанализированы конструктивные особенности двухшнековых экструдеров, режимы обработки и параметры, влияющие на качество готовых изделий. Выявлены основные преимущества двухшнекового выдавливания по сравнению с одношнековым при работе с неоднородным вторичным сырьём. Рассмотрены методы подготовки вторичного полимерного сырья, а также перспективы применения интеллектуальных систем управления технологическим процессом для повышения качества продукции.

Ключевые слова: вторичные полимеры, двухшнековый экструдер, экструзионное выдавливание, переработка полимеров, качество изделий, технологические параметры.

Введение

Проблема переработки полимерных отходов приобретает всё большее значение в контексте устойчивого промышленного производства и экологической безопасности. Ежегодно в России образуются миллионы тонн полимерных отходов, значительная часть которых потенциально пригодна для повторной переработки и получения полноценных изделий.

Одним из наиболее эффективных методов переработки вторичного полимерного сырья является экструзионное выдавливание, и в особенности — двухшнековая экструзия. Данный метод обеспечивает эффективное смешение, гомогенизацию и дегазацию расплава, что критически важно при работе с неоднородным вторичным сырьём, содержащим примеси и включения различного происхождения.

Двухшнековые экструдеры благодаря принудительному конвейерному транспортированию расплава и интенсивному перемешиванию позволяют достичь стабильных технологических параметров даже при значительной вариативности исходного сырья. Это открывает возможности для получения изделий с заданными механическими и функциональными свойствами из вторичных материалов, которые считались трудно перерабатываемыми.

Цель работы состоит в анализе технологических параметров и режимов двухшнекового экструзионного выдавливания применительно к переработке вторичных полимерных материалов для получения готовых изделий стабильного качества.

Задачи исследования включают:

1. Рассмотрение конструктивных особенностей двухшнековых экструдеров и принципов их работы при переработке вторичных полимеров;
2. Анализ технологических параметров процесса экструзии и их влияния на качество готовых изделий;
3. Сравнение эффективности одношнекового и двухшнекового методов при работе с вторичным сырьём;

4. Определение направлений совершенствования технологии с учётом применения автоматизированных систем управления.

Материалы и методы

Переработка вторичного полимерного сырья методом экструзионного выдавливания сопряжена с рядом технологических сложностей. Вторичные полимеры, как правило, характеризуются нестабильным химическим составом, наличием загрязнений, деградацией молекулярной массы в результате предшествующей эксплуатации и неоднородностью реологических свойств.

Применение стандартного одношнекового экструдера при переработке таких материалов зачастую приводит к нестабильности процесса, ухудшению качества изделий и повышенному износу оборудования. В связи с этим актуальным является исследование возможностей двухшнекового экструдера, конструкция которого обеспечивает интенсивное смешение и более эффективное управление технологическими параметрами переработки вторичных полимеров.

Современные исследования в области переработки вторичных полимеров направлены на разработку методов улучшения совместимости компонентов смеси, снижения деструкции полимерных цепей в процессе переработки, а также оптимизации конструктивных параметров экструзионного оборудования [1].

Особую актуальность приобретает использование компатибилизаторов и реактивной экструзии для переработки смесей несовместимых полимеров, доля которых в потоке вторичного сырья постоянно растёт. Введение реактивных добавок непосредственно в зону смешения экструдера позволяет обеспечить химическое взаимодействие на межфазных границах и существенно улучшить механические свойства конечных изделий [2].

Обсуждение и результаты

Двухшнековый экструдер представляет собой машину, в цилиндрическом корпусе которой расположены два параллельных или конических шнека. В зависимости от направления вращения различают машины с сонаправленным и противоположным вращением шнеков. Для переработки вторичных полимеров используем сонаправленно вращающиеся зацепляющиеся двухшнековые экструдеры благодаря их высокой смесительной способности и гибкости настройки.

Модульная конструкция шнеков позволяет варьировать геометрию по длине: транспортирующие секции, смесительные шайбы, обратно-транспортирующие элементы и дегазационные зоны комбинируются в зависимости от типа перерабатываемого материала. Это особенно важно для вторичных полимеров, требующих интенсивного смешения с добавками-стабилизаторами и компатибилизаторами.

Качество готовых изделий в значительной мере определяется степенью подготовки исходного вторичного сырья. Обязательными этапами являются сортировка по типу полимера, механическая очистка и мойка, агломерация или гранулирование для обеспечения однородности питания экструдера, а также сушка для удаления влаги. Наличие остаточной влаги в сырье приводит к образованию пузырей в расплаве и снижению механических характеристик изделий [3].

Основными управляемыми параметрами двухшнековой экструзии являются температурный профиль по зонам цилиндра, скорость вращения шнеков, производительность дозатора и давление в головке экструдера. Температурный профиль подбирается с учётом вязкостно-температурных характеристик конкретного вторичного полимера, которые, как правило, отличаются от первичного материала вследствие деградации макромолекул.

При анализе экспериментальных данных были получены следующие графические зависимости: значения давления, температуры и степени сжатия полимера при определенной конфигурации шнеков в соответствие с рисунком 1.

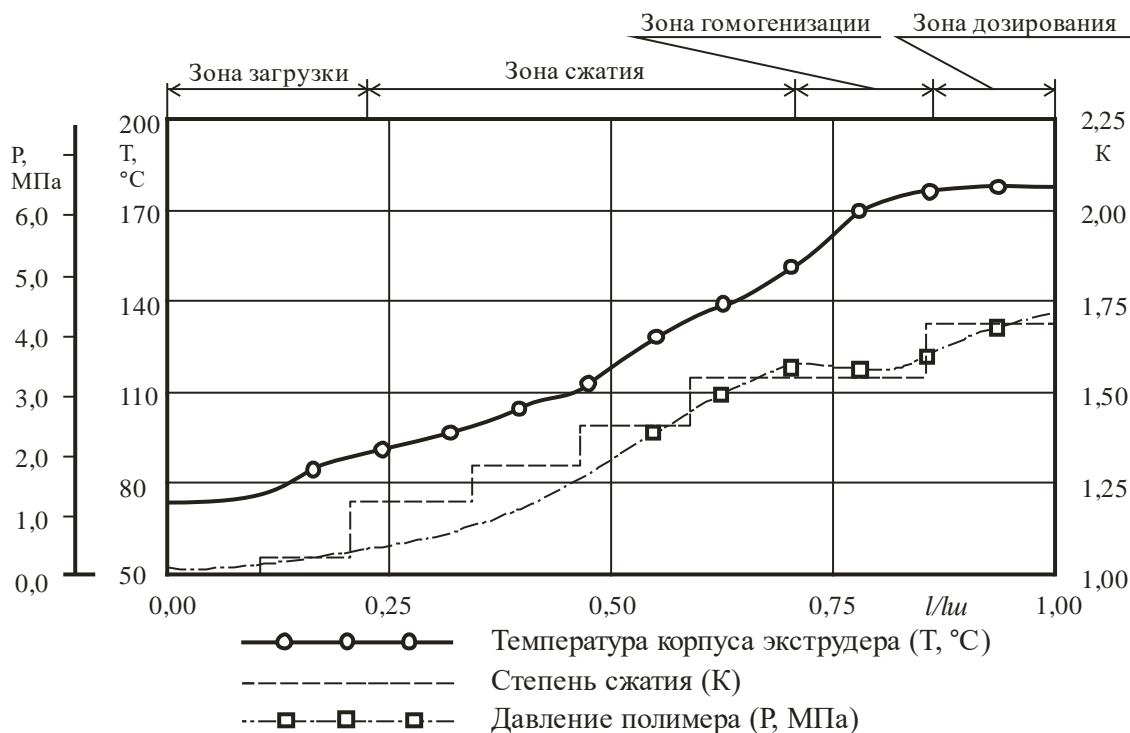


Рисунок 1. Распределение давления, температуры и степени сжатия полимера по длине рабочей камеры экструдера при влажности $W=0,5\%$ и диаметре частиц $d_q=3,2...6,3$ мм.

Скорость вращения шнеков определяет интенсивность смешения, время пребывания расплава в цилиндре и уровень генерируемого сдвигового напряжения. При переработке термически нестабильных вторичных полимеров необходимо балансировать между достаточным смешением и недопустимой деструкцией цепей. Двухшнековые экструдеры обеспечивают более узкое распределение времени пребывания по сравнению с одношнековыми, что снижает риск локального перегрева и деструкции.

Сравнительный анализ технологий показывает принципиальные различия в механизме транспортирования расплава. В одношнековом экструдере транспортирование осуществляется за счёт трения и носит скоростной характер, что обуславливает его зависимость от реологических свойств материала. Двухшнековый экструдер работает по принципу принудительного конвейерного транспортирования, что делает процесс независимым от вязкости расплава и обеспечивает стабильную производительность при переработке разнородного вторичного сырья.

Современные тенденции в области переработки вторичных полимеров связаны с внедрением интеллектуальных систем управления технологическим процессом. Применение датчиков вязкости расплава, оптических анализаторов состава и алгоритмов машинного обучения позволяет оперативно корректировать технологические параметры при изменении состава вторичного сырья. Такой подход обеспечивает стабильное качество готовых изделий без необходимости ручной настройки режимов экструдера.

Выводы

1. Двухшнековое экструзионное выдавливание представляет собой наиболее перспективный метод переработки вторичных полимерных материалов для получения готовых изделий. Принудительный характер транспортирования расплава, высокая смешительная способность и гибкость конструкции шнеков позволяют эффективно работать с неоднородным вторичным сырьём, обеспечивая стабильность технологического процесса.

2. Ключевыми факторами качества готовых изделий являются тщательная подготовка исходного сырья, оптимальный температурный профиль экструдера, правильно подобранный профиль шнеков и введение стабилизирующих добавок. Дальнейшее развитие технологии связано с внедрением систем автоматического управления на основе методов искусственного интеллекта, что позволит повысить воспроизводимость свойств изделий из вторичных полимеров до уровня, сопоставимого с первичным сырьём.

Список литературы

1. Михайлов В.А., Зайцев Б.С. Двухшнековая экструзия полимерных материалов: теория и практика. – М.: Химия, 2022. – 312 с.
2. Федоров Р.И., Кузнецова О.П. Реактивная экструзия при переработке смесей вторичных термопластов // Пластические массы. – 2023. – № 3. – С. 18–27.
3. Громов И.С., Петухова А.Д. Влияние степени подготовки вторичного полимерного сырья на качество экструзионных изделий // Переработка полимеров. – 2024. – Т. 12, № 1. – С. 33–41.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСКАТКИ ТРУБ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ ЗА СЧЕТ АНАЛИЗА И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Росоленко С.К.^{1,2}

¹ООО "Исследовательский Центр Тмк", Инновационный центр Сколково

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Институт технологий, кафедра обработки металлов давлением
Москва, Россия

Аннотация. В работе представлена верифицированная многоуровневая методика моделирования процесса горячей деформации хромистых сталей с привязкой к реальным промышленным условиям прокатки. Трёхмерная конечно-элементная модель процесса раскатки гильз на непрерывном стане реализована в программном комплексе QForm на основе геометрии из SolidWorks с заданием полного комплекса граничных условий. На основе анализа распределения скоростей течения металла по сечению калибра обосновано применение упрощённой лабораторной модели в виде продольной прокатки прямоугольных образцов, а её адекватность подтверждена верификацией через сравнение расчётных и экспериментальных данных. Экспериментально исследовано влияние содержания хрома на уширение металла при горячей прокатке, проведён сравнительный анализ точности классических аналитических моделей.

Введение

Производство бесшовных горячекатаных труб на трубопрокатных агрегатах представляет собой сложный технологический процесс, где важным параметром является контроль течения металла по выпуску калибра [1]. Отсутствие методов данного контроля при работе с новыми марками сталей приводит к возникновению ключевых групп дефектов: неравномерной толщины стенки, плен, ужимов, усов, что напрямую связано с некорректным распределением деформации [2]. Как показано в работе Klocke [3], это приводит к необходимости значительных допусков в технологических режимах и повышению уровня брака на 15-20%. Особую актуальность проблема контроля течения металла приобретает при освоении коррозионностойких марок сталей для обсадных и насосно-компрессорных труб. Переход на разработку месторождений в глубоких и агрессивных средах, вызванный истощением легкодоступных ресурсов, требует применения материалов с принципиально иными реологическими характеристиками. Именно эти особенности новых сталей обуславливают необходимость пересмотра традиционных подходов к управлению процессом прокатки.

Современные представления о механизмах уширения металла при прокатке основаны на двух конкурирующих концепциях. Классическая теория, предложенная Чижиковым Ю.М. [4], связывает уширение преимущественно с условиями трения на контактной поверхности - чем выше коэффициент трения, тем значительнее поперечное течение металла. Однако экспериментальные исследования Грудева А.П. [5] на гладкой бочке валков показали отсутствие прямой корреляции между трением и уширением. Автор объясняет это тем, что традиционный подход не учитывает неоднородность реологических свойств по сечению заготовки, а также изменение интенсивности упрочнения в процессе деформации, температурную зависимость пластичности материала.

В работе применен комплексный подход, объединяющий компьютерное моделирование процессов пластической деформации с последующей экспериментальной валидацией на образцах хромистых сталей. Основной целью исследования является установление корреляционных зависимостей между химическим составом стали и её

уширением. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: верификация граничных условий моделирования, сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных, а также исследование фазовых диаграмм состояния исследуемых сплавов.

Обзор математических моделей для расчета уширения

Графики сопротивления деформации, полученные с установок Gleeble позволяют точно оценить сопротивление деформации различных сплавов [6]. В ходе исследования графиков отмечено, что стали имеющие непрерывно возрастающую тенденцию сопротивления деформации в ходе увеличения истинной деформации сильнее подвержены уширению.

При проведении теоретических исследований в области поперечного формоизменения металла в процессе прокатки были использованы классические эмпирические зависимости, описывающие параметр уширения по формулам. В ходе анализа поперечного формоизменения при прокатке были последовательно рассмотрены различные математические подходы к определению уширения [7]. Наиболее распространенной в инженерной практике является формула Э. Зибеля (1), устанавливающая зависимость уширения от основных геометрических параметров процесса: абсолютного обжатия, начальной высоты заготовки и радиуса валка, с введением постоянного коэффициента, учитывающего специфику условий деформирования.

$$\Delta b = C_3 \frac{\Delta h}{h_0} \sqrt{r \Delta h} \quad (1)$$

где Δh — абсолютное обжатие, мм,
 C_3 — постоянный коэффициент,
 r — радиус рабочего валка, мм.

Более детализированное описание процесса дает формула С.И. Губкина (2), которая, сохраняя зависимость от тех же основных параметров, дополнительно учитывает влияние силы трения через коэффициент f_y , что позволяет более точно моделировать контактное взаимодействие в очаге деформации.

$$\Delta b = \left(1 + \frac{\Delta h}{h_0}\right) \cdot \left(f_y \sqrt{r \Delta h} - \frac{\Delta h}{2}\right) \cdot \frac{\Delta h}{h_0} \quad (2)$$

где Δh – абсолютное обжатие, мм,
 r – радиус рабочего валка, мм,
 f_y – коэффициент трения при установившемся режиме прокатки.

Наиболее комплексный подход реализован в формуле А.П. Чекмарёва (3). Дополнительно к учету геометрических параметров и угла захвата вводится показатель n , дифференцированно учитывающий форму очага деформации в зависимости от соотношения начальной ширины заготовки и длины дуги захвата. Эта зависимость позволяет более точно описать распределение деформации по ширине прокатываемой полосы, особенно при больших обжатиях.

$$b = \frac{2hb_0}{(h_0 + h_1) \left(1 + \left(\frac{b_0}{l_d}\right)^n\right)} \quad (3)$$

где $n = 1$ при $b_0 < l_d$ и $n = 2$ при $b_0 > l_d$,
 h_0 – начальная высота, мм,

h_1 – начальная высота, мм,
 Δh – абсолютное обжатие, мм,
 α – угол захвата,
 b_0 – начальная ширина, мм,
 n – показатель, учитывающий форму очага деформации.

Следует отметить, что данные модели обладают существенным ограничением ввиду отсутствия явных параметров, характеризующих химический состав деформируемого материала. Однако это компенсируется возможностью параметрической адаптации коэффициентов на основании экспериментальных данных для конкретных марок сталей.

Методы исследования

2.1 Компьютерное моделирование процесса раскатки

Для анализа процесса раскатки в программном обеспечении SolidWorks была построена трехмерная модель первых трех черновых клетей непрерывного стана. Построенная модель включала гильзу из стали 20Х13, рабочие валки черновых клетей и систему привода. Далее модель импортировалась в программный комплекс QForm для проведения конечно-элементного моделирования процесса горячей деформации (рисунок 1).

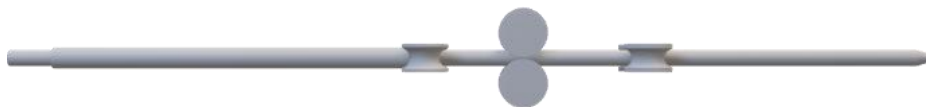


Рисунок 1. Общий вид 3D модели черновых клетей непрерывного стана.

В программном комплексе QForm выполнялось моделирование процесса горячей раскатки с учетом теплообмена между инструментом и заготовкой. Сопротивление деформации стали 20Х13 задавалось в виде табличной функции в зависимости от температуры, пластической деформации и скорости деформации. Расчеты проводились при температуре 1180 °С. Для описания контактного взаимодействия использовался закон трения Зибеля с коэффициентом трения 0,6. При построении конечно-элементной сетки применялась адаптация с множителем 1. Анализ процесса раскатки позволил детально исследовать распределение скоростей и зоны интенсивности течения металла. С целью количественной оценки деформационных характеристик выполнялась трассировка контрольных точек по периметру калибра с угловым шагом 22,5° (рис.2).

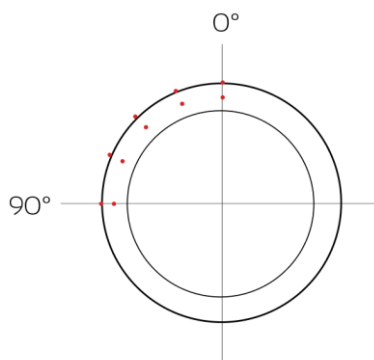


Рисунок 2. Расположение трассируемых точек в калибре.

На основе полученных данных об относительном смещении координат точек в течение всего технологического цикла построена гистограмма, отражающая неравномерность пластического течения (рис.3).

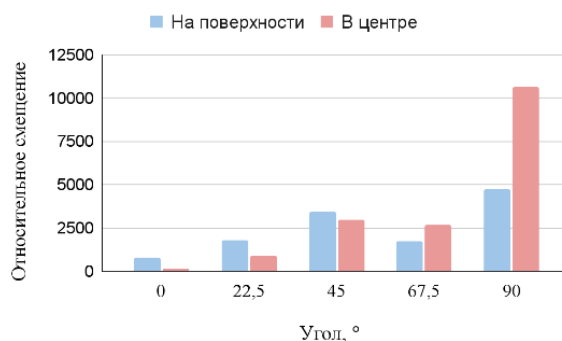


Рисунок 3. Зависимость относительного смещения от угла расположения точки.

На гистограмме отображено смещение точек по всему процессу процесса раскатки. Вблизи поперечной зоны (90°) наблюдается максимальная интенсивность течения металла, тогда как при уменьшении угла до периферийных участков смещение металла становится менее выраженным. В силу отсутствия возможности провести процесс раскатки в производственных условиях была рассмотрена схожесть течения металла в сечении калибра в 45° , где интенсивность течения металла одинакова как для периферии калибра, так и для центра. Это позволило упростить геометрию модели до прямоугольных образцов 10×12 мм (рис.4).

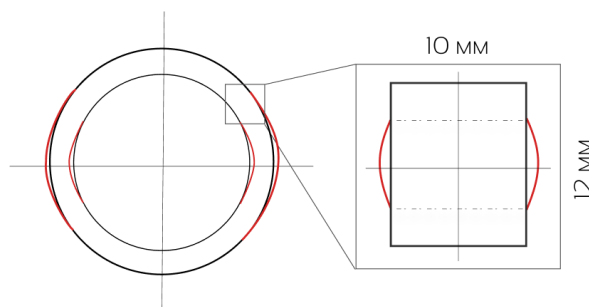


Рисунок 4. Упрощение рассматриваемой модели.

Верификация модели осуществлялась по температурным, скоростным и деформационным параметрам. Температурный режим соответствовал промышленным условиям раскатки (1180°C), степень обжатия составляла 50 %, что характерно для черновых клетей. Для проверки корректности принятой упрощенной модели выполнялось дополнительное моделирование продольной прокатки прямоугольных образцов. Полученные значения скоростей деформации сопоставлялись с экспериментальными кривыми, полученными на комплексе Gleeble. Сравнение показало численную близость скоростей деформации, что подтверждает корректность принятой схемы моделирования.

Моделирование продольной прокатки проводилось для образцов размером $10 \times 12 \times 40$ мм при коэффициенте трения = 0,3 по Зибелю. По результатам моделирования отмечено, что встроенные реологические модели в программном комплексе QForm демонстрируют слабовыраженную зависимость уширения от химического состава стали: относительное уширение варьировалось в узком диапазоне 0,9-2,1% как для низкоуглеродистой стали 45, так и для высокохромистой стали 20X13, что расходится с экспериментальными данными, показывающими значимое влияние легирующих элементов на процесс деформации.

2.2. Экспериментальное исследование уширения металла

Для валидации результатов 3D моделирования были подготовлены образцы для продольной прокатки на лабораторном стане ДУО210. Эксперименты выполнялись с обжатием 50% и $T = 1180$ °С, частота вращения валков составила 30 оборотов в минуту на образцах сталей 10ХБ, 8ХГ, 12Х5, 20Х13 с различным количеством добавленного хрома, как основного легирующего компонента. Прокатка образцов за один проход осуществлялась с предварительной нумерацией образцов. Измерение образцов до и после прокатки производилось штангенциркулем. Абсолютное уширение рассчитывалось двумя способами: как среднее значение по трём замерам ширины, а также как среднее значение уширения в зоне меления слева и справа от оси образца. Результаты обоих методов усреднялись.

Результаты

Результаты отражали тенденцию повышения значения относительного уширения до 47...63% с ростом количества хрома в составе стали.

Сравнение с экспериментальными данными (табл.1) показало, что среднее отклонение по формуле Чекмарева составило 0,55 мм, что в 2–2,7 раза точнее, чем по формулам Губкина (1,51 мм) и Зибеля (1,25 мм).

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения уширения при прокатке.

Марки стали	B_0 , мм	B_1 , мм	ΔB , мм	ΔB по Чекмареву, мм	ΔB по Губкину, мм	ΔB по Зибелю, мм
10ХБ	10,9	16,1	4,94	5,61	3,27	3,64
08ХГ	10,4	15,3	4,43	5,62	3,21	3,54
12Х5	10,5	15,7	5,40	5,62	3,39	3,76
20Х13	10,9	17,8	7,02	5,63	3,36	3,76

Согласно расчету в программе ThermoCalc произведен анализ фазовых диаграмм состояния сплавов, на основе которого выдвинуты предполагаемые обоснования по увлечению пластичности согласно нахождению в однофазных аустенитных областях (в качестве примера на рис.5 приведены данные для стали 20Х13). Однако, программа показывает равновесное состояние системы, в производственных условиях состояние неравновесное и времени выдержки не хватает для полной аустенизации и для растворения хромсодержащих карбидов ввиду их труднорастворимости. Вследствие чего, при прокатке в стали могла содержаться ферритная фаза, имеющая объёмно-центрированную кубическую решетку. ОЦК решетка обладает большим количеством систем скольжения (48), из-за чего ферритная фаза является более пластичной и ее наличие в стали при прокатке приводит к большей технологической пластичности.

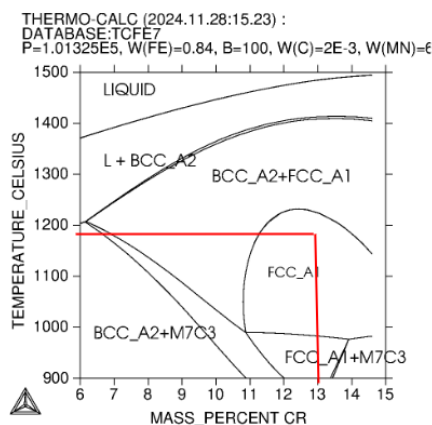


Рисунок 5. Определение аустенитной области в фазовых диаграммах для стали 20Х13.

В ходе эксперимента наблюдалась зависимость по увеличению хрома в химическом составе согласно увеличению уширения, что может быть также связано с наличием карбидов, замедляющий рост зерна при нагреве с наличием более устойчивых при повышенных температурах карбидов. Так как хрому свойственно частично замещать железо в составе карбида, то карбиды, содержащие хром, имеют меньшую скорость растворения в аустените и могут оставаться нерастворенными при температуре прокатки. Наличие карбидов замедляет рост зерна при нагреве [8], то есть замедляют аустенизацию, в то время как меньший размер зерна может приводить к большей пластичности, что является фактором уширения.

Выводы

В рамках настоящей работы разработана верифицированная методика многоуровневого имитационного моделирования процесса горячей деформации хромистых сталей. Трёхмерная конечно-элементная модель процесса раскатки гильзы использована для обоснования перехода к упрощённой лабораторной модели прокатки прямоугольных образцов. Корректность данного перехода подтверждена верификацией. Экспериментально установлено увеличение относительного уширения на 47–63% при повышении содержания хрома. Сравнительный анализ методик показал, что формула А.П. Чекмарёва обеспечивает точность в 2–2,7 раза выше по сравнению с формулами С.И. Губкина и Э. Зибеля. Выявленное расхождение между результатами QForm-моделирования (уширение 0,9–2,1% для всех марок) и экспериментальными данными указывает на необходимость применения специализированных реологических кривых для корректного описания поведения хромистых сталей при горячей деформации. Перспективами дальнейших исследований является разработка реологической модели с явным учётом химического состава хромистых сталей на основе данных, полученных на установке Gleeble и верификация разработанной методики непосредственно на промышленном прокатном стане. Полученные результаты имеют ключевое значение для разработки оптимизированных деформационных режимов, что позволит снизить долю брака наружных дефектов и расходный коэффициент металла.

Список литературы

1. Johnson R. Control systems in tube rolling // *Iron and Steel Engineer*. 2018. Vol. 65. № 3. P. 28-34.
2. Tszeng T.C., Kobayashi S. Finite element simulation of hollow tube rolling // *Journal of Engineering for Industry*. 1990. Vol. 112. № 2. P. 195-200.
3. Klocke, F., et al. (2015). "Advanced process control in tube rolling". *CIRP Annals*, 64(1), 317-320.
4. Чижигов Ю.М. Прокатываемость стали и сплавов. М.: Металлургия, 1982. 320 с.
5. Грудев А.П. Влияние химического состава стали на уширение при прокатке // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2010. № 5. С. 45-49.
6. Shi, Zhaoxia & Yan, Xiaofeng & Duan, Chunhua & Tang, Cunjiang & Pu, Enxiang. (2018). Characterization of the Hot Deformation Behavior of a Newly Developed Nickel-Based Superalloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 27. 10.1007/s11665-018-3270-5.
7. Воронин, С. С. К вопросу выбора методики расчета уширения металла толстолистового стана 5000 горячей прокатки / С. С. Воронин // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2015. – Т. 3, № 4. – С. 59-62.
8. В. И. Асташенко, Д. В. Емельянов, В. И. Кириллова, А. С. Блинова. Обзор методов совершенствования структурного состояния быстрорежущих сталей // *Автоматизация технологических процессов механической обработки, упрочнения и сборки в машиностроении: сборник научных статей международной научно-технической конференции, Курск, 03–05 ноября 2016 года*. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2016. – С. 28-32.

ВЫЯВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ НА МЕТАЛЛАХ ПО ФОТОГРАФИЯМ С ПОМОЩЬЮ ЧАТ-БОТОВ

Коновалова В.С., Ваганов Н.А., Спиридонов Е.М.

Ивановский государственный политехнический университет
Иваново, Россия
E-mail: kotprotiv@yandex.ru

Аннотация: В статье рассмотрена возможность применения нейросетевых чат-ботов в анализе фотографий металлических поверхностей для выявления на них следов коррозии. В исследовании использовались чат-боты Алиса, ГигаЧат, Mistral и ChatGPT. В диалоговое окно чат-ботов загружались фотографии разного качества поверхностей металла с вопросом «На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?». Чат-боты подробно описали состояние металлических поверхностей, охарактеризовали дефекты и повреждения и на основании этого сделали выводы о присутствии следов коррозии. Качество снимков не всегда влияет на корректность ответа нейросети, но в некоторых случаях чат-бот может указать на невозможность провести анализ изображения. Чат-боты можно использовать для определения коррозионных повреждений поверхностей по фотографиям в случаях небольшого количества снимков, когда процесс оценки ответа нейросети пользователем не будет слишком трудоемким.

Ключевые слова: использование чат-ботов, чат-боты с ИИ, выявление коррозии, нейросетевой анализ изображений.

IDENTIFICATION OF CORROSION DAMAGE ON METALS BASED ON PHOTOS USING CHATBOTS

Konovalova V.S., Vaganov N.A., Spiridonov E.M.

Ivanovo State Polytechnic University
Ivanovo, Russia
E-mail: kotprotiv@yandex.ru

Abstract: The article considers the possibility of using neural network chatbots in analyzing photographs of metal surfaces to identify traces of corrosion. The study used chatbots Alice, Gigachat, Mistral and ChatGPT. Metal surfaces photos of different quality were uploaded to the chatbot dialog box with the question «Are there traces of corrosion on this photo of the metal surface?». The chatbots described in detail the condition of the metal surfaces, characterized defects and damages, and based on this, drew conclusions about the presence of traces of corrosion. The quality of the images does not always affect the correctness of the neural network's response, but in some cases, the chatbot may indicate that it is impossible to analyze the image. Chatbots can be used to determine surface corrosion damage from photographs in cases of a small number of images, when the process of evaluating the user's neural network response will not be too time-consuming.

Keywords: using chatbots, AI-chatbots, corrosion detection, neural network image analysis.

Введение

Автоматическое определение степени поверхностной коррозии металлических конструкций имеет большое значение для оценки их повреждений и безопасности. С развитием компьютерных технологий компьютерное зрение стало широко применяться в области обнаружения коррозии. Исследователи начали использовать технологию компьютерного зрения для классификации и обнаружения объектов на изображениях, полученных при коррозии. Это позволяет наглядно представить морфологию и распределение коррозии на поверхности металла, а также эффективно и точно обрабатывать большие объемы данных, полученных с помощью изображений, тем самым повышая эффективность и точность обнаружения [1-3]. Несмотря на то, что традиционные методы обнаружения на основе компьютерного зрения претерпели некоторые улучшения, их точность пока не достигла желаемого уровня, а работа с ними недостаточно удобна. Глубокое обучение привнесло новые идеи в область обнаружения объектов. Однако современные подходы к обнаружению объектов, основанные на глубоком обучении, страдают от таких проблем, как потеря информации о коррозии металла из-за обучения моделей на наборах данных с открытым исходным кодом, большой размер моделей и неспособность соответствовать требованиям практического применения [4-6].

Разработана модель для решения таких задач, как выявление поверхностной коррозии на металлах в условиях высокой фоновой зашумленности, при небольших различиях между категориями и при наличии большого количества объектов. Проанализированы 600 оригинальных изображений металлических поверхностей, подвергшихся коррозии, и проведена аугментация данных при создании набора данных из 6000 изображений коррозии металлических поверхностей [7].

Обнаружение коррозии с помощью современного оборудования иногда может быть затруднено из-за ограниченности ресурсов. Чтобы восполнить этот пробел, в исследованиях коррозии стали активно использовать захват и обработку изображений с помощью сверточных нейронных сетей [8-10]. В работе [11] предложена система компьютерного зрения, которая позволяет выявлять и локализовывать точечную коррозию на металлической поверхности газопроводов из низкоуглеродистых и низколегированных сталей. Для этого был собран набор данных из 5760 изображений поверхности трубопровода с точечной коррозией и без нее. На этом наборе данных была обучена разработанная сверточная нейронная сеть (CNN). Предложенный подход на основе глубокого обучения избавит оператора от необходимости визуального осмотра трубопровода на предмет точечной коррозии, что является дорогостоящим и трудоемким процессом.

Изображения, полученные с проржавевших деталей с помощью камер и микроскопов, могут быть дополнительно обработаны и исследованы для определения степени коррозии исследуемого компонента [12-15]. Визуальный подход к выявлению повреждений зависит от качества изображений, а также от знаний и опыта экспертов. Идентификация коррозии с помощью изображений металлических поверхностей с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) является эффективным подходом к оценке степени коррозии [16-18]. Но этот метод позволяет прогнозировать и оценивать коррозию только на определенной поверхности, видимой под микроскопом, и не может быть применен к более крупным металлическим поверхностям. Это ограничение подчеркивает необходимость привлечения квалифицированных специалистов.

Обнаружение коррозии на металле необходимо для обеспечения безопасности конструкций и минимизации экономических потерь. Несмотря на то, что сегментация изображений на основе глубокого обучения повысила точность и эффективность обнаружения коррозии, высокие требования к вычислительным ресурсам препятствуют ее использованию на периферийных устройствах с ограниченными ресурсами. В связи с этим перспективным является использование чат-ботов для анализа изображений поверхностей металлов и обнаружения следов коррозионных повреждений. В этом исследовании

рассмотрена возможность применения нейросетевых чат-ботов для определения наличия коррозии на фотографиях металлических поверхностей.

Методика проведения эксперимента

Анализ изображения проводился с помощью чат-ботов Алиса (<https://alice.yandex.ru/>), ГигаЧат (<https://giga.chat/>), Mistral (<https://chat.mistral.ai/chat>) и ChatGPT (<https://chatgpt.com/>). Эти чат-боты являются бесплатными, доступными, но для получения неограниченного количества использований в день следует пройти регистрацию. Ранее эти чат-боты использовались для определения гидрофобных поверхностей бетона по фотографиям капли [19] и показали способность анализировать снимки.

В диалоговое окно чат-ботов загружались фотографии разных металлических поверхностей по одной за раз с вопросом «На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?».

Снимки были сделаны при разном увеличении и с разным качеством съемки. Все фотографии используемых в исследовании металлических поверхностей показаны на рис. 1. Символом «*» отмечены снимки образцов с коррозионными повреждениями. На снимке № 1 показана стальная арматура с небольшими коррозионными повреждениями на ребрах в виде ржавчины. На снимках № 2 и № 3 также показана стальная арматура, но полностью покрытая слоем продуктов коррозии оранжевого цвета. На снимке № 4 виден ржавый стальной стержень. На снимке № 5 на поверхности металла присутствуют коррозионные изъявления. Поверхность на снимке № 6 не подвержена коррозии. Металлическая поверхность на снимке № 7 является ржавой. На снимке № 8 показан образец без коррозионных повреждений. На снимках № 9 и № 10 показаны стальные поверхности после очистки от продуктов коррозии, видны питтинг и затемнения от локальных повреждений. Поверхности на снимках № 11 и № 12 запечатлены после фосфатирования, на них виден брак в виде осажденных крупных кристаллов покрытий.

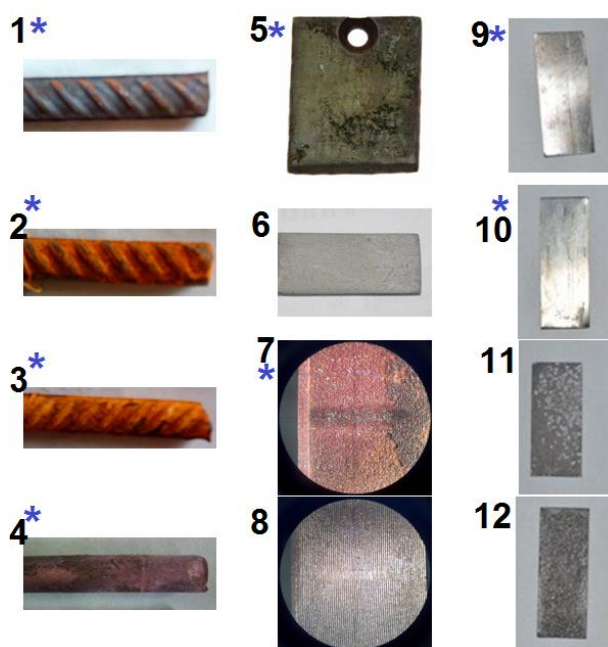


Рисунок 1. Фотографии металлических поверхностей для анализа с помощью чат-ботов.

Результаты исследований

На рис. 2 приведены примеры ответов чат-бота Алиса. Некоторые снимки она не смогла проанализировать, сославшись на размытость и нечеткость изображений. Ответы содержат подробное обоснование сделанного заключения о наличии или отсутствии следов коррозии и описания состояний поверхностей.



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

На представленной фотографии видна поверхность металлического изделия с рифлением, и **есть признаки коррозии**.

Признаки, указывающие на коррозию:

- коричнево-оранжевые пятна, характерные для оксида железа (ржавчины);
- неравномерность цвета поверхности — участки потемнения чередуются с более светлыми зонами;
- изменение блеска металла: коррозия делает поверхность матовой, с локальными шероховатостями.



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

К сожалению, из-за низкого качества и размытости изображения сложно достоверно определить, присутствуют ли на поверхности металла следы коррозии.

Для выявления коррозии обычно обращают внимание на следующие признаки [anelinox.ru +1](#) :

- красно-коричневые или рыжие пятна (характерны для ржавчины — оксида железа);
- потеря блеска, матовость поверхности;
- изменение цвета (потускнение, появление белых, зелёных или коричневых пятен);
- локальные шероховатости, ямки, углубления (питтинговая коррозия);
- вздутия или отслоения лакокрасочного покрытия;
- окалина (слой оксидов после высокотемпературного воздействия) [evraz.market](#) .

На предоставленном фото:

- поверхность выглядит рифлёной (возможно, это профиль арматуры или другого металлического изделия);
- присутствует оранжево-коричневый оттенок, который может быть как следствием коррозии, так и цветом защитного покрытия/окраски;
- детали структуры и микрорельефа неразличимы из-за размытости.



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

На представленной фотографии **явных следов коррозии не наблюдается**.

Обоснование:

1. **Отсутствие характерного цвета коррозии:** нет рыжеватых (ржавых), зеленоватых или белёсых пятен, которые типичны для окисленных металлов (например, ржавчины на железе, патины на меди).
2. **Однородная матовость поверхности:** поверхность выглядит равномерно шероховатой, что больше похоже на следы механической обработки (шлифовки, заточки) или естественный износ, а не на коррозию.
3. **Отсутствие вздутий и отслоений:** нет пузырей, шелушения или отслоения покрытия, которые указывают на подкоррозийные процессы.
4. **Мелкие царапины и неровности:** видимые дефекты выглядят как следы абразивной обработки, а не как результат химического разрушения металла.
5. **Цвет поверхности:** серо-металлический оттенок без потемнений или обесцвечивания, характерных для коррозии.

Рисунок 2. Примеры ответов чат-бота Алиса при анализе фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии.

На рис. 3 показан общий результат оценки фотографий чат-ботом Алиса. Правильно опознанные фотографии обозначены символом «+». В целом ошибок нет, но многие снимки не были проанализированы (отмечены символом «/»). Такой результат нельзя назвать удовлетворительным.

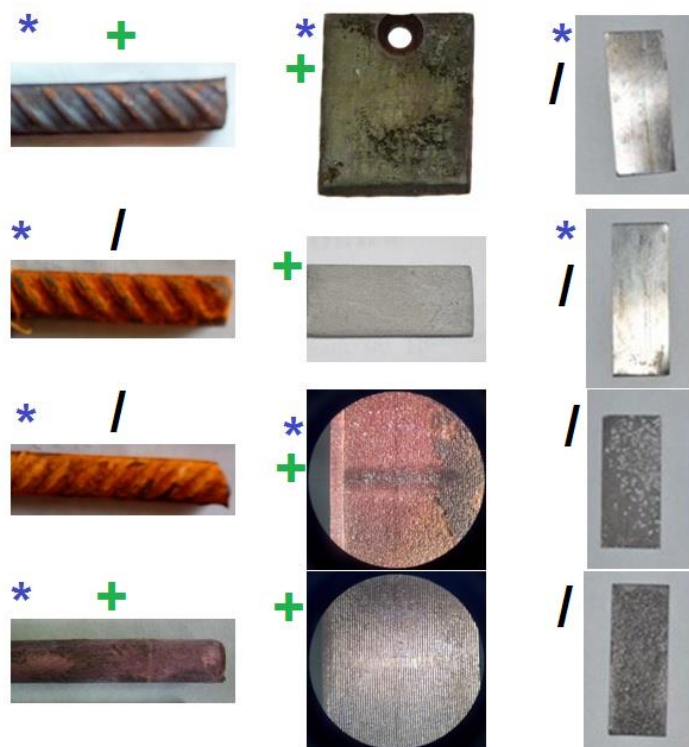


Рисунок 3. Результаты анализа фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии от чат-бота Алиса.

На рис. 4 показаны примеры ответов чат-бота ГигаЧат. Он принял кристаллы в покрытии металла (снимки № 11 и № 12) за следы коррозии, не распознал проржавевшую поверхность на снимке № 2, но при этом правильно опознал сильную коррозию на снимке № 3, некорректно описал явно ржавую поверхность на снимке № 7. Качество снимков не вызывало вопросов у нейросети. Ответы чат-бот дал емкие, короткие.

Общий результат анализа фотографий (рис. 5) чат-ботом ГигаЧат далек от успешного, сделаны непростительные ошибки в характеристике очевидных повреждений (отмечены знаком «-»).

Mistral (рис. 6) не распознал на блестящих поверхностях (снимки № 9 и № 10) следы повреждений, принял крупнокристаллическое покрытие (снимок № 12) за коррозионные повреждения. Ответы были краткими, но содержательными. Качество снимков не затруднило анализ, но могло сказаться на распознавании состояния поверхностей, что привело не к лучшему результату (рис. 7).



Рисунок 4. Примеры ответов чат-бота ГигаЧат при анализе фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии.

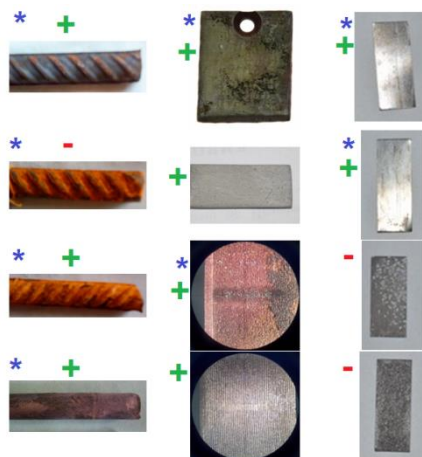



Рисунок 5. Результаты анализа фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии от чат-бота ГигаЧат.



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

M На этой фотографии поверхность металла выглядит относительно чистой и гладкой, без видимых рыжих пятен или характерных следов ржавчины. Здесь нет явных признаков коррозии.

M На этой фотографии поверхность металла имеет равномерный рыжевато-красный оттенок и текстуру, что может указывать на наличие коррозии. Однако это также может быть естественным цветом металла или покрытием. Для точного определения коррозии важно учитывать, что коррозия обычно проявляется в виде пятен, неровностей или изменений цвета, которые неравномерно распределены по поверхности.

В данном случае поверхность выглядит относительно равномерно окрашенной, но рыжий цвет может быть признаком окисления. Если это важно для вашей задачи, рекомендуется провести дополнительные тесты или консультацию со специалистом.



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

M Да, на этой фотографии поверхности металла видны следы коррозии. Поверхность имеет неровности, темные пятна и неоднородный цвет, что характерно для коррозионных процессов. Это указывает на наличие окисления или ржавчины.

Рисунок 6. Примеры ответов чат-бота Mistral при анализе фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии.

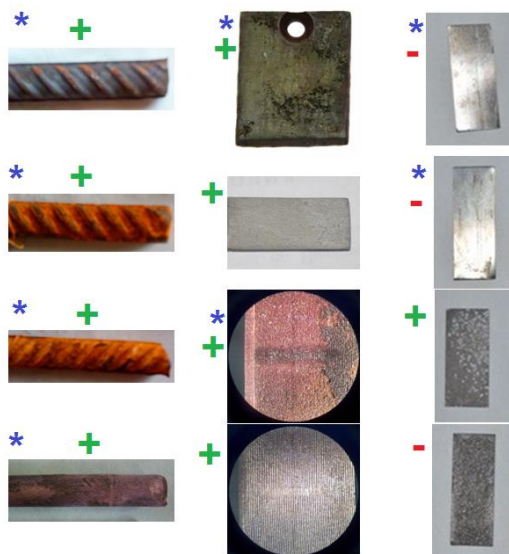


Рисунок 7. Результаты анализа фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии от чат-бота Mistral.

ChatGPT принял крупнокристаллические покрытия на снимках № 11 и № 12 за коррозионные повреждения поверхности, «посомневался» относительно наличие следов коррозии на гладких блестящих поверхностях, но привел разумное обоснование этому (рис. 8). В ответах развернуто описано состояние поверхностей, на основании чего сделан вывод о коррозионных повреждениях. Общий результат не безошибочен (рис. 9).



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

Да, на этой фотографии видны признаки коррозии на поверхности металла. 🔍

Визуальные признаки:

- Поверхность покрыта множеством светлых и тёмных пятен, распределённых по всей пластине.
- Наблюдается неравномерная пятнистая структура, что характерно для продуктов окисления и разрушения поверхности.
- Металл выглядит матовым и неоднородным, без ровного металлического блеска.
- Такая текстура часто соответствует точечной (питтинговой) или поверхностной коррозии.

✓ **Вывод:** на поверхности металлической пластины присутствуют заметные следы коррозии.



На этой фотографии поверхности металла есть следы коррозии?

На этом изображении явных признаков коррозии почти не наблюдается, но есть возможные слабые следы поверхностного окисления. 🔍

Что видно на фотографии:

- Основная поверхность выглядит светло-серой и относительно однородной, что характерно для чистого или слабо окисленного металла.
- Присутствуют небольшие тёмные точки и пятна, особенно ближе к нижней части.
- Эти точки могут быть:
 - начальной поверхностной коррозией,
 - загрязнениями,
 - следами обработки или хранения.

★ **Вывод:**

- Явной сильной коррозии не видно.
- Возможны незначительные локальные пятна, которые могут быть либо начальной коррозией, либо просто поверхностными загрязнениями.

Рисунок 8. Примеры ответов чат-бота ChatGPT при анализе фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии.

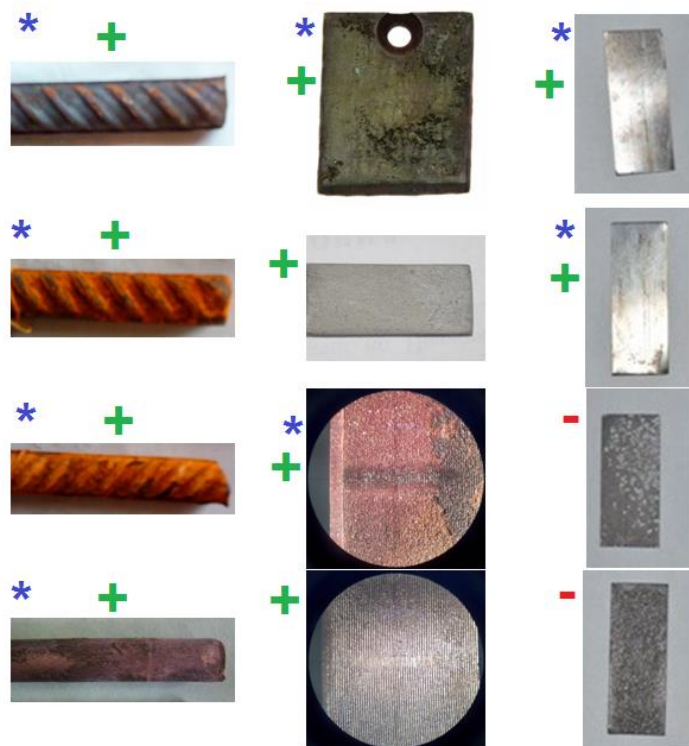


Рисунок 9. Результаты анализа фотографий металлических поверхностей на наличие следов коррозии от чат-бота ChatGPT.

Выводы

Чат-боты умеют анализировать фотографии, описывают объекты на изображении, дают характеристику «увиденному». В целом чат-боты неплохо справились с поставленной задачей распознавания следов коррозии металлов на фотографиях. Ответы содержали обоснование выбора наличия или отсутствия коррозии в виде корреляции общего состояния и отдельных дефектов поверхностей с известными видами коррозионных повреждений металлов. При определении следов коррозии на металлических поверхностях по фотографиям основной проблемой была неверная трактовка дефектов поверхности. Также следует учитывать, что размытые или нечеткие снимки нейросети могут отказаться анализировать.

Использование чат-ботов для анализа большого количества снимков является трудоемким процессом, поскольку в большинстве случаев возможна загрузка только одного файла в диалоговое окно. В этом случае не происходит автоматизации процесса, поскольку пользователь участвует в оценке ответов чат-ботов на правильность и корректность. Возможность способов анализа с помощью чат-бота группы изображений одновременно требует дальнейшего изучения.

Список литературы

1. Дука, В.В. Идентификация морфологии поверхности стального естественного феррито-мартенситного композита с использованием программного обеспечения ImageJ / В.В. Дука, Л.П. Арефьева // Безопасность техногенных и природных систем. – 2025. – Т. 9. – № 3. – С. 221-229.
2. Deep Neural Network as a Tool to Classify and Identify the 316L SS And AZ31BMg Metal Surface Morphology: An Empirical Study / P. Bhat, T. Shukla, N. Naik, D. Korir, P. Randhawa, A.V. Samrot, S. Ramya, S.A. Salmataj // Engineered Science. – 2023. – Vol. 26. – Article no. 1064.
3. Application of neural networks for detecting defects and damage in metal structures / V.L. Agamirov, L.V. Agamirov, M.A. Nosikov, N.V. Toutova, A. Khaush // Computing, Telecommunications and Control. – 2025. – Vol. 18. – No. 3. – Pp. 9-22.
4. AMCD: an accurate deep learning-based metallic corrosion detector for MAV-based real-time visual inspection / L. Yu, E. Yang, C. Luo, P. Ren // Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing. – 2023. – Vol. 14. – Pp. 8087-8098.

5. Румановский, И.Г. Применение технологии нейросетевого моделирования для прогнозирования коррозии трубопроводов / И.Г. Румановский, Н.А. Никитин, А.А. Душкина // Вестник ТОГУ. – 2024. – № 1 (72). – С. 59-72.
6. Ahuja, S.K. Neural Network-Based Surface Corrosion Classification on Metal Articles / S.K. Ahuja, M.K. Shukla, K.K. Ravulakollu // V.E. Balas, A.E. Hassanien, S. Chakrabarti, L. Mandal (eds) Proceedings of International Conference on Computational Intelligence, Data Science and Cloud Computing. – Lecture Notes on Data Engineering and Communications Technologies. Vol. 62. – Springer, Singapore, 2021. – Pp. 115-124.
7. Detection and recognition of metal surface corrosion based on CBG-YOLOv5s / M. Fu, Z. Jia, L. Wu, Z. Cui // PLoS One. 2024. – Vol. 19. – Issue 4. – Article ID e0300440.
8. Русаков, К.Д. Двухэтапный подход к распознаванию коррозии металлических конструкций с использованием сверточных нейронных сетей в ходе проведения инспекций промышленных объектов / К.Д. Русаков, А.В. Чехов // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 152-166.
9. Corrosion image classification method based on EfficientNetV2 / Z. Zhao, E.B.A. Bakar, N.B.A. Razak, M.N. Akhtar // Heliyon. – 2024. – Vol. 10. – Issue 17. – Article ID e36754.
10. Corrosion Classification Study of Mild Steel in 3.5% NaCl using Convolutional Neural Networks / N. Idusuyi, O.J. Samuel, T.T. Olugasa, O.O. Ajide, R. Abu, O.K. Ajayi // FUOYE Journal of Engineering and Technology (FUOYEJET). – 2022. – Vol. 7. – Issue 1. – Pp. 61-64.
11. Identification and localization of pitting corrosion on metallic surface using deep learning / N.V. Krysko, N.A. Shchipakov, D.M. Kozlov, A.G. Kusyy // CIS Iron and Steel Review. – 2024. – Vol. 27. – Pp. 96-102.
12. Исследование развития коррозионных поражений на поверхности алюминия методами компьютерного зрения / М.Р. Еникеев, И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина, М.А. Малеева // Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2016): материалы Международной конференции и молодежной школы. Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)»; Институт систем обработки изображений РАН. 2016. – Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет, 2016. – С. 459-462.
13. Neural Network Pruning for Lightweight Metal Corrosion Image Segmentation Models / V.F. Yu, G. Santiyuda, S.-W. Lin, U.S. Pasaribu, Y.S. Afrianti // IEEE Access. – 2025. – Vol. 13. – Pp. 71673-71687.
14. Ерещенко, А.Г. Исследование распознавания производственных дефектов на стальных поверхностях при помощи компьютерного зрения / А.Г. Ерещенко // Искусственный интеллект в промышленных, коммерческих, медицинских и финансовых приложениях: сборник статей научно-технического семинара студентов кафедры «Инженерной кибернетики». – Москва: Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", 2023. – Вып. 1. – С. 139-144.
15. Igoe, D. Characterization of the corrosion of iron using a smartphone camera / D. Igoe, A.V. Parisi // Instrumentation Science & Technology. – 2016. – Vol. 44. – Issue 2. – Pp. 139-147.
16. Иванов, А.В. Применение метода сканирующей зондовой микроскопии для исследования процессов коррозии в условиях воздействия переменного частотно-модулированного потенциала / А.В. Иванов, Г.К. Ивахнюк, Р.Р. Гарифулин // Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты). – 2013. – №. 4. – С. 43-47.
17. Unsupervised machine learning for automated corrosion staging using optical microscopy images / A. RajKumar, N. Paluru, R.S. Mathew, P. Shenai, D. Abdeen, N. Laycock, P.K. Yalavarthy // npj Materials Degradation. – 2025. – Vol. 9. – Article no. 83.
18. Deep Learning-Based Approach for Classifying the Severity of Metal Corrosion Using Sem Images / S.V. Hebbbar, B.M. Mahmmmod, I.A. Zolkify, A. Al-Nahari, S.H. Abdhussain // Y.B. Wah, M.W. Berry, A. Mohamed, D. Al-Jumeily (eds) Data Science and Emerging Technologies. DaSET 2022. – Lecture Notes on Data Engineering and Communications Technologies. Vol. 165. – Springer, Singapore, 2023. – Pp. 403-418.
19. Применение чат-ботов для оценки гидрофобности поверхности бетона / В.С. Коновалова, Н.А. Ваганов, Е.М. Спиридонов, Д.Б. Дурсунов // Химия, физика и механика материалов. – 2025. – № 4 (47). – С. 19-37.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЯ РАССЕЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ДЕФЕКТА В ФЕРРОМАГНИТНОМ ОБЪЕКТЕ ПРИ СОЛЕНОИДАЛЬНОМ НАМАГНИЧИВАНИИ

Малоштанов А.Д., Мирошников В.В.

ФГБОУ ВО «ЛГУ им. В. Даля»
Луганск, Россия
E-mail: maloshtanovaleksey@mail.ru

Аннотация. В работе выполнено численное моделирование соленоидального намагничивающего устройства для электромагнитного контроля ферромагнитного объекта. Рассмотрены три расчётных случая: пустой соленоид, соленоид с объектом контроля из стали 20880 и соленоид с объектом контроля, содержащим поверхностный воздушный паз. Модель пустого соленоида верифицирована по аналитической формуле для магнитного поля конечного соленоида на оси; расхождение между расчётом COMSOL и аналитической оценкой составило около 0,06–0,07 %. Для ферромагнитного объекта выполнена приближённая оценка внутреннего поля через размагничивающий фактор и показано перераспределение поля методом конечных элементов. Для выделения вклада поверхностного дефекта использована разностная характеристика нормальной составляющей поля на линии над поверхностью объекта контроля. Показано, что амплитуда дефектного сигнала возрастает практически пропорционально току намагничивания.

Ключевые слова: электромагнитный контроль, магнитный поток рассеяния, ферромагнитный объект, поверхностный дефект, соленоид, COMSOL Multiphysics, метод конечных элементов.

Введение

Электромагнитные методы неразрушающего контроля применяются для выявления поверхностных и подповерхностных дефектов в ферромагнитных материалах. При намагничивании объекта контроля дефект нарушает путь магнитного потока, вследствие чего часть потока выходит в воздушную область и формирует поле рассеяния. Регистрация такого поля используется в магнитных и магнитопопорошковых методах контроля [4–6].

При анализе малых дефектов возникает проблема: полное магнитное поле определяется не только дефектом, но и намагничивающей системой, формой объекта контроля и краевыми эффектами у его торцов [5, 6]. Поэтому непосредственное сравнение распределений H_y или $|H|$ для моделей с дефектом и без дефекта может не давать наглядного результата. Для выделения вклада дефекта целесообразно использовать разностную характеристику поля, что соответствует подходу анализа локального поля рассеяния в задачах магнитного контроля [6, 8].

Цель работы - построить конечно-элементную модель соленоидального намагничивания ферромагнитного объекта контроля размером $7 \times 2 \times 2$ мм и оценить изменение магнитного поля при наличии поверхностного воздушного паза размером $0,2 \times 0,5 \times 2$ мм.

В работе последовательно рассмотрены три расчётных случая: пустой соленоид, соленоид с ферромагнитным объектом контроля и соленоид с объектом контроля, содержащим поверхностный дефект. Для пустого соленоида выполнена аналитическая проверка по формуле конечного соленоида. Для объекта контроля использована приближённая оценка внутреннего поля через размагничивающий фактор. Вклад дефекта выделен как разность нормальной составляющей поля для моделей с дефектом и без дефекта:

$$\Delta H_y(x) = H_{y,def}(x, y_s, 0) - H_{y,OK}(x, y_s, 0)$$

Элемент новизны работы заключается в построении верифицированной конечно-элементной модели соленоидального намагничивания малогабаритного ферромагнитного объекта и в количественном выделении поля рассеяния поверхностного дефекта через разностную характеристику магнитного поля над поверхностью объекта контроля.

Теоретические основы

1.1. Поле конечного соленоида

Магнитное поле вдоль оси конечного соленоида получается суммированием вкладов отдельных круговых витков по закону Био–Савара. Для соленоида длиной L , средним радиусом R , числом витков N и током I осевая компонента магнитной индукции записывается в виде [1, 2]:

$$B_x(x) = \frac{\mu_0 n I}{2} \left[\frac{x + L/2}{\sqrt{R^2 + (x + L/2)^2}} - \frac{x - L/2}{\sqrt{R^2 + (x - L/2)^2}} \right]$$

где $n = N/L$ - число витков на единицу длины.

В центре соленоида $x = 0$ выражение упрощается до:

$$H_0 = \frac{B_0}{\mu_0} = \frac{NI}{\sqrt{L^2 + 4R^2}}$$

Для бесконечно длинного соленоида используется приближение:

$$H_\infty = nI, \quad n = \frac{N}{L}$$

Однако в данной работе применялась формула конечного соленоида, так как длина катушки конечна и отношение L/R не бесконечно велико. Исходные параметры приведены в табл. 1. Из постановки известен внутренний диаметр 40 мм; толщина области намотки принята равной 1 мм, поэтому средний радиус принят $R = 20,5$ мм.

Таблица 1. Параметры соленоидального намагничивающего устройства.

Параметр	Обозначение	Значение
Длина соленоида	L	200 мм
Число витков	N	160
Внутренний диаметр	D_{in}	40 мм
Средний радиус намотки	R	20,5 мм
Токи расчёта	I	0,5; 1; 2 А
Плотность витков	$n=N/L$	800 1/м

1.2. Соленоид с ферромагнитным объектом контроля

После внесения ферромагнитного объекта аналитическая формула пустого соленоида уже не описывает распределение поля, поскольку поле зависит от нелинейной магнитной проницаемости, формы тела и краевых эффектов [5–7]. Теоретическая постановка прямой задачи задаётся уравнениями магнитостатики:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r(\mathbf{H}) \mathbf{H}$$

На границе раздела сред непрерывна нормальная составляющая магнитной индукции B и тангенциальная составляющая напряжённости H при отсутствии поверхностного тока. Для оценки порядка величины внутреннего поля использована классическая модель размагничивания вытянутого эллипсоида. Прямоугольный объект $7 \times 2 \times 2$ мм приближённо заменяется вытянутым сфероидом с полуосью $a = 3,5$ мм вдоль оси x и поперечной полуосью

$b = 1$ мм. Размагничивающий фактор вдоль длинной оси для вытянутого сфероида вычисляется по формуле [7]:

$$N_d = \frac{1-e^2}{2e^3} \left[\ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right], \quad e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

Для отношения $a/b = 3,5$ получено $e = 0.958$, $N_d = 0.090$. В линейном приближении внутреннее поле можно оценить выражением:

$$H_{in} = \frac{H_0}{1 + N_d(\mu_r - 1)}$$

Эта оценка не заменяет расчёт МКЭ для прямоугольного объекта, но даёт проверку порядка величины: при эффективной относительной проницаемости порядка 3000 для $I = 2$ А получается $H_{in} \approx 5,8$ А/м, что близко к численному результату в центральной зоне объекта.

1.3. Поверхностный дефект и поле рассеяния

Поверхностный дефект моделировался как воздушный прямоугольный паз, что соответствует идеализированному представлению нарушения сплошности в задачах магнитного контроля [4, 6]. В методах магнитного потока рассеяния дефект приводит к локальному увеличению магнитного сопротивления участка ферромагнитного объекта; часть потока замыкается через воздух и образует поле рассеяния над поверхностью [6, 8]. Так как полное поле содержит фон от соленоида и торцов объекта, дефектный вклад выделялся разностью двух расчётных случаев:

$$\Delta H_y(x) = H_{y, \text{def}}(x, y_s, 0) - H_{y, \text{OK}}(x, y_s, 0)$$

где $y_s = 1,1$ мм - линия в воздухе на расстоянии 0,1 мм над верхней поверхностью объекта контроля. Величина ΔH_y рассматривается как расчётный сигнал поля рассеяния поверхностного дефекта.

3. Постановка численной модели

Расчёты выполнены в COMSOL Multiphysics 6.4 в интерфейсе Magnetic Fields. Соленоид представлен как гомогенизированная многовитковая катушка Homogenized multiturn. Этот подход используется, когда отдельные витки геометрически не разрешаются, а область намотки рассматривается как эффективный многовитковый проводник [3].

Катушка задана как полая цилиндрическая оболочка с внутренним радиусом 20 мм и длиной 200 мм. Внутри катушки находится воздушная полость, в которой расположен объект контроля из стали 20880. Такая постановка физически корректнее сплошного цилиндра, поскольку объект контроля находится в воздушной области соленоида, а не в домене материала катушки.

Таблица 2. Геометрия и материалы расчётной модели.

Элемент модели	Геометрические параметры	Материал / назначение
Воздушная область	цилиндрический расчётный домен	Air
Соленоид	$L = 200$ мм, $D_{in} = 40$ мм, $N = 160$	Copper, Homogenized multiturn
Объект контроля	$7 \times 2 \times 2$ мм	сталь 20880, B-H curve
Дефект	$0,2 \times 0,5 \times 2$ мм	воздушный паз
Осевая линия	$x = -8,5 \dots 8,5$ мм; $y=0$; $z=0$	проверка соленоида и поля внутри ОК
Линия над поверхностью	$x = -8,5 \dots 8,5$ мм; $y=1,1$ мм; $z=0$	зазор 0,1 мм над поверхностью

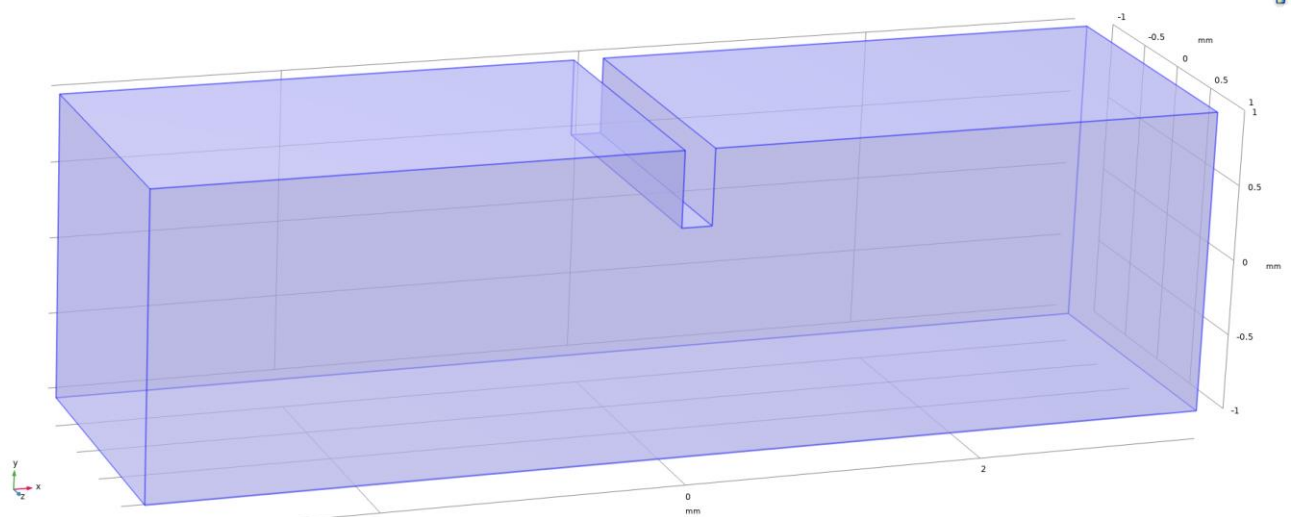


Рисунок 1. Геометрическая модель объекта контроля с поверхностным воздушным пазом.

Результаты и обсуждение

1.1. Верификация пустого соленоида

Сначала рассматривался пустой соленоид без объекта контроля. Значение H_x сравнивалось с формулой конечного соленоида на осевой линии $x = -8,5 \dots 8,5$ мм, $y = 0$, $z = 0$. Участок расположен в центральной зоне соленоида, поэтому поле на нём практически однородно.

Таблица 3 - Проверка модели пустого соленоида по аналитическому расчёту

I, А	$H=nI$, А/м	H конечного соленоида, А/м	COMSOL H_x , А/м	Ошибка, %
0.500	400.000	391.851	391.625	-0.058
1.000	800.000	783.702	783.251	-0.058
2.000	1600.000	1567.404	1566.502	-0.058

Ошибка относится только к случаю пустого соленоида. Для моделей с ферромагнитным объектом и дефектом аналитическая формула пустого соленоида не применима, поэтому там используется отдельная приближённая оценка по размагничивающему фактору и численное сравнение двух расчётных случаев.

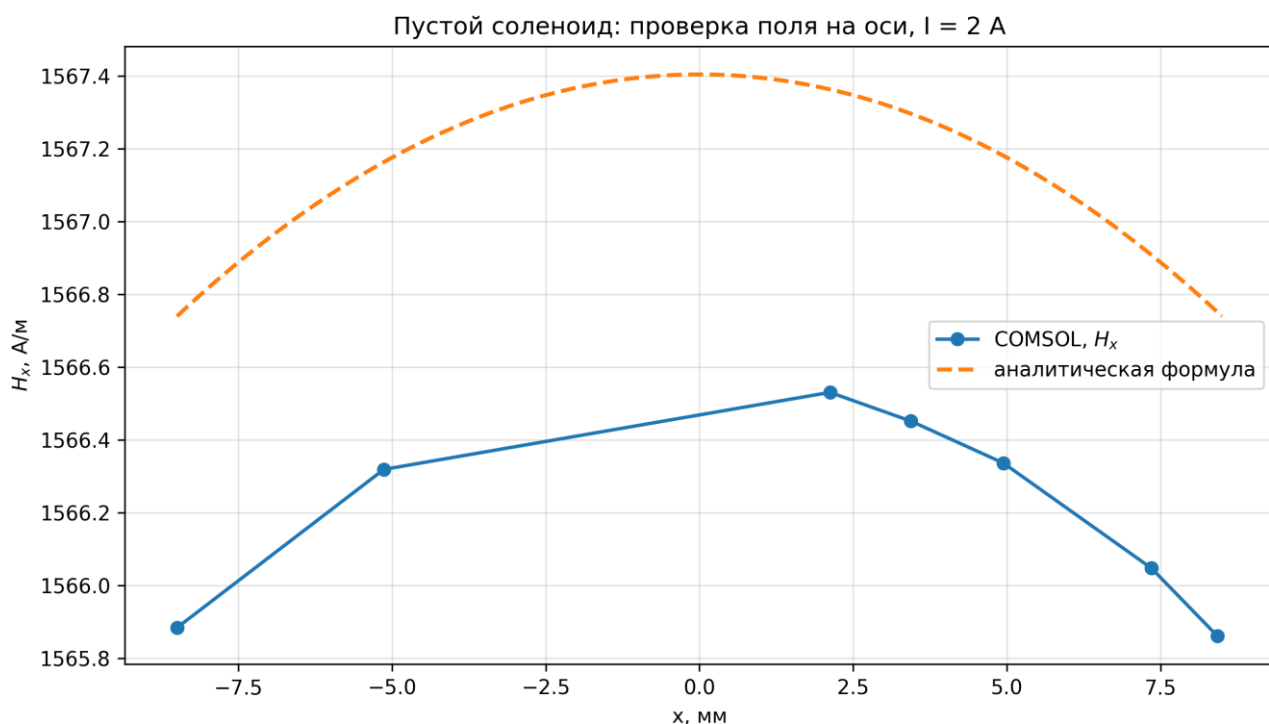


Рисунок 2. Распределение H_x на оси пустого соленоида при $I = 2 \text{ A}$.

1.2. Соленоид с ферромагнитным объектом контроля

При внесении объекта контроля из стали 20880 поле перераспределяется: в центральной зоне объекта напряжённость H мала, а вблизи торцов возникают максимумы. Это соответствует действию размагничивающего поля и краевых эффектов малого ферромагнитного тела.

Таблица 4. Поле на осевой линии для модели с объектом контроля без дефекта.

$I, \text{ A}$	H_x в центре, А/м	$ H $ в центре, А/м	$\max H $, А/м	$x \max$, мм	$\min H $, А/м	$x \min$, мм
0.500	1.380	1.380	1133.786	-3.504	0.287	3.500
1.000	2.760	2.760	2267.573	-3.504	0.573	3.500
2.000	5.520	5.520	4535.146	-3.504	1.146	3.500

Значения H_x и $|H|$ в центре ОК характеризуют поле внутри ферромагнитного тела. Максимум $|H|$ на осевой линии соответствует области торца объекта контроля, где проявляется краевой эффект. Минимум $|H|$ отражает область наименьшей напряжённости поля внутри/на границе ферромагнитного тела.

Таблица 5. Оценка поля внутри ОК по размагничивающему фактору.

$I, \text{ A}$	Оценка H_{in} , А/м	COMSOL H_x в центре, А/м	Отличие, %
0.500	1.452	1.380	-4.968
1.000	2.904	2.760	-4.968
2.000	5.808	5.520	-4.968

Совпадение оценки и COMSOL по порядку величины показывает, что резкое уменьшение H внутри ферромагнитного объекта не является численной ошибкой. Оценка

является приближённой, так как реальный объект является прямоугольным параллелепипедом, а не эллипсоидом, и сталь задана В-Н кривой.

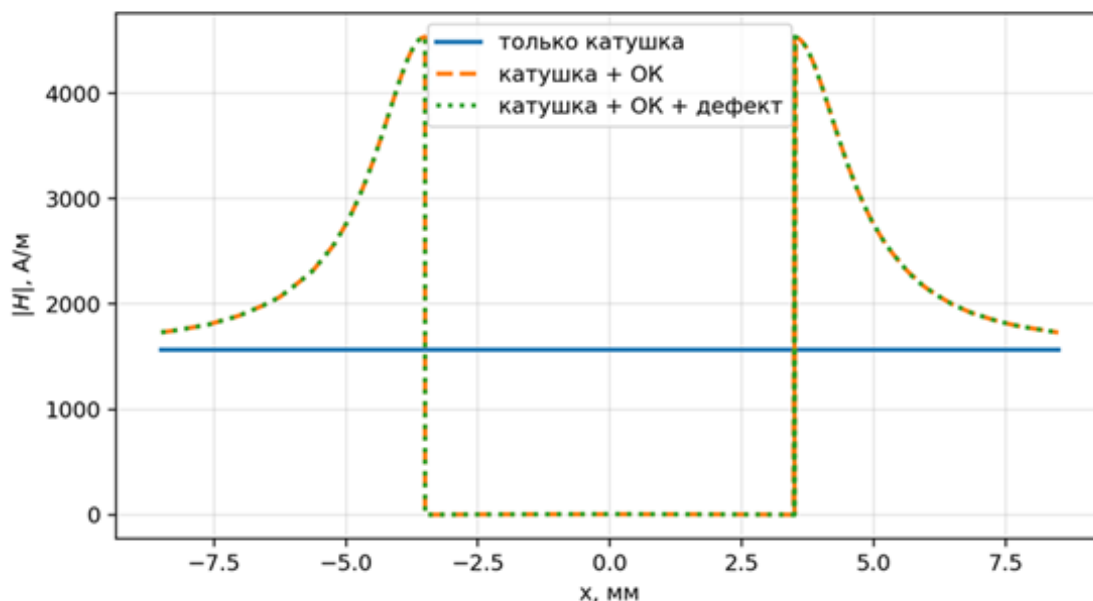


Рисунок 3. Распределение $|H|$ вдоль контрольной осевой линии $y=0, z=0$ для трёх расчётных случаев при $I = 2$ А в программе Comsol.

На контрольной осевой линии для пустого соленоида все точки находятся в воздушной полости катушки. Для моделей с объектом контроля участок $x=-3,5...+3,5$ мм соответствует ферромагнитному объекту $7 \times 2 \times 2$ мм, а участки $x < -3,5$ мм и $x > 3,5$ мм находятся в воздухе. Поэтому резкое изменение $|H|$ вблизи $x = \pm 3,5$ мм связано с торцами ферромагнитного объекта и переходом между материалами.

1.3. Соленоид с объектом контроля и поверхностным дефектом

Поверхностный дефект задан как воздушный паз шириной 0,2 мм, глубиной 0,5 мм и длиной 2 мм через ширину объекта. Для проверки влияния дефекта были рассмотрены две линии. Первая - осевая линия $y = 0$, проходящая через середину объекта. На ней дефект проявляется слабо, так как линия находится внутри ферромагнитного тела и не соответствует расположению внешнего датчика. Вторая - линия $y = 1,1$ мм, проходящая в воздухе на расстоянии 0,1 мм над поверхностью ОК. Именно эта линия интерпретируется как линия измерения поля рассеяния.

Разность между моделями с дефектом и без дефекта на осевой линии $y = 0$ приведена в табл. 6. Она нужна как контрольная характеристика, но не является основным дефектоскопическим сигналом.

Таблица 6. Разностный сигнал на оси $y=0$ в центральной зоне $x=-1...1$ мм.

I, A	$\max \Delta H_x ,$ А/м	$x, \text{ мм}$	$\max \Delta H_y ,$ А/м	$x, \text{ мм}$	$\max \Delta H ,$ А/м	$x, \text{ мм}$
0.500	0.402	-0.025	0.211	0.409	0.405	-0.025
1.000	0.804	-0.025	0.422	0.409	0.809	-0.025
2.000	1.607	-0.025	0.845	0.409	1.619	-0.025

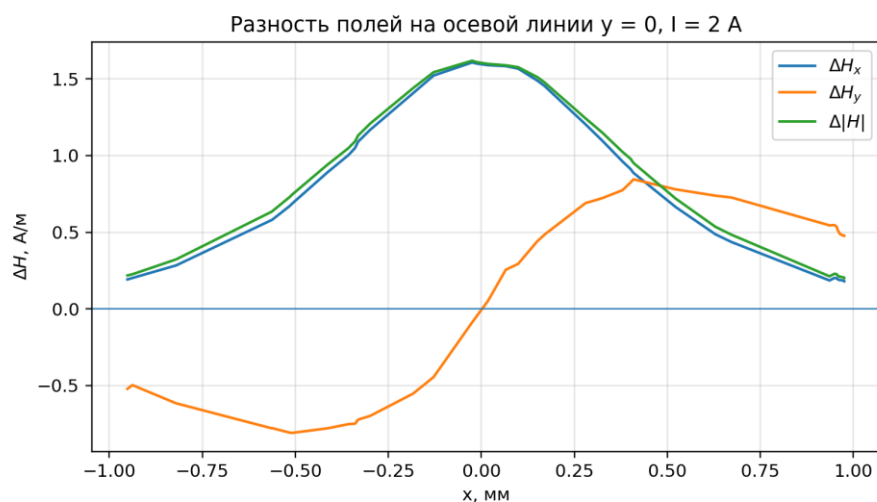


Рисунок 4. Разность полей на осевой линии $y = 0$ в центральной зоне при $I = 2$ А.

Основной дефектный сигнал получен на линии $y = 1,1$ мм, поскольку для поверхностных дефектов информативным является поле рассеяния в воздушной области над поверхностью объекта контроля [6, 8]. Верхняя поверхность ОК соответствует $y = 1,0$ мм, поэтому зазор измерения составляет 0,1 мм. Здесь нормальная компонента H_y лучше отражает выход магнитного потока в воздушную область над поверхностным пазом.

Таблица 7. Локальный дефектный сигнал на линии $y = 1,1$ мм, $x = -1...1$ мм.

I, А	max $ \Delta H_y $ над поверхностью, А/м	x, мм
0.500	2.590	0.153
1.000	5.190	0.153
2.000	10.380	0.153

В отличие от осевой линии $y=0$, линия $y=1,1$ мм расположена в воздушной области непосредственно над поверхностным пазом. Поэтому разностные компоненты поля на этой линии характеризуют поле рассеяния дефекта. Наибольшие изменения наблюдаются в центральной области $x=-1...1$ мм, что соответствует расположению дефекта.

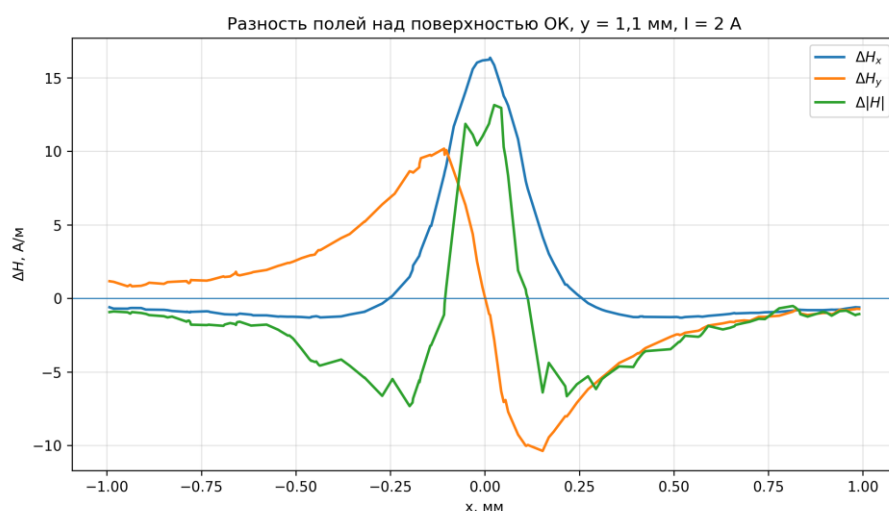


Рисунок 5. Разность компонент магнитного поля над поверхностью объекта контроля на линии $y = 1,1$ мм при $I = 2$ А.



Рисунок 6. Зависимость амплитуды дефектного сигнала от тока намагничивания.

Полные графики H_y или $|H|$ для моделей с дефектом и без дефекта визуально почти совпадают, поскольку основной вклад в полное поле дают торцы ферромагнитного объекта. Поэтому дефект выделяется не по абсолютному полю, а по разности ΔH_y . Увеличение $\max |\Delta H_y|$ от 2,59 до 10,38 А/м при росте тока от 0,5 до 2 А показывает практически линейную зависимость дефектного сигнала от тока намагничивания в исследованном диапазоне.

Сопоставление трёх расчётных случаев

Доказательная база работы состоит из трёх уровней. Первый уровень - пустой соленоид, для которого существует аналитическая формула конечного соленоида и получено расхождение менее 0,1 %. Второй уровень - соленоид с ферромагнитным ОК, для которого аналитическая формула пустого соленоида неприменима, но порядок внутреннего поля подтверждается моделью размагничивания. Третий уровень - соленоид с ОК и дефектом, где вклад дефекта выделяется как разность двух МКЭ-расчётов.

Таблица 8. Логика проверки расчётной модели.

Расчётный случай	Теоретическое обоснование	Численный результат
Только катушка	формула конечного соленоида	совпадение COMSOL с аналитикой, ошибка менее 0,1 %
Катушка + ОК	уравнения магнитостатики и оценка размагничивания	падение H в центре ОК до единиц А/м и максимумы у торцов
Катушка + ОК + дефект	поле рассеяния и разность ΔH_y	локальный сигнал над поверхностью 2,59; 5,19; 10,38 А/м

Ограничения модели

- Толщина области намотки соленоида принята расчётно, так как исходно известны внутренний диаметр 40 мм, длина 200 мм и число витков 160. При малой толщине намотки влияние на поле в центральной зоне невелико.
- Объект контроля имеет малые размеры $7 \times 2 \times 2$ мм, поэтому краевые эффекты у торцов существенно влияют на распределение полного поля. Для выделения дефекта используется разностный сигнал.

- Дефект задан идеализированным прямоугольным воздушным пазом. Реальные трещины могут иметь другую форму раскрытия и ориентацию, что является типичным ограничением расчётных моделей магнитного контроля [5, 6, 8].
- Расчёт не содержит экспериментальной валидации датчиком; результаты являются численным этапом построения модели электромагнитного контроля.

Выводы

В работе построена конечно-элементная модель соленоидального намагничивающего устройства с внутренним диаметром 40 мм, длиной 200 мм и числом витков 160. Соленоид был представлен в виде гомогенизированной многовитковой катушки, внутри воздушной полости которой размещался ферромагнитный объект контроля из стали 20880 размером $7 \times 2 \times 2$ мм.

Модель пустого соленоида была проверена по аналитической формуле для конечного соленоида. Расхождение между численным расчётом и аналитической оценкой составило около 0,06–0,07% для токов 0,5, 1 и 2 А. Это подтверждает корректность задания геометрии катушки, числа витков и тока. Данная оценка относится только к случаю пустого соленоида, поскольку при внесении ферромагнитного объекта распределение поля определяется уже не только параметрами катушки, но и магнитными свойствами, формой объекта и краевыми эффектами.

Для модели с ферромагнитным объектом контроля показано существенное перераспределение магнитного поля. В центральной зоне объекта напряжённость поля снижается до единиц А/м, тогда как у торцов объекта возникают максимумы $|H|$, достигающие 4535 А/м при токе 2 А. Приближённая оценка внутреннего поля через размагничивающий фактор дала $H_{in} \approx 5,8$ А/м при $I=2$ А, что близко к численному значению 5,52 А/м и подтверждает физическую правдоподобность полученного результата.

Поверхностный воздушный паз размером $0,2 \times 0,5 \times 2$ мм вызывает локальное изменение магнитного поля в области над дефектом. На линии $y=1,1$ мм, расположенной на расстоянии 0,1 мм над поверхностью объекта контроля, при токе 2 А получены значения $\max|\Delta H_x|=16,37$ А/м, $\max|\Delta H_y|=10,38$ А/м и $\max|\Delta|H||=13,15$ А/м. Амплитуда нормальной составляющей дефектного сигнала $\max|\Delta H_y|$ составила 2.59, 5.19 и 10.38 А/м для токов 0,5, 1 и 2 А соответственно, что показывает практически линейный рост сигнала с увеличением тока намагничивания.

Полученные результаты показывают, что для малых поверхностных дефектов анализ полного поля H_y или $|H|$ недостаточно информативен из-за влияния фонового поля соленоида и краевых эффектов ферромагнитного объекта. Более наглядным является разностный подход, при котором вклад дефекта выделяется сравнением двух моделей: объекта контроля без дефекта и объекта контроля с дефектом. Предложенная расчётная схема может быть использована как базовая модель для дальнейшего анализа влияния глубины, раскрытия, ориентации и положения поверхностных дефектов при электромагнитном контроле ферромагнитных материалов.

Список литературы

1. Cochran J.F., Heinrich B. Applications of Maxwell's Equations. Section 4.3: Standard Problems; magnetic field along the axis of a solenoid. Physics LibreTexts. URL: https://phys.libretexts.org/Bookshelves/Electricity_and_Magnetism/Book%3A_Applications_of_Maxwells_Equations_%28Cochran_and_Heinrich%29/04%3A_The_Magnetostatic_Field_I/4.03%3A_Standard_Problems
2. Physics LibreTexts. Common Magnetic Field Models: magnetic field of a finite solenoid and infinite-solenoid approximation. URL: https://phys.libretexts.org/Courses/Kettering_University/Electricity_and_Magnetism_with_Applications_to_Amateur_Radio_and_Wireless_Technology/08%3A_The_Magnetic_Field/8.05%3A_Common_Magnetic_Field_Models
3. COMSOL Multiphysics 6.4 Documentation. AC/DC Module User's Guide: Coil feature. URL: https://doc.comsol.com/6.4/doc/com.comsol.help.acdc/acdc_ug_magnetic_fields.08.061.html
4. ГОСТ 21105–87. Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004545>

5. Новиков В.Ф., Бахарев М.С., Нерадовский Д.Ф. и др. Физические основы методов неразрушающего контроля качества изделий: учебное пособие. 2-е изд. Тюмень: ТюмГНГУ, 2012. 106 с.
6. Неразрушающий контроль: справочник: в 8 т. / под ред. В.В. Ключева. Т. 6: Магнитные методы контроля. М.: Машиностроение, 2006. 848 с.
7. Osborn J.A. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. *Physical Review*. 1945. Vol. 67. P. 351–357. DOI: 10.1103/PhysRev.67.351.
8. E. Li, Y. Chen, X. Chen, J. Wu. Defect Width Assessment Based on the Near-Field Magnetic Flux Leakage Method / *Sensors*. 2021. Vol. 21, No. 16. Article 5424. DOI: 10.3390/s21165424.

**РАЗРАБОТКА ПРЕДЛОЖЕНИЙ ПО УПРАВЛЕНИЮ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ В ХОДЕ РЕАЛИЗАЦИИ
АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Преображенский А.П.¹, Прищеп Э.М.², Аветисян Т.В.³, Преображенский Ю.П.⁴

Воронежский институт высоких технологий

¹д-р техн. наук, проф., e-mail: app@vivt.ru

²студент, e-mail: evelinaprishep@yandex.ru

³преподаватель, e-mail: vtatyana.avetisyan@mail.ru

⁴канд. техн. наук, доц., e-mail: petrovich@vivt.ru

Анотация. В работе рассматривается задача управления процессом создания объектов в аддитивном производстве. Представлены основные этапы осуществления контроля в производственном процессе. Даны рекомендации по модели многокритериальной оптимизации, которая применяется в системе автоматизированного проектирования. Представлены результаты, показывающие улучшенные характеристики объектов в аддитивном производстве на основе предлагаемого подхода.

Ключевые слова: аддитивное производство, оптимизация, технологический процесс, система, автоматизация.

Введение

Организация различных видов технологических процессов (ТП) играет большую роль при использовании аддитивных технологий, когда создаются соответствующие объекты. Простые объекты следует формировать с учетом заданных характеристик качества. Это связано с тем, что объекты объединяются на основе системного подхода в более сложные структуры [1]. При этом используются различные виды оптимизационных подходов. Для создания сложных моделей требуется вести синтез математических моделей. Высокий уровень качества требуется при формировании объектов в аддитивном производстве в космической, военной, авиационной и других видах промышленности [2].

Целью данной работы является разработка предложений по системе обеспечения производства объектов аддитивного производства с высокими характеристиками качества.

При рассмотрении особенностей реализации создания объектов в производственной системе требуется обеспечить согласование в ТП между управляемыми и управляющими параметрами. Не всегда могут использоваться математические подходы для описания ТП вследствие старения элементов оборудования, а также нестабильности параметров. Это определяет некоторые трудности в ходе практической реализации системы.

Для того, чтобы решать задачи, связанные с управлением ТП, необходимо опираться на комплексный подход. В нем учитывается многокритериальный характер производства, применяются адаптивные подходы для того, чтобы осуществлять коррекцию необходимых моделей. Это позволяет обеспечить высокий уровень качества в ходе создания моделей.

Нами был проведен анализ по основным подходам, которые применяются в настоящее время для того, чтобы в определенной мере решать задачи, связанные с улучшением формирования аддитивных объектов. Машинное обучение позволяет реализовать принцип самообучаемости [3]. При этом существует вероятность того, что произойдет закливание алгоритма, а также процесс обучения потребует много времени.

В некоторых случаях полезным является применение самосогласованной модели, чтобы корректным образом описать механические, а также тепловые эффекты внутри объектов [4]. Для повышения эффективности проведения анализа можно использовать подходы, базирующиеся на имитационном моделировании [5]. Чтобы по объектам аддитивного производства определять их пространственную ориентацию могут быть использованы соответствующие механизмы [6]. Поскольку процессы производства являются децентрализованными, важно корректным образом обеспечить их децентрализацию [7]. Поскольку большая роль при формировании объектов в аддитивном производстве при условиях того, что начальные условия являются нестационарными, принадлежит правильному описанию процессов теплопереноса, особенно с учетом скрытой теплоты плавления, можно использовать результаты исследования [8].

В разрабатываемом комплексном подходе, позволяющем вести управление различными видами ТП, необходимо ориентироваться на обеспечение гибкости разных алгоритмов, а также на применение аналитических выражений в вычислительных процедурах, которые обладают, по возможности, большей простотой.

Исследование возможностей управления для процессов аддитивного производства.

Чтобы обеспечить формирование объектов в аддитивном производстве с требуемыми характеристиками при планировании ТП следует ориентироваться на некоторую совокупность стандартных операций. За счет соответствующего выбора из такой совокупности множества операций, а также последовательности их выполнения возникают возможности для подбора требуемого состояния объекта при аддитивном производстве [9]. Поскольку операции будут идти друг за другом, то для описания производственных процессов можно опираться на дискретный подход. Фиксация значений выбранных операций может быть реализована только после окончания операции. Поскольку операции могут выполняться параллельным образом, это необходимо при построении оптимизационных процедур учитывать в разрабатываемой системе [10]. На практике качество формируемых объектов зависит от различных особенностей ТП, в том числе от внешних случайных факторов. Ход ТП оказывает влияние на свойства объектов, связанные с их качеством. От требуемых значений параметры качества будут отклоняться, необходимо обеспечивать приемлемое отклонение. Кроме того, для различных партий сырья может наблюдаться разброс. Это может привести к тому, что даже при условиях сохранения в пределах допуска, значения параметров качества будут неприемлемыми с точки зрения практического применения [11, 12].

Если в аддитивном производстве обозначать главные шаги, то мы рекомендуем следующие:

1. Проектирование объектов с применением программных продуктов САПР.
2. Сохранение в STL-файлах ключевых параметров.
3. Использование параметров при формировании задачи для работы оборудования.
4. Для каждого элемента оборудования проверка условий его функционирования и настройка режимов работы.
5. Реализация основных этапов формирования аддитивного объекта.
6. Передача объекта из оборудования к центру обработки.
7. Осуществление последующей обработки объекта.
8. Использование объекта по его основному назначению.

В ТП есть параметры, которые являются случайными, а также обусловленные неидеальностью применяемой аппаратуры. Управляющие воздействия внутри системы если проводить анализ многомерного ТП дают возможности для того, чтобы обеспечить процессы преобразования входных параметров в выходные параметры. Модель, описывающая ТП может быть как эмпирической, так и теоретической. Такие модели могут привлекаться для

того, чтобы обеспечить формирование необходимых алгоритмов, на основе которых будет осуществляться управление.

Построение алгоритмов управления будет происходить с использованием этих моделей.

Для аддитивного производства нами предлагается проведение контроля его проведения с применением схемы, которая показана на рис. 1. Рассматривается совокупность

входных параметров $\sum_{j=1}^l X_{jn} = \{x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{ln}\}$. Например, анализируется скорость

поступления материала из головки экструдера, размеры формируемого объекта, плотность используемого материала и др. Далее, внутри системы совокупность параметров подвергается обработке. Это позволяет получить на выходе совокупность параметров

$\sum_{i=1}^k Y_{in} = \{y_{1n}, y_{2n}, \dots, y_{kn}\}, i=1..k, j=1..l$. В качестве таких параметров могут

рассматриваться различные характеристики аддитивного объекта, например: прочность на изгиб и растяжение, мощность передаваемого теплового потока и др.

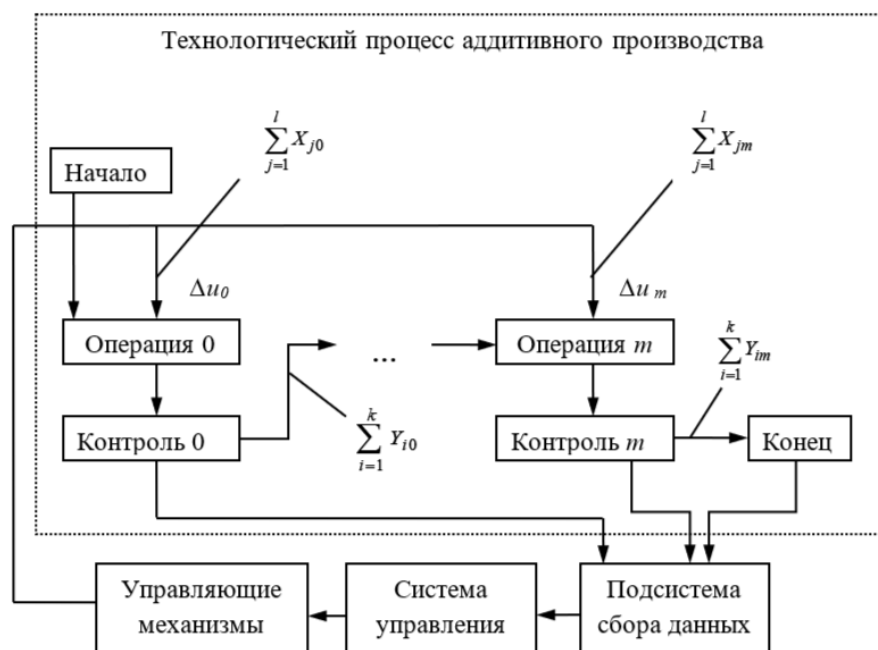


Рисунок 1. Основные этапы проведения контроля для аддитивного производства.

Совокупность выходных параметров $\sum_{i=1}^k Y_{in}$ анализируется с точки зрения выбранных

критериев качества. В тех случаях, когда критерии не будут выполнены, происходит выполнение управляющего воздействия. На этом принципе основывается работа модуля оптимизации в системе проектирования

Если проводить анализ ключевых возможностей оптимизации, то, с нашей точки зрения, перспективными являются такие направления:

1. Анализ работы системы с привлечением пассивного и активного эксперимента [13].
2. Для уменьшения разброса выходных параметров изменение настроек в системе.

3.Определение при процессах проектирования в системе необходимых параметров технологических операций.

Оптимизация ведет к тому, что относительно надежности и качества объектов аддитивного производства будут формироваться контролируемые критические параметры.

Предложения по формированию для аддитивного производства САПР

Проведенный анализ особенностей формирования аддитивных объектов показывает, что необходимо в ходе проектирования учитывать большое число параметров [14, 15]. Мы предлагаем использовать систему автоматизированного проектирования (САПР). На рис. 2 приведена ее схема.

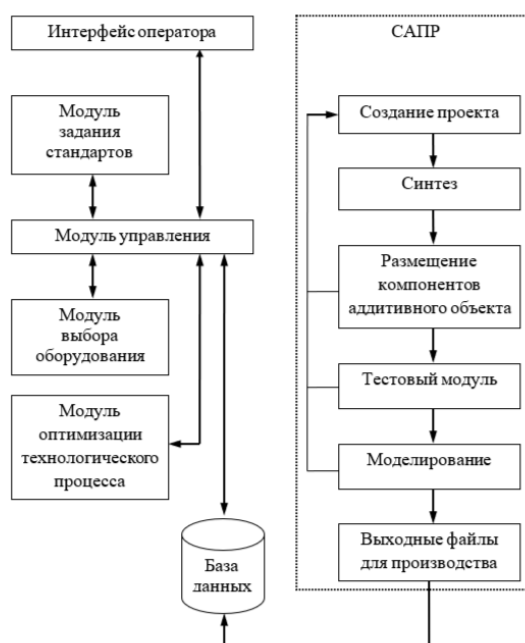


Рисунок 2. Схема САПР, используемой в аддитивном производстве при разработке различных объектов.

На первом этапе важно обозначить основные требования к создаваемому проекту. Далее необходимо для программной системы подготовить файлы, в которых описываются все характеристики разрабатываемых объектов [16, 17]. Оборудование, на котором реализуются процессы производства будет выбираться исходя из параметров и настроек в созданных файлах. Различные виды допусков по характеристикам объектов аддитивного производства могут быть заданы на основе модуля, в котором указываются стандарты. Поскольку в ходе создания объектов можно выделить определенные показатели качества, а также увидеть влияние неконтролируемых параметров, требуется применение математических моделей. Мы предлагаем для того, чтобы осуществлять оптимизацию ТП, соответствующий модуль в САПР, в котором такие модели хранятся.

Данные о ТП с привлечением модуля управления будут отправлены к техническому работнику. Он будет получать данные о надежности с применением модуля оптимизации. То есть, предлагаемая подсистема дает возможности для того, чтобы проводить настройки оборудования, чтобы реализовывать конкретную партию аддитивных объектов. При этом число бракованных изделий будет уменьшаться [18].

На рис. 3 показана разработанная авторами функциональная схема для подсистемы оптимизации ТП. При помощи головной программы для ТП параметры и настройки передаются с тем, чтобы корректировать настройки оборудования. Программы диалогового взаимодействия требуются для того, чтобы в ручном режиме корректировать ТП [19].

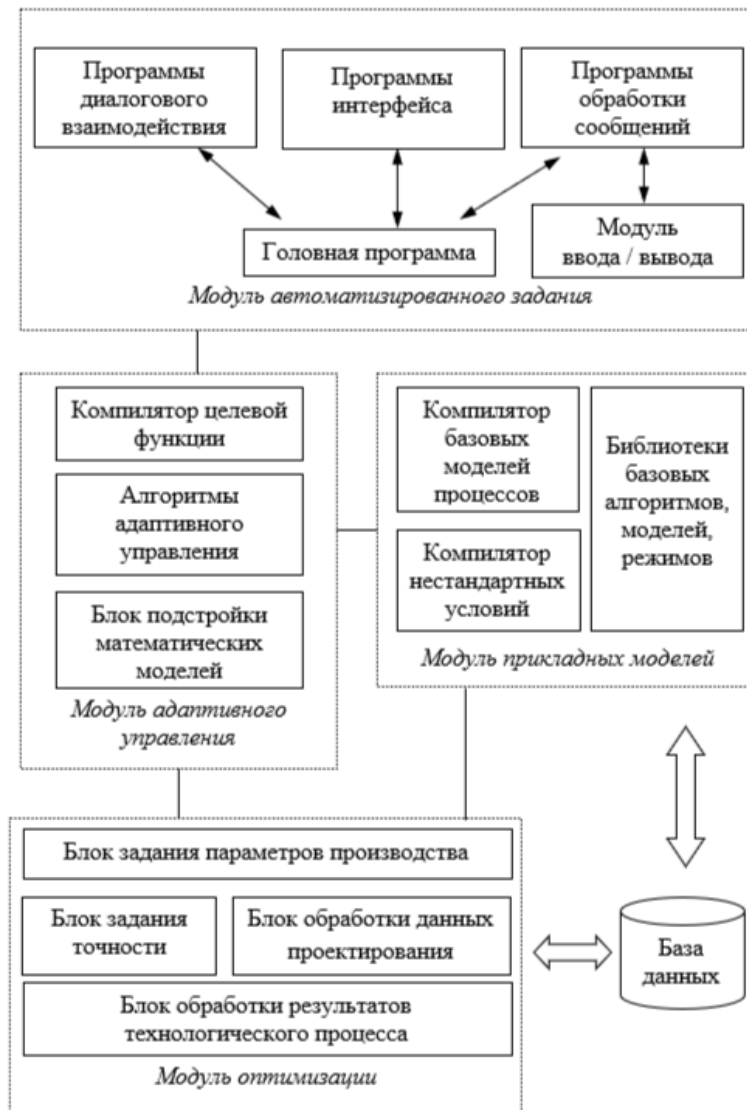


Рисунок 3. Функциональная схема, соответствующая подсистеме оптимизации ТП в ходе аддитивного производства.

Модуль адаптивного управления основывается на том, что для модели, которая получается из модуля прикладных моделей, осуществляется подстройка. После этого происходит передача к модулю автоматизированного задания.

В базе данных сохраняются характеристики адаптивного управления, параметры ТП и настройки оборудования, чтобы их применять для производства следующих объектов в аддитивном производстве.

Особенности многокритериальной оптимизации технологического процесса

Достаточно часто при многокритериальной оптимизации ТП требуется, чтобы было построено множество Парето внутри пространства критериальных функций. Есть несколько подходов, которые позволяют решать такую задачу с точки зрения сведения ее к одному критерию, а именно:

- 1) метод свертки критериев (может быть линейным или мультиплексным);
- 2) минимаксные методы;
- 3) дискриминационный метод.

Для последнего подхода укажем предложения по дополнениям в метод анализа иерархий Т. Саати [20].

Примером дискриминационного метода является метод анализа иерархий Т. Саати [20], для которого предложим некоторые дополнения.

Когда реализуется метод анализа иерархий Т. Саати, то необходимо создавать матрицу парных сравнений с точки зрения критериев качества. После этого происходит создание матрицы согласования важности критериев. Т. Саати была предложена шкала оценки критериев качества, в которой было девять уровней. Чтобы матрица была согласованная, ее индекс согласования должен быть равен 0. Это не всегда получается вследствие того, что могут быть ошибки в экспертных оценках. В табл. 1 показана матрица согласования важности критериев, на основе которой сложно оценивать критерии.

Таблица 1. Матрица, показывающая степень согласования важности критериев.

Значение оценки	Соответствующая степень влияния
1	Наличие равноценности по влиянию
3	Наличие определенного преимущества
5	Наличие сильного преимущества
7	Наличие очень сильного преимущества
9	Наличие наивысшего преимущества

Анализ, выполненный в работе [20], демонстрирует, что при превышении числа критериев 8, по согласованности могут быть необоснованные значения. Помимо этого, однозначные оценки не всегда могут быть даны экспертами. То есть, необходимо осуществить действия по уточнению шкалы.

Предлагается использовать шкалу, для которой дано обозначение шести значений, которые соответствуют относительной важности (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики предлагаемой шкалы, показывающей оценки влияния, связанных с критериями качества.

Оценка	Степень влияния	Примечание
1	Параметры рассматриваются в виде равноценных	
3	Наличие определенного преимущества (являющегося несущественным)	
5	Наличие сильного преимущества (являющегося существенным)	
2,4	Наличие промежуточных значений	2 – критерий соответствия слабого (минимального) преимущества 4 – критерий заметного преимущества
6	Критерий, который будет наиболее важным	Рассматривается в виде важнейшего критерия качества
0	Критерии являются несравнимыми	Существуют трудности для эксперта в выдаче оценки.

То есть, осуществлено уменьшение шкалы, чтобы обеспечить при оценках влияния параметров на качество большую однозначность, отдельно выделена оценка 0 и оценка 6. В связи с введением новой шкалы необходимо было обозначить новые индексы согласованности матриц. При этом 55 матриц случайным образом были сгенерированы и проанализированы. Они имели порядок от 2 до 7. Итоговые результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3. Определенные индексы согласованности матриц, которые соответствуют новой шкале оценок.

Показатель	Число параметров качества					
	1	2	3	4	5	6
Случайный индекс согласованности	0	0	0,253	0,483	0,495	0,524

Результаты управления созданием объектов на основе модели, использующей подстройку

Для того, чтобы продемонстрировать работоспособность предлагаемого подхода были проведены экспериментальные исследования. При создании объектов на основе ABS пластика использовался принтер Picasso 3D Designer X. Для тестирования характеристик объекта применялся образец типа 1, который приведен в ГОСТ 11262–2017 Пластмассы. Необходимо было рассмотреть прочностные характеристики исследуемых объектов. В качестве примера, приведем результаты исследования для случаев, когда происходят процессы растяжения. Основные характеристики оборудования (INSTRON 5982) были следующими:

- 1.Использовалась нить, в которой ширина была 0,43 мм,
- 2.В экструдере было сопло с диаметром 0,31 мм.
- 3.Значение коэффициента подачи пластика 0,97.
- 4.Значение скорости печати было 80 мм/с.
- 5.Для обеспечения печати в экструдере поддерживалась температура 263 °С.
- 7.Температура, соответствующая начальному слою, была 114 °С.
- 8.Последующие слои соответствовали температуре 101 °С.

Необходимо было обеспечить удовлетворение противоречивым требованиям. С одной стороны число нитей должно быть больше, чтобы объект был более прочным, с другой стороны – необходимо стремиться к возможно меньшей массе. То есть, в задаче требуется определить оптимальное значение числа нитей k . При необходимо осуществлять подстройку входных параметров [21].

Согласно ГОСТ 11262–2017 Пластмассы для проведения экспериментальных исследований были созданы 14 партий аддитивных объектов. Из них были выбраны 3 партии, по которым наиболее полным образом наблюдалось соответствие настроек по оборудованию. По результатам исследований было установлено, что в первых двух партиях необходимо корректировать число нитей от 7 к 9. Для третьей партии требуется вести коррекцию числа нитей от 8 к 9.

На основе полученных результатов при решении задачи для каждой партии определен предел прочности (табл. 4). Это позволило в целом улучшить характеристики создаваемых объектов.

Таблица 4. Таблица результатов определения предела прочности объектов.

№ партии	Предел прочности, соответствующего растяжению объекта, МПа	
	До процесса оптимизационного	После оптимизационного процесса
1	34,712	35,325
2	34,701	35,154
3	34,705	35,123

Рассмотрим, каким образом применяется алгоритм для указанных объектов аддитивных технологий.

В работе [22] была построена на основе обработки экспериментальных данных математическая модель для аддитивной детали:

$$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,0229 \cdot \theta^2 + 1,1488 \cdot \theta + 8,798, \quad (1)$$

где σ – процент прочности, если осуществляется изгиб объекта на основе четырехгранной схемы;
 θ – процент заполнения материала.

Для проверки работы алгоритма при учете ошибок в экспериментальных данных, а также неточностей в измерительных приборах модель была изменена следующим образом:

$$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,024 \cdot \theta^2 + 1,15 \cdot \theta + 8,7. \quad (2)$$

В итоге требуется осуществить преобразование модели (1) в модель (2).

Обработка по экспериментальным данным проходила таким образом: осуществлялось построение математической модели на основе самых последних двух партий аддитивных объектов. Первая партия связывалась с моделью (1), а другие партии – с моделью (2).

В табл. 5 показаны результаты моделирования, которые получаются в результате использования алгоритма адаптивного управления.

Таблица 5. Характеристики математической модели аддитивного производства, которая формируется при учете того, как меняются экспериментальные данные.

№ партии	Модель ИС
1	$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,0229 \cdot \theta^2 + 1,1488 \cdot \theta + 8,798$
2	$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,023 \cdot \theta^2 + 1,149 \cdot \theta + 8,75$
3	$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,0235 \cdot \theta^2 + 1,1495 \cdot \theta + 8,73$
4	$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,024 \cdot \theta^2 + 1,15 \cdot \theta + 8,7$
5	$\sigma = 0,0002 \cdot \theta^3 - 0,024 \cdot \theta^2 + 1,15 \cdot \theta + 8,7$

Видно, что к четвертой партии приходим к математической модели, в которой учитывается ТП, который получается по факту при создании объектов аддитивного производства. При этом по неконтролируемым параметрам влияние постоянной составляющей за счет подстройки модели была осуществлена компенсация. Если осуществлять прогнозирование по созданию более качественных объектов аддитивного производства на базе «метода трех сигм» [23], с учетом того, что технологическое оборудование является неидеальным то можно обеспечить повышение предела прочности при изгибе образца на 3–5 %.

Заключение

Рассмотрены возможности управления ТП при реализации аддитивного производства. Предложена оптимизационная модель для определения характеристик создаваемых объектов. Модель реализована в САПР. Показаны возможности подстройки модели, что позволило обеспечить адаптацию управления. На основе полученных результатов можно обеспечить повышение предела прочности при изгибе образца на 3–5 %.

Список литературы

1. Трубашевский Д. Б. Аддитивные зарисовки, или Решения для тех, кто не хочет продолжать терять деньги. Воронеж: Умное производство, 2021. 203 с.
2. Козлова Д.Н., Преображенский А.П., Токарева Н.М., Шунулина В.В. Проблемы аналитического контроля в литейном и аддитивном производстве. Вестник Воронежского института высоких технологий. 2022. № 3 (42). С. 21-23.

3. Пат. 2722525 RU МПК МПК G06N 20/00, B29C 64/393, B33Y 50/02 Адаптивное управление процессами аддитивного производства в реальном масштабе времени с использованием машинного обучения. Мехр, Э., Эллис, Т., Нун, Д., заявл. 23.05.2018, опубл. 01.06.2020 Бюл. № 16. 79 с.
4. Хамидуллин Б.А., Мансуров Ш.Р., Рахимова Л.Р., Романова Д.С., Цивильский И.В. Моделирование динамики, структурной механики и теплообмена частиц порошка для аддитивных лазерных технологий. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее»: материалы IV международной конференции (г. Москва, 30 мар. 2018 г.), с.142-156.
5. Соболева П.В., Князева А.Г. Численное исследование влияния оптических свойств порошковой среды на характер распределения температуры в процессе лазерной обработки. Математическое моделирование в естественных науках. 2016. Т. 1. С. 348-353.
6. Гречухин А.Н., Куц В.В., Разумов М.С., Ванин И.В. Динамическое управление процессом аддитивного формообразования с применением 5-координатного технологического оборудования. Известия Юго-Западного государственного университета. 2019. Т. 23, № 1. С. 8-20.
7. Абрамов И.В. Управление цифровым аддитивным производством: особенности и перспективы. Экономика и управление. 2023. 29(5). 574-580.
8. Щербаков А. В., Родякина Р. В., Кожеченко А. С., Вахмянин Н. М., Гапонова Д. А., Рубцов В. П. Особенности управления процессом электронно-лучевого аддитивного формообразования. Электронная обработка материалов. 2018. №2. С. 54-62.
9. С. Н. Григорьев, И. Ю. Смуров Перспективы развития инновационного аддитивного производства в России и за рубежом. Инновации 2013. Т. 10, № 180. С. 76—82.
10. Алёшин Н.П., Григорьев М.В., Щипаков Н.А., Прилуцкий М.А., Мурашов В.В. Применение методов неразрушающего контроля для оценки качества деталей непосредственно в процессе аддитивного производства. Дефектоскопия. 2016. № 9. С. 64—71.
- Косушкин П. Неразрушающий контроль качества в аддитивном производстве. Вектор высоких технологий, №2 (31). 2017. с. 28-30.
12. Шувалова А.М., Филимонов А.С., Галиновский А.Л. Исследование возможности применения технологии селективного лазерного спекания для изготовления аэродинамических моделей. Вестник Московского авиационного института. 2023. Т. 30. № 2. С. 46-50.
13. Лапач С.Н. Планирование в пассивном эксперименте. Математические машины и системы. 2013. № 4. С. 156-160.
14. Gibson I., Rosen D., Stucker B. Additive Manufacturing Technologies. Springer New York., 2015. 498 p.
15. Галиновский А.Л., Филимонов А.С., Баданина Ю.В., Долгих А.И. Сравнительно-сопоставительное исследование программных комплексов трехмерного численного моделирования путем анализа результатов топологической оптимизации изделий ракетно-космической техники. Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2023. № 1 (754). С. 42-51.
16. Козлова Д.Н., Преображенский А.П., Шунулина В.В. Анализ особенностей методов, применяемых в ходе моделирования объектов в аддитивных технологиях. Вестник Воронежского института высоких технологий. 2022. № 2 (41). С. 51-53.
17. Козлова Д.Н., Преображенский А.П., Токарева Н.М., Шунулина В.В. Формирование 3d-объектов: некоторые особенности. Вестник Воронежского института высоких технологий. 2022. № 1 (40). С. 61-63.
18. Преображенский А.П., Чопоров О.Н. Алгоритмизация и оптимизация технологических процессов создания изделий интегральной электроники. Информационные технологии моделирования и управления. 2017. Т. 104. № 2. С. 84-93.
19. Львович И.Я., Преображенский А.П., Чопоров О.Н., Щербатых С.С., Тамбовцев Г.А. Разработка подсистемы оптимизации технологического процесса производства радиоэлектронной аппаратуры. DSPA: Вопросы применения цифровой обработки сигналов. 2016. Т. 6. № 4. С. 717-720.
20. Саати, Т. Принятие решений. Метод анализа иерархий. М. : Радио и связь, 1993. 278 с.
21. Цыпкин Я. З. Основы информационной теории идентификации. М.: Наука, 1984. 320 с.
22. Балашов А.В., Маркова М.И. Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3d-печатью. Инженерный вестник Дона. 2019. № 1 (52). С. 66-80.
23. Фаюстов А. А. Ещё раз о критериях отсеивания грубых погрешностей. Законодательная и прикладная метрология. 2016. № 5. с. 25–30.

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ТИТАН-ЖЕЛЕЗО С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И 3D ПРОТОТИПИРОВАНИЯ

Кудияров В.Н., Эльман Р.Р., Курдюмов Н.Е., Пушилина Н.С.

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
Инженерная школа ядерных технологий, Отделение экспериментальной физики
Томск, Россия
E-mail: kudiyarov@tpu.ru

Введение

Переход к экологически чистой энергетике требует создания эффективных и безопасных систем хранения водорода. Металлогидридные системы хранения представляют собой одну из перспективных технологий аккумулирования водорода, применимую для решения широкого круга научно-технических и производственных задач [1-2]. Однако основной технической проблемой таких систем остается низкая скорость сорбции и десорбции водорода, вызванная плохим теплообменом внутри металлогидрида [3-4]. Решение этой задачи в данной работе строится на интеграции аддитивных технологий (3D-печати) и современных методов цифрового проектирования. Использование 3D-печати позволяет создать реакторы со сложной внутренней геометрией и развитыми поверхностями теплообмена, которые сложно изготовить традиционными методами. Ключевым этапом разработки систем металлогидридных систем хранения водорода является математическое моделирование тепло- и массопереноса. Численные методы позволяют проанализировать распределение температурных полей и кинетики поглощения водорода в зависимости от геометрии напечатанных структур. Это позволяет еще на этапе проектирования оптимизировать конструкцию реактора, обеспечив максимально быстрый отвод тепла реакции и минимизацию массогабаритных характеристик системы. Таким образом, сочетание численного моделирования и 3D-печати открывает путь к созданию высокоэффективных и компактных накопителей водорода нового поколения.

Экспериментальная часть

Для моделирования процессов сорбции водорода были спроектированы модели металлогидридных систем хранения водорода с засыпкой TiFe с теплообменными элементами различной геометрии. 3D-модель и схема металлогидридной системы хранения водорода, а также 3D-модели ребер различных геометрий приведены на рисунках 1 и 2 соответственно.

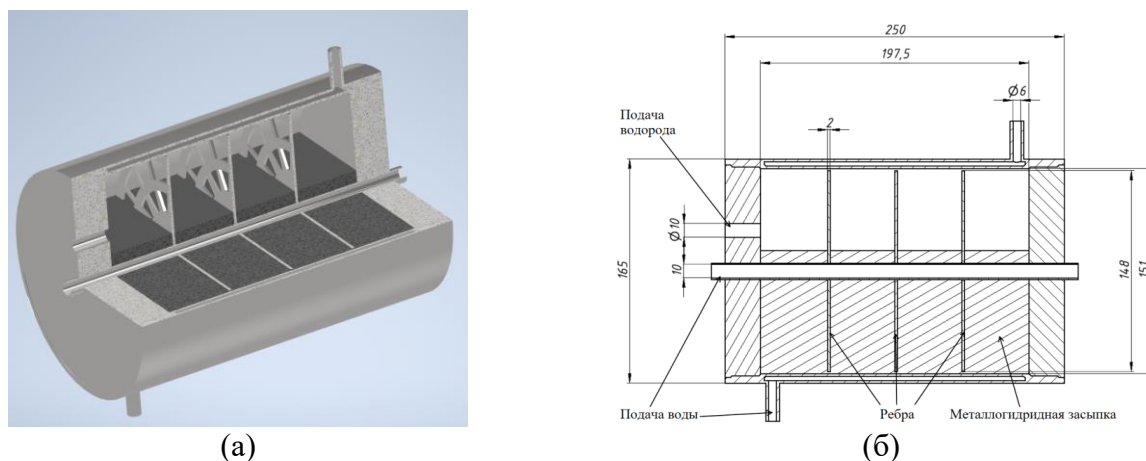


Рисунок 1. 3D-модель (а) и чертеж (б) металлогидридной системы хранения водорода.

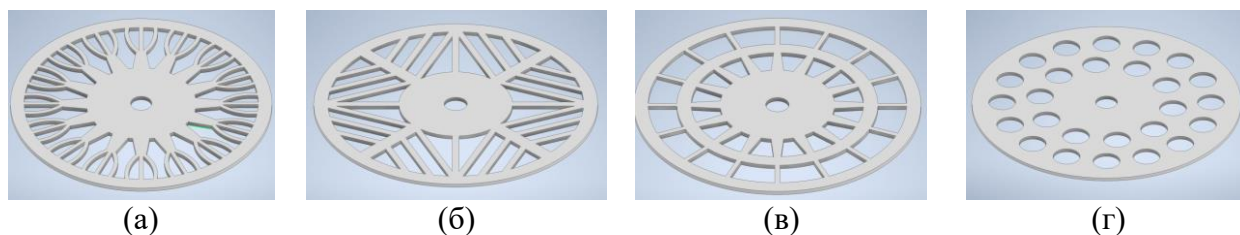


Рисунок 2. 3D-модели ребер различных геометрий: древовидная (а), листовидная (б), лучевидная (в) и геометрия с отверстиями (г).

Система представляла собой цилиндрическую камеру с каналами для охлаждающей жидкости высотой 250 мм, диаметром 165 мм и внутренним диаметром 148 мм, заполненной на 60% интерметаллическим сплавом TiFe, двух крышек, одна из которых имела отверстие для подачи водорода. Система предполагала наличие внешних трубок для подачи теплоносителя (воды) с температурой 10 °С, которая циркулировала по каналу, находившемуся между внутренней и внешней стенками камеры. Таким образом, для данной системы хранения водорода реализовано водяное охлаждение. Давление водородосодержащей смеси составляло 25 бар. Начальная концентрация водорода в засыпке составляла 0,041 масс.%. Для модели предполагалось варьирование геометрии и количества теплообменных элементов (ребер). Всего было выбрано 4 типа ребер, диаметром 148 мм и толщиной 2 мм каждый. Были введены некоторые допущения: газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов; свойства компонентов газа постоянны; при моделировании не учитывается тепловое расширение засыпки, однако для выбранных моделей металлгидридных систем хранения водорода было реализовано свободное пространство 40%; существует локальное термическое равновесие между материалом-накопителем и газовой смесью; теплообмен между внешними стенками металлгидридной системы хранения и внешней средой не учитывается. Поток охлаждающей жидкости (воды) задается как ламинарный, скорость потока на входе равняется 0,5 м/с. Для описания поля течения газа в свободном объеме использовались уравнения неразрывности и Навье-Стокса. Так, для описания сорбционных свойств материалов-накопителей водорода $Requ(Tx, x)$ в математической модели была задана интерполяционная функция, представляющая собой изотерму сорбции водорода. Физические параметры материалов для хранения водорода, используемые при моделировании, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые физические параметры металлгидридной засыпки, использованные при моделировании.

Параметр	Обозначение	Значение для TiFe
Средний размер частиц	d_p	10 мкм
Пористость	ε	0,5
Молярная масса вещества	M_s	98 г/моль
Энтальпия реакции сорбции	ΔH	$-30,5 \cdot 10^3$ Дж/моль
Энергия активации сорбции	E_a	$23 \cdot 10^3$ Дж/моль
Константа скорости реакции	C_a	16,4 1/с
Теплоемкость	C_{ps}	416 Дж/(кг·К)

Теоретическая емкость была принята за 2,03 масс.% для сплава TiFe. Значения среднего размера частиц, а также энтальпия и энергия активации реакции сорбции были выбраны исходя их экспериментальных значений. Пористость материала-накопителя водорода принимается стандартной для моделей систем хранения водорода и составляет 0,5 [5-7]. Согласно литературным данным [8], теплоемкость варьируется ориентировочно от 400 до 500 Дж/(кг·К). Значение 416 Дж/(кг·К) было определено экспериментально при помощи

метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Значение теплопроводности материала выбрано с учетом исследований других авторов [9].

Для оценки зависимости эффективности отвода тепла от засыпки TiFe в процессе сорбции от наличия ребер и их типа было проведено моделирование системы хранения водорода с использованием пяти конфигураций теплообменных элементов: без ребер, с ребрами древовидной геометрии, листовидной, лучевидной и геометрии с отверстиями. Время расчета для каждой конфигурации составило до 600 минут (результаты представлены на рисунке 3).

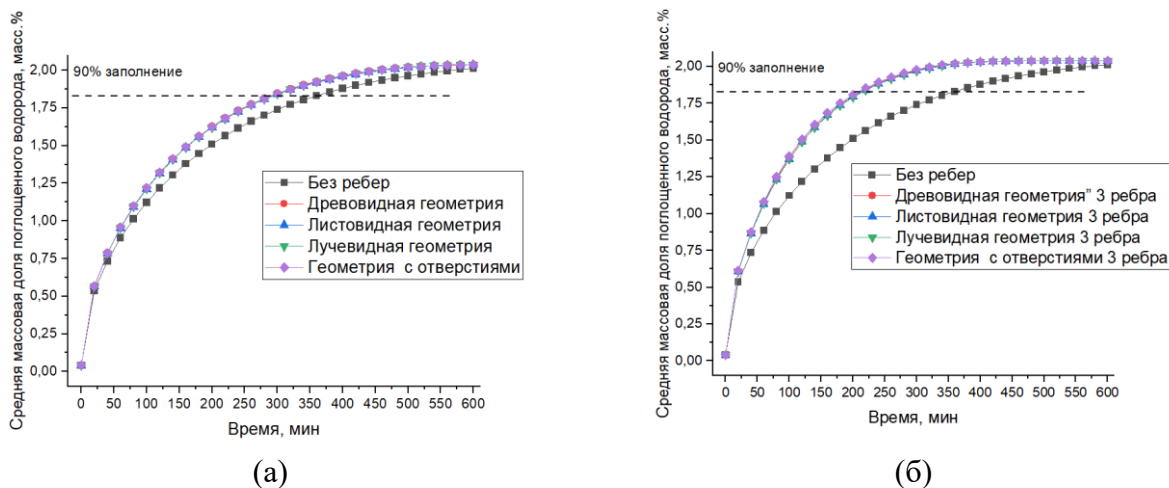


Рисунок 3. Сравнительная зависимость средней доли поглощенного водорода от времени в процессе сорбции водорода для конфигураций: а) без ребер и с одним ребром различной геометрии, б) без ребер и с тремя ребрами различной геометрии.

В системе хранения водорода с теплообменными элементами различной геометрии установлено, что добавление одного элемента сокращает время достижения 90% насыщения металлгидридной засыпки водородом (1,77 масс. %) на 60 минут, по сравнению с системой без теплообменников, и составляет порядка 300 минут. При увеличении количества элементов в системе до трех время достижения 90% насыщения водородом сокращается до 220 минут, что на 80 минут меньше, по сравнению с конфигурациями с одним элементом. Таким образом, добавление одного элемента любой из рассматриваемых геометрии позволяет сократить время достижения 90% насыщения на 17%, а добавление трех – на 22%. Похожие зависимости наблюдаются и для средней температуры металлгидридной засыпки. Так, добавление одного элемента любой геометрии снижает среднюю температуру в центральной части засыпки примерно на 6К по достижению 300 минут времени сорбции. Увеличение их числа до трех способствует дальнейшему уменьшению температуры на 10–11К.

На основе теплофизических расчетов был выполнен выбор оптимальной конструкции системы хранения водорода с теплообменными элементами для изготовления методами аддитивных технологий. По рассматриваемым геометриям были изготовлены теплообменные элементы и металлгидридная система хранения водорода методом селективного лазерного сплавления на установке RUSMELT 300M, фотографии изготовленных элементов представлены на рисунке 4. Материал порошка: нержавеющая сталь. Мощность лазерного излучения составляла 220 Вт, скорость сканирования 1400 мм/с.

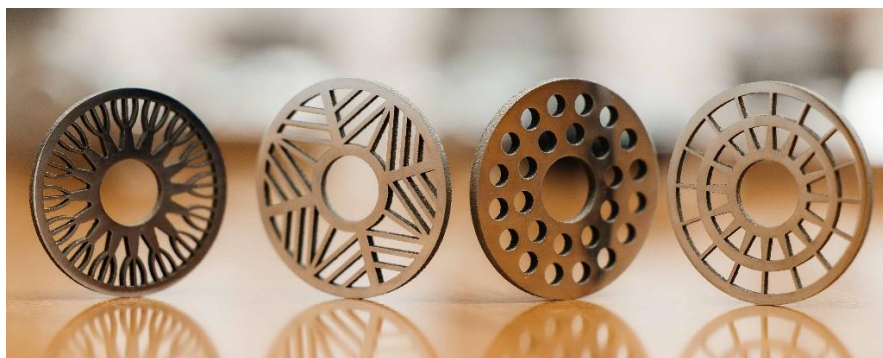


Рисунок 4. Фотографии аддитивно изготовленных теплообменных элементов.

Заключение

Основываясь на результатах численного моделирования сделаны однозначные выводы о решающей роли внутренних теплообменных элементов в интенсификации процесса сорбции водорода в металлгидридной системе на основе TiFe. Проведенное исследование демонстрирует, что наличие элементов существенно ускоряет время насыщения засыпки водородом за счет эффективного отвода тепла экзотермической реакции. Принципиально важным является тот факт, что их количество оказывает значительно большее влияние на кинетику процесса, чем геометрия. Различия в эффективности между древовидными, листовидными, лучевидными элементами и с отверстиями оказались небольшими. По исследуемым геометриям были изготовлены теплообменные элементы для системы хранения водорода методом селективного лазерного сплавления.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00342.

Список литературы

1. Alobaid A., Kamil M., Khalil K. A. Metal hydrides for solid hydrogen storage: Experimental insights, suitability evaluation, and innovative technical considerations for stationary and mobile applications //International Journal of Hydrogen Energy. 2025. Т. 128. P. 432-456.
2. Drawer C., Lange J., Kaltschmitt M. Metal hydrides for hydrogen storage—Identification and evaluation of stationary and transportation applications //Journal of energy storage. 2024. Т. 77. P. 109988.
3. Kudiiarov V., Elman R., Pushilina N., Kurdyumov N. State of the art in development of heat exchanger geometry optimization and different storage bed designs of a metal hydride reactor //Materials. 2023. Т. 16. №. 13. P. 4891.
4. Tong L., Xiao J., Bénard, P., Chahine R. Thermal management of metal hydride hydrogen storage reservoir using phase change materials //International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Т. 44. №. 38. P. 21055-21066.
5. Freni A., Cipiti F., Cacciola G. Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank //International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Т. 34. №. 20. P. 8574-8582.
6. Askri F. et al. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks //International journal of hydrogen Energy. 2009. Т. 34. №. 2. P. 897-905.
7. Hasnain M., Sezer H., Mason J. H. Modeling heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage systems: Impact of operating parameters and reactor geometry //International Journal of Hydrogen Energy. 2024. Т. 71. С. 1045-1055
8. Onderka B. et al. Heat capacities of some binary intermetallic compounds in Al-Fe-Ni-Ti system // Archives of Metallurgy and Materials. 2010. Т. 55. P. 435-439
9. Larpruenrudee P. et al. A Review on the Overall Performance of Metal Hydride-Based Hydrogen Storage Systems //Energies. 2025. Т. 18. №. 5. P. 1291.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА LI ФЕРРИТА, ИЗГОТОВЛЕННОГО АДДИТИВНЫМ МЕТОДОМ

Свирков А.С., Лысенко Е.Н.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Томск, Россия

Аннотация. Исследованы структурные и электромагнитные свойства литиевого феррита состава LiFe_5O_8 , изготовленного по технологии экструзионной 3D-печати образцов с разной толщиной (100 и 500 мкм). Для приготовления пасты ферритовый порошок, полученный по классической твердофазной технологии, перемешивался со связующим веществом в весовом соотношении 80:20. В качестве связующего в работе использовали раствор этилцеллюлозы и терпинеола. Спекание проводилось при температуре 1100°C в течение 240 минут в лабораторной печи и dilatометре. Феррит характеризуется относительной плотностью 72 и 76%, удельной намагниченностью насыщения 50 и 62 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, температурой Кюри 626 и 630°C , а также удельным электрическим сопротивлением $1.1\cdot 10^{10}$ и $1.6\cdot 10^9$ $\text{Ом}\cdot\text{см}$ для образцов толщиной 100 и 500 мкм соответственно.

Ключевые слова: литиевый феррит, LiFe_5O_8 , аддитивное производство, экструзионная печать, термическое спекание, электромагнитные характеристики

Введение

Магнитные компоненты, будучи неотъемлемой частью электротехнических устройств, для обеспечения требуемых магнитных свойств должны иметь определённые габариты, что затрудняет дальнейшую миниатюризацию электронной аппаратуры. Один из путей уменьшения размеров магнитных компонентов заключается в использовании новых, нетрадиционных конструктивных решений. Однако изготовление таких изделий традиционными методами сопряжено с трудностями. Ограниченные возможности штампов и пресс-форм по форме и размерам делают классические технологии недостаточно гибкими для производства магнитных компонентов новых конфигураций [1].

В настоящее время аддитивные технологии активно развиваются и находят широкое применение при изготовлении изделий сложной формы из полимеров, композитов и металлов. Ряд зарубежных исследований уже подтвердил возможность аддитивного получения ферритов на основе MnZn [2], MnAl [3], NiZn [4], NiCuZn [1], Y [5], Sr [6] и Ba [7]. Однако, в отличие от перечисленных систем, Li-ферриты в рамках аддитивного производства изучены крайне слабо. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела. Вместе с тем, несмотря на определённые успехи в изготовлении функциональной керамики с применением аддитивных технологий, сохраняются проблемы, связанные с получением плотных керамических структур с заданными свойствами.

Цель настоящей работы заключается в исследовании структуры и электромагнитных свойств литиевого феррита LiFe_5O_8 , изготовленного аддитивным методом, основанном на экструзионном нанесении ферритовых образцов со связующим веществом и последующего их спекания в лабораторной печи. В качестве методов исследования использованы рентгенофазовый анализ, dilatометрия, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, магнитометрия и измерение электропроводности.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования выбран литиевый феррит состава LiFe_5O_8 , применяемый в электронной и энергетической промышленности. Технологическая последовательность

изготовления керамики включает: твердофазный синтез ферритового порошка при 900 °С из исходных компонентов (Li_2CO_3 и Fe_2O_3); приготовление пасты (феррит/связующее = 80/20 по массе) на шаровой мельнице; добавление легкоплавкой добавки; экструзионное нанесение ферритовой пасты на подложку с толщиной 100 и 500 мкм на принтере Voltera V-one; термическое спекание при 1100 °С в лабораторной печи и dilatометре. В синтезированные порошки перед спеканием был добавлен Bi_2O_3 в количестве 1 вес.%. Это обусловлено ранее полученными результатами, которые показали уплотнение керамики феррита лития в результате изменения механизма спекания в присутствии легкоплавкой добавки [8].

Рентгенофазовый анализ образцов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA. Изменение геометрических размеров при нагреве оценивалось посредством dilatометра Netzsch DIL 402C. Микроструктура полученных образцов анализировалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Температуру Кюри измеряли методом термогравиметрии (ТГ) с приложением внешнего магнитного поля в термоанализаторе Netzsch STA 449C по методике, подробно описанной в работе [9]. С помощью данного прибора методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) был также проанализирован фазовый переход из упорядоченной α фазы в неупорядоченную β фазу литиевого феррита. Измерения магнитных свойств проводились с помощью вибрационного магнитометра VSM Lakeshore 7400 System. Удельное электрическое сопротивление образцов оценивалось из измерений температурных зависимостей тока электрической проводимости с помощью двухзондового метода сопротивления растекания в соответствии с методикой, подробно описанной ранее [10].

Результаты исследований

С применением описанного выше аддитивного метода были получены два образца литиевого феррита различной толщины — 100 мкм (S100) и 500 мкм (S500).

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после спекания образцы представляют собой однофазные материалы со шпинельной структурой, а их химический состав соответствует формуле литиевого феррита. Значения параметра решётки (a) составили 8.3322 и 8.3355 Å для образцов S100 и S500 соответственно.

Изображения ферритов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведены на рис. 1. Подробное изучение микроструктуры показало, что после спекания образцы имеют поликристаллическое строение, а размеры зерен (D) составляют 4.5 и 5.9 мкм для образцов S100 и S500 соответственно (таблица 1). Кроме того, с увеличением толщины образца возрастают объёмная (d_b) и относительная (d_r) плотности, тогда как пористость (P) уменьшается. Это обусловлено уплотнением феррита в процессе спекания, которое зависит от числа нанесённых слоёв.

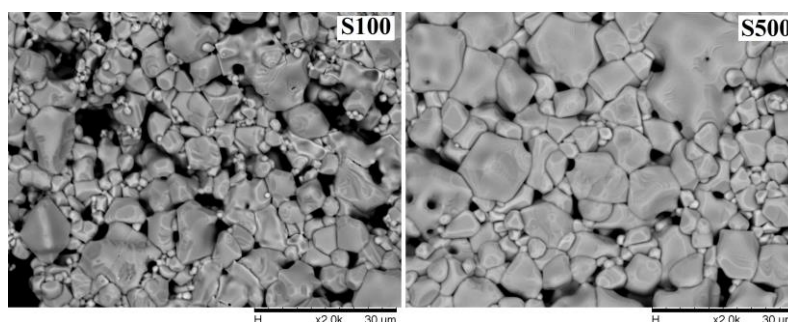


Рисунок 1. СЭМ изображения спекённых образцов Li феррита разной толщины.

По результатам ТГ-анализа полученных ферритовых образцов было установлено, что образец S100 имеет заниженное значение температуры Кюри, равное 625.5 °С, по сравнению с литературными данными для данного феррита (630 °С). Это свидетельствует о частичной дефектности кристаллической решетки феррита. Данный вывод был подтвержден данными

ДСК, показывающими образование во время спекания определенной доли неупорядоченной фазы β -LiFe₅O₈ в тонких образцах, что невозможно было определить РФА методом.

Напротив, образец S500 демонстрирует высокое значение температуры Кюри (630 °С) и значение ДСК эффекта, соответствующее ферриту с преобладающим содержанием упорядоченной фазы α -LiFe₅O₈.

Изменения микроструктуры, наблюдаемые у S500, обусловили более высокое значение удельной намагниченности насыщения (σ_s), равное 62.1 Гс·см³/г (рис. 2(а)), что сопоставимо с аналогичными данными для литиевых ферритов, полученными в исследовании Верма и др. [11]. Такой образец характеризуется также меньшей коэрцитивной силой (H_C), указанной в табл. 1.

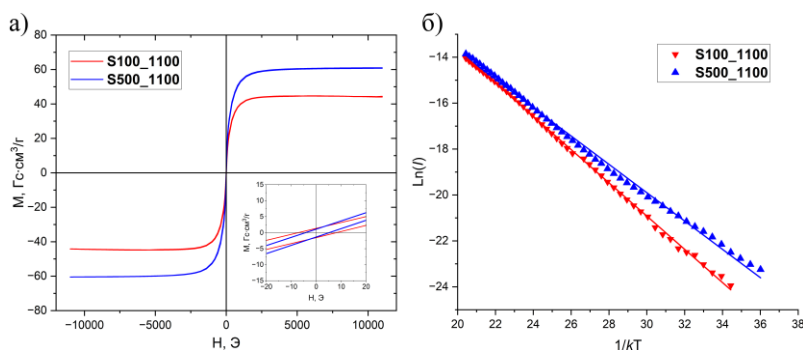


Рисунок 2. Петли гистерезиса (а) и температурные зависимости тока электрической проводимости (б) для Li феррита разной толщины.

Полученные ферриты обладают полупроводниковыми свойствами. Проводимость растет с температурой линейно, поэтому были оценены значения энергии активации электрической проводимости (E_A) для каждого образца (рис.2-б). Оба типа образцов показывают более высокие значения удельного электрического сопротивления (ρ) по сравнению с ранее полученным нами результатом $\sim 10^9$ Ом·см для литиевых ферритов, легированных оксидом висмута и изготовленных керамическим способом (таблица 1) [12]. Такое различие обусловлено разной плотностью и пористостью образцов, полученных разными технологическими методами. В данном исследовании образцы обладают большей пористостью, что существенно снижает их электропроводность.

Таблица 1. Структурные и электромагнитные характеристики образцов Li феррита.

Образец	d_b , Г/см ³	d_r , %	P, %	D, мкм	T_C , °С	σ_s , Гс·см ³ /г	H_C , Э	ρ , Ом·см	E_A , эВ
S100	3.39	72	19	4.5	625.5	50.1	12	$1.1 \cdot 10^{10}$	0.724
S500	3.65	76	16	5.9	630.0	62.1	4	$1.6 \cdot 10^9$	0.642

Выводы

В работе были исследованы фазовый состав, плотность, пористость, удельная намагниченность насыщения, температура Кюри и удельное электрическое сопротивление литиевого феррита LiFe₅O₈, полученного методом аддитивного производства, основанного на экструзионном нанесении слоёв различной толщины с последующим высокотемпературным спеканием. Установлено, что толщина напечатанных образцов заметно влияет на свойства литиевого феррита. Образцы толщиной до 100 мкм обладают более дефектной структурой, что приводит к ухудшению их магнитных характеристик. В то же время образцы толщиной 500 мкм характеризуются более высокой плотностью, меньшей пористостью и совокупностью магнитных свойств, типичных для феррита с высоким содержанием упорядоченной фазы α -LiFe₅O₈.

Полученные результаты показали перспективность дальнейшего развития аддитивного метода получения ферритовой керамики, основанного на экструзионном нанесении ферритовых заготовок. В результате измерения структурных и электромагнитных характеристик можно утверждать о конкурентоспособности и применимости полученных ферритов в различных областях промышленности.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (Проект FSWW–2026–0047).

Список литературы

1. L. Liu, K.D.T. Ngo, G.-Q. Lu, Effects of SiO₂ inclusions on sintering and permeability of NiCuZn ferrite for additive manufacturing of power magnets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 466–471, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.004>.
2. Y. Yang, B. Zou, X. Wang, Y. Hu, F. Xu, C. Huang, Study of a high solid content Mn-Zn ferrite ceramic paste system based on SLA printing, *Ceram. Int.* 51 (2025) 26935–26947, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.374>.
3. T. Keller, W. Yang, W. Chen, I. Baker, Additive manufacturing of Mn–Al permanent magnets via laser powder bed fusion, *Materialia* 33 (2023) 101978, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101978>.
4. T. An, S. Yoon, J. Kim, Additive manufacturing of inductive force sensor with NiZn-ferrite magnetic core for robotic gripper, *Addit. Manuf.* 71 (2023) 103600, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103600>.
5. X. Zeng, P. Jia, D. Pan, Y. Guo, X. Xi, P. Li, L. Qian, C. Sun, Y. Li, B. Li, J. Zhou, Breaking the limitation of terahertz resonances in ferrites through 4D printing of metamaterials, *Addit. Manuf.* 44 (2024) 104358, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104358>.
6. S.M.R. Sotoudeh, M.S. Yazdi, M.H. Hosseinzadeh, M. Hassanpour, Investigating the reversible performance of shape memory composites in 4D printing using magnetic field stimulation: case study of polylactic acid/SrFe₁₂O₁₉ composite filament, *Prog. Addit. Manuf.* 10 (2025) 327–337, DOI: <https://doi.org/10.1007/s40964-024-00625-w>.
7. A.V. Bad'in, G.E. Kuleshov, D.V. Vagner, K.V. Dorozhkin, A.I. Berdyugin, V.I. Suslyayev, K.V. Kareva, Electrophysical properties of a polymer composite material based on BaFe₁₂O₁₉ for additive manufacturing, *Izv. VUZov Fizika.* 66 (2023) 3–13, DOI: <https://doi.org/10.17223/00213411/66/2/3>.
8. E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, V.A. Vlasov, A.S. Svirkov, A.P. Surzhikov, E.A. Sheveleva, I.V. Plotnicova, S.A. Artishchev, Structural and electromagnetic properties of lithium ferrite manufactured by extrusion printing, *Russ. Phys. J.* 67 (2024) 960–965, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11182-024-03203-3>.
9. A.L. Astafyev, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, Thermomagneto-metric analysis of lithium ferrites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 136 (2019) 441–445. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7678-9>.
10. E.N. Lysenko, S.A. Nikolaeva, A.P. Surzhikov, S.A. Ghyngazov, I.V. Plotnikova, V.A. Zhuravlev, E.V. Zhuravleva, Electrical and magnetic properties of ZrO₂-doped lithium–titanium–zinc ferrite ceramics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 20148–20157, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.282>.
11. V. Verma, V. Pandey, S. Singh, R. P. Aloysius, S. Annapoorni, and R. K. Kotanala, *Physica B*, 404, 2309 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.04.034>.
12. E.N. Lysenko, S.A. Ghyngazov, A.P. Surzhikov, S.A. Nikolaeva, V.A. Vlasov, *Ceram. Int.* 45 (2019) 2736–2741. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.061>.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ И МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ СТАЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО WAAM-ТЕХНОЛОГИИ

Котлярова И.А., Макаренко К.В., Киричек А.В., Илюшкин Д.А., Зенцова Е.А.

Брянский государственный технический университет
Брянск, Россия

Анотация. Проведен сравнительный анализ двух методов (дилатометрического и металлографического анализов) определения пористости стальных заготовок, изготовленных из сталей 08Г2С и 04Х19Н9 по аддитивной технологии электродуговой наплавки методом WAAM. В качестве критерия оценки пористости металла синтезированных заготовок использовали показатель интегральной объемной доли пор. Пористость изучали на предварительно подготовленных образцах двумя методами: компьютерной металлографии и определения плотности методом гидростатического взвешивания. Анализ показал, что интегральная объемная доля пор для всех исследуемых образцов чрезвычайно мала и не превышает 0,17 %. Установлено, что меньшая пористость стали 04Х19Н9 обусловлена её относительно низкой теплопроводностью. Гидростатический и металлографический методы анализа пористости показали удовлетворительную сходимость результатов. Исследование доказывает возможность применения гидростатического метода для экспресс-анализа пористости заготовок, полученных по технологии WAAM.

Ключевые слова: аддитивная технология, сталь, дефектность, пористость, интегральная объемная доля пор, металлография, плотность.

Аддитивный синтез металлических заготовок часто сопровождается образованием пор [1 – 3]. Совокупность данных дефектов (пористая структура) применительно к изделиям, полученным методом WAAM, характеризуется морфологической неоднородностью, обусловленной дифференциацией пор по размерам, генезису, локализации и топологии [4, 5].

Безусловно, фундаментальные исследования и оценка влияния технологических параметров на качество синтезированного материала требуют детального изучения пористой структуры. Однако, при переходе к прикладным задачам целесообразно ограничиться параметрами пористости, определяющими эксплуатационную надежность изделия. К ним, по мнению авторов, относится интегральная объемная доля пор, значение которой не должно превышать установленного порога [6]. Для разных конструкционных сплавов она различна, в частности в работе [7] отмечено, что для низкоуглеродистых сталей критическое значение пористости в площади поперечного сечения изделия не должно превышать 10 %, для перлитных сталей 6 – 8 %, а для алюминиевых сплавов 3,6 %.

Определение интегральной объемной доли пор (φ) сопряжено с рядом методических трудностей, прежде всего с точностью метода определения пористости. Физические методы определения пор в твердых телах разнообразны и представлены широким спектром подходов [8, 9]. В настоящее время для изучения пористости в синтезированных металлических заготовках преимущественно применяют следующие методы: металлографический анализ; ультразвуковая и рентгеновская дефектоскопия, а также дилатометрические методы анализа [10]. Количественный металлографический анализ позволяет оценить пористость в плоскости исследуемого шлифа, в связи с этим достоверность результатов напрямую зависит от репрезентативности выборки и объема статистических данных [11]. Кроме того, наличие поверхностных загрязнений, дефектов пробоподготовки или неметаллических включений затрудняет идентификацию пор и вносит дополнительную погрешность в итоговое значение

ϕ . Разрешающая способность ультразвукового контроля позволяет обнаруживать макропоры, которые в стальных WAAM-заготовках отсутствуют или встречаются в единичных случаях. Реальную поровую структуру формируют преимущественно микропоры (средний размер – 20...30 мкм) [12]. Оценку интегральной объемной доли ϕ было предложено проводить методом гидростатического взвешивания, основанном на измерении массы образца на воздухе ($m_{\text{воздух}}$) и в воде ($m_{\text{вода}}$) с последующим расчетом плотности ρ и ϕ :

$$\rho = \frac{m_{\text{воздух}}}{(m_{\text{воздух}} - m_{\text{вода}})} \rho_{\text{вода}} \quad (1)$$

Традиционный расчет пористости ϕ через теоретическую плотность $\rho_{\text{теор}}$ для WAAM-заготовок сопряжен со значительными погрешностями. Определение точного значения $\rho_{\text{теор}}$ крайне затруднено вследствие сложного перераспределения легирующих элементов в процессе синтеза, обусловленного процессами формирования ликвационной неоднородности и градиентного характера микроструктуры (фазового состава, размера зерен) по высоте наплавочного шва. В таких условиях поиск «идеального бездефектного эталона» становится практически неразрешимой задачей, что обуславливает выбор величины кажущейся плотности в качестве относительного критерия для оценки интегральной объемной пористости.

Целью представленной работы является проведение сравнительного анализа методов контроля пористости (методов гидростатического взвешивания и металлографического анализа) в синтезированных заготовках по WAAM-технологии.

Для проверки возможности применения различных методов при анализе пористости стальных заготовок в работе исследовали образцы, полученные WAAM-методом из проволок Св-08Г2С и 04Х19Н9. Наплавка осуществлялась на автоматизированной установке АСУТ, разработанной в лаборатории БГТУ на базе 4-х координатного станка и сварочного полуавтомата EVOSPARK EVOMIG 500. Основные технологические параметры режимов синтеза стальных заготовок приведены в табл.1.

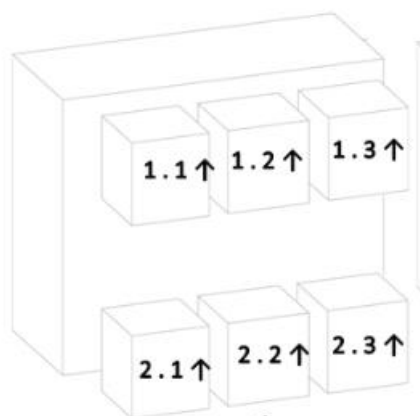
Таблица 1. Основные технологические параметры режимов синтеза.

№	Параметр	Материал проволоки	
		Св-08Г2С	Св-04Х19Н9
1	Ток, А	180	180
2	Напряжение, В	16,3	18,8
3	Скорость подачи проволоки, м/мин	4,5	6,7
4	Скорость осцилляции, мм/мин	1000	1000
5	Шаг осцилляции, мм	2,5	2,5
6	Ширина слоя по программе, мм	52,5	52,5
7	Высота подъема сопла на первом слое, мм	14,8	15,2
8	Подъем исполнительного органа на слое, мм	2,3	2,7
9	Диаметр проволоки, мм	1,2	1,2
10	Масса (кг) и объем (см ³) материала за 1 секунду	0,0006675/ 0,085467	0,000994/ 0,127415
11	Время наплавки одного слоя, мин:сек	1:23	1:23
12	Мощность источника, Вт	2934	3384
13	Материал подложки	Сталь Ст3	

Из синтезированных заготовок, согласно схеме (рис.1), вырезали образцы кубической формы с ребром 15 мм.



а



б

Рисунок 1. Внешний вид синтезированной заготовки (а) и схема вырезки образцов (б).

Пористость исследовали на нетравленных шлифах (микроскоп Leica DM IRM, методика SIAMS 800) в трех полях зрения при увеличении 50х. Для каждого «образца-куба» анализ проводили на двух смежных гранях – в продольном и поперечном сечениях. Для этих же образцов плотность измеряли гидростатическим методом. Измерения проводили

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения пористости.

№	Шифр образца	Плотность, $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³ (среднее значение по результатам трех измерений)	Объемная доля пор по площади шлифа, % (металлография)		
			Продольный шлиф	Поперечный шлиф	Среднее значение
Образцы, синтезированные из проволоки Св-08Г2С					
1	1.1.	7,839297	0,07	0	0,035
2	1.2.	7,831737	0,08	0,22	0,15
3	1.3.	7,826097	0,07	0,05	0,06
Среднее		7,832377	0,073	0,09	0,06
4	2.1.	7,826537	0,06	0,06	0,055
5	2.2.	7,83068	0,02	0,02	0,02
6	2.3.	7,836983	0,12	0,12	0,12
Среднее		7,8314	0,067	0,067	0,065
Образцы, синтезированные из проволоки 04Х19Н9					
7	1.1.	7,883057	0,02	0,54	0,28
8	1.2.	7,879783	0,03	0,01	0,02
9	1.3.	7,87754	0,00	0,06	0,03
Среднее		7,880127	0,017	0,203	0,11
10	2.1.	7,876087	0,04	0,01	0,025
11	2.2.	7,877737	0,05	0,06	0,055
12	2.3.	7,8778	0,03	0,05	0,04
Среднее		7,877208	0,04	0,04	0,04

Анализ данных (табл. 2) показал, что плотность образцов из нержавеющей стали 04Х19Н9 (~7,88 г/см³) закономерно выше плотности образцов из углеродистой стали 08Г2С (~7,83 г/см³). Полученная разность плотностей для двух классов сталей объясняется различием их кристаллического строения, а именно аустенитной структурой стали 04Х19Н9, которая базируется на гранецентрированной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решетке. Для образцов обеих марок экспериментальные значения плотности соответствуют

справочным данным ($7,90 \text{ г/см}^3$ для стали 04X19Н9 и $7,85 \text{ г/см}^3$ для стали 08Г2С). Это подтверждает отсутствие выраженной пористости, часто характерной для изделий, изготовленных методами аддитивных технологий.

Важно отметить, что значения плотности в нижней и верхней частях синтезированных заготовок, а также в различных зонах по их ширине (левая часть, центр, правая часть (рис. 1)), практически идентичны. Относительное отклонение показателей плотности по высоте синтезированной заготовки для стали 08Г2С составляет 0,012%, для стали 04X19Н9 – 0,037%. Значения плотности остаются стабильными и по ширине заготовок: для стали 08Г2С отклонение плотности от среднего значения составляет 0,09% (верхняя зона) и 0,06% (нижняя зона); для стали 04X19Н9 – 0,03% и 0,01% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о равномерном распределении микропор по всему объему синтезированных заготовок и об отсутствии зон с высокой концентрацией пор или с единичными крупными дефектами.

Для количественной оценки интегральной объемной доли пор φ использовали сравнительный метод, основанный на сопоставлении экспериментальной плотности ρ с плотностью $\rho_{\text{эт}}$ «эталонного» (условно бездефектного) образца

$$\varphi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{эт}}}\right) * 100\%. \quad (2)$$

В качестве эталонов были выбраны образцы с маркировкой «1.1» (для обеих исследуемых марок сталей), так как они характеризуется максимальными показателями плотности в своих сериях (рис. 2). Следует уточнить, что данный подход носит сравнительный характер, и по мере накопления экспериментальных данных значения «эталонной плотности» для каждой марки стали могут уточняться.

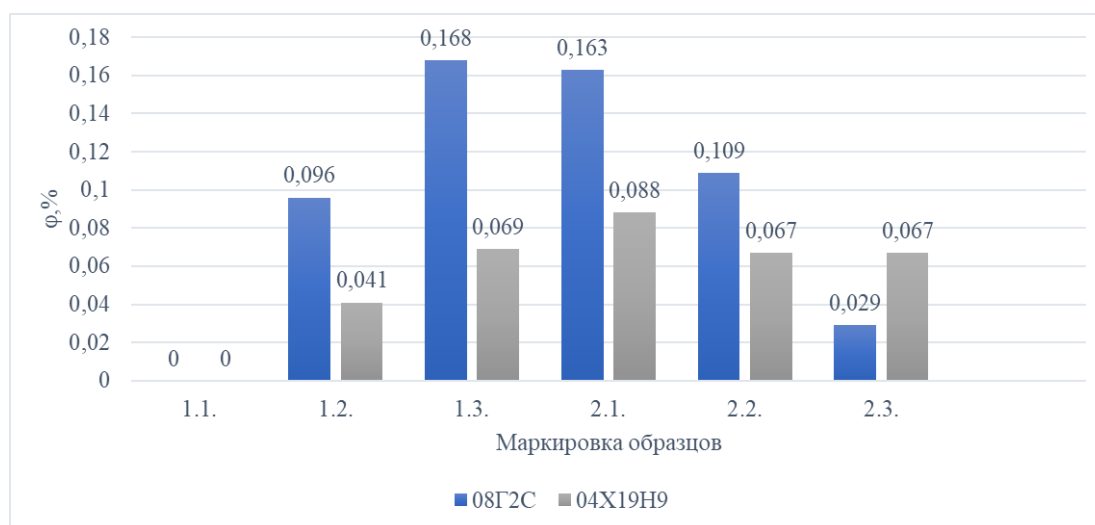


Рисунок 2. Сравнительная оценка интегральной объемной доли пор φ в различных зонах синтезированных заготовок.

Анализ расчетный значений φ (рис. 2) показал, что интегральная объемная доля пор для всех исследуемых образцов чрезвычайно мала и не превышает 0,17%. Для нержавеющей стали 04X19Н9 значения φ находятся в узком диапазоне 0,041...0,088%, для стали 08Г2С разброс более выражен (до 0,168%). Высокая стабильность показателей φ подтверждает, что микропористость вызвана физикой кристаллизации (разницей удельных объемом сопряженных твердой и жидкой фаз), а не режимами синтеза. Меньшая пористость стали 04X19Н9 объясняется ее низкой теплопроводностью: более медленное охлаждение

увеличивает время существования расплава и обеспечивает более эффективное питание междендритных капилляров.

Необходимо отметить удовлетворительную сходимость данных, полученных гидростатическим и металлографическим методами. Среднее значение объемной доли пор для стали 08Г2С составили 0,094% (гидростатический метод) и 0,066 (металлографический метод); для стали 04Х19Н9 – 0,075 и 0,055% соответственно. Естественно, полное совпадение результатов невозможно ввиду методологических различий: металлографический анализ оценивает локальную пористость в плоскости конкретного сечения, тогда как гидростатический метод дает интегральную оценку закрытой пористости во всем объеме образца. Так, завышенное значение пористости для образца 1.1. (сталь 04Х19Н9) при металлографическом исследовании обусловлено случайным попаданием в плоскость шлифа единичной крупной поры, для остальных образцов в плоскости шлифа наблюдаются мелкие поры (рис. 3).

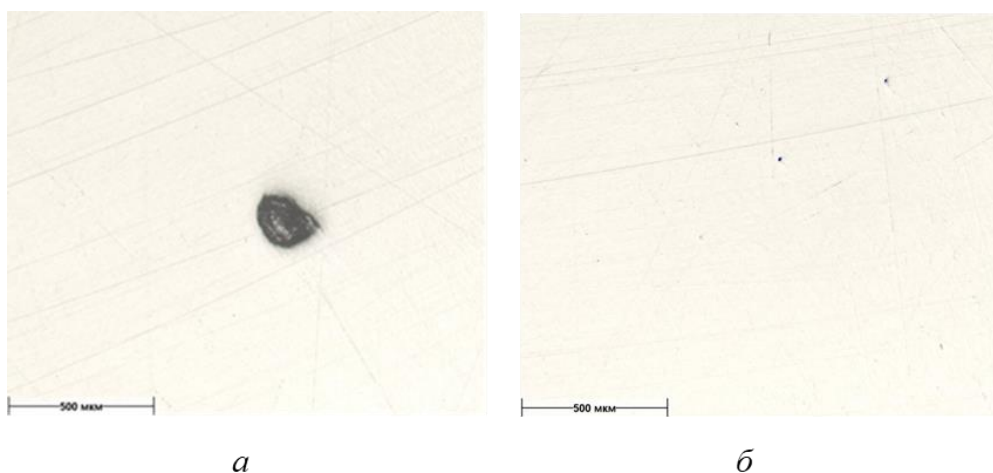


Рисунок 3. Поры в двух полях зрения поперечного шлифа образца 1.1. (сталь: 04Х19Н9).

Таким образом, проведенное исследование доказывает возможность применения гидростатического метода в качестве эффективного инструмента экспресс-анализа пористости WAAM-заготовок. Гидростатический метод позволяет без трудоемкой пробоподготовки, в том числе на образцах неправильной формы и готовых деталях небольшой массы, оперативно оценивать соответствие плотности и объемной пористости материала установленным требованиям. При необходимости более детального изучения пористой структуры, а также для анализа открытой пористости, целесообразно дополнять исследование металлографическим методом.

Дальнейшее развитие методики предполагает установление нормативных диапазонов плотности, специфичных для WAAM-синтеза различных марок сталей. В качестве базового критерия будет принят предельно допустимый уровень пористости, определяющий минимально возможное значение плотности для наплавленного металла. Это позволит проводить оценку сплошности WAAM-изделий без определения объемной доли пор, опираясь исключительно на фактическую плотность заготовки.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, работа «Проведение фундаментальных научных исследований» в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №FZWR-2024-0003 (№ 075-00150-24-03) «Разработка технологической стратегии и теоретико-экспериментальное исследование ключевых элементов технологии аддитивного синтеза из металлической проволоки деталей

3DMP-методом и волнового термомеханического упрочнения синтезируемых деталей машин».

Список литературы

1. Liverani, E. Additive manufacturing of AISI 420 stainless steel: process validation, defect analysis and mechanical characterization in different process and post-process conditions / E. Liverani, A. Fortunato // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2021. – Vol. 117, No. 3. – P. 809-821. – DOI 10.1007/s00170-021-07639-6.
2. Analytical modeling of part porosity in metal additive manufacturing / Jinqiang Ning, Daniel E. Sievers, Hamid Garmestani, Steven Y. Liang // *International Journal of Mechanical Sciences*. – 2020. – Vol. 172. – 105428. – DOI 10.1016/j.ijmecsci.2020.105428.
3. Sola, A. Microstructural porosity in additive manufacturing: The formation and detection of pores in metal parts fabricated by powder bed fusion / Antonella Sola, Alireza Nouri // *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*. – 2019. – 1:e10021. – 21 p. – DOI 10.1002/amp2.10021.
4. Сравнительная оценка влияния технологий аддитивного синтеза на количество и размер пор в изделии / А. В. Киричек, О. Н. Федонин, С. О. Федонина, А. Г. Сергеев // *Научно-технические в машиностроении*. – 2022. – № 5(131). – С. 20-26. – DOI 10.30987/2223-4608-2022-5-20-26.
5. Черемской, П.Г. Поры в твердом теле / П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетерхин. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
6. Марочник сталей и сплавов / А. С. Зубченко, М. М. Колосков, В. В. Каширский [и др.] ; под общ. ред. А. С. Зубченко. – М.: Машиностроение, 2001. – 672 с.
7. Deyev, German F. Surface phenomena in fusion welding processes / by German F. Deyev and Dmitriy G. Deyev. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. – 407 p.
8. Фандеев, В. П. Методы исследования пористых структур / В. П. Фандеев, К. С. Самохина // *Интернет-журнал Науковедение*. – 2015. – Т. 7, № 4(29). – С. 101. – DOI 10.15862/34TVN415.
9. Черемской, П.Г. Методы исследования пористости твёрдых тел / Под ред. Л.С. Палатника. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112с.
10. Slotwinski, J. A. Porosity of additive manufacturing parts for process monitoring / J. A. Slotwinski, E. J. Garboczi // *40th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation: AIP Conf. Proc.* – 2014. – 1581. – P. 1197-1204. – DOI 10.1063/1.4864957.
11. Пантелеев, В.Г. Компьютерная микроскопия / В.Г. Пантелеев, О.В. Егорова, Е.И. Клыкова. – М.: Техносфера, 2005. – 304 с.
12. Исследование ультразвукового метода оценки пористости изделий аддитивного производства / Н. П. Алешин, М. В. Григорьев, Н. А. Щипаков, С. В. Неруш // *Цветные металлы*. – 2019. – № 5. – С. 45-52. – DOI 10.17580/tsm.2019.05.05.

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ METAL BINDER JETTING И SELECTIVE LASER MELTING ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ МАЛЫХ ТУРБОРЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ САМОЛЕТНОГО ТИПА

Киселев П.А.¹, Оглезнева С.А.², Поздеева Т.Ю.¹, Алексеев В. П.³, Смелов В.Г.³

¹ООО «Научно-производственное объединение «Керамет»

Пермь, Россия

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Пермь, Россия

³Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

Самара, Россия

Аннотация. В исследовании проводится сравнительный анализ двух технологий аддитивного производства, таких как струйное нанесение связующего (Metal Binder Jetting - MBJ) и селективное лазерное сплавление (Selective Laser Melting - SLM) - применительно к изготовлению деталей малых турбореактивных двигателей. Сделан акцент на ключевых параметрах печати: точность, скорость, стоимость и свойства конечных изделий (пористость и шероховатость). Рассматриваются преимущества и ограничения каждой технологии.

Ключевые слова: 3D-печать, Metal Binder Jetting, селективное лазерное сплавление, жаропрочные сплавы, подготовка порошков, аддитивное производство, фракционный состав, малый турбореактивный двигатель самолетного типа.

COMPARISON OF METAL BINDER JETTING AND SELECTIVE LASER MELTING TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION OF SMALL AIRCRAFT TURBOJET ENGINES

Kiselev P.A.¹, Oglezneva S.A.², Pozdeeva T.Yu.¹, Alekseev V.P.³, Smelov V.G.³

¹LLC «Keramet Powder Metallurgy-Pump Production» (LLC "KPM-NP")

Perm

²Perm National Research Polytechnic University

Perm

³Samara National Research University

Samara

Abstract. This study compares two additive manufacturing technologies-metal binder jetting (MBJ) and selective laser melting (SLM) - as applied to the production of small turbojet engine parts. The emphasis is on key printing parameters: accuracy, speed, cost and properties of the final products (porosity and roughness). The advantages and limitations of each technology are discussed.

Keywords: 3D printing, Metal Binder Jetting, selective laser melting, stainless steel, powder preparation, additive manufacturing, fractional composition.

Введение

Аддитивные технологии все больше завоевывают популярность в производстве сложных компонентов, включая детали малых турбореактивных двигателей (МТРД). На сегодняшний день при производстве деталей горячей части МТРД наиболее распространенной является технология селективного лазерного сплавления - Selective Laser Melting (SLM) в виду ее высокой степени освоения и внедрения в производственные

процессы с начала 21 века. В качестве конкурентной альтернативы набирает популярность технология струйного нанесения связующего - Metal Binder Jetting (MBJ). В MBJ используются жидкие связующие вещества, избирательно и послойно наносимые на порошковые слои для создания заготовок, требующих последующего спекания. Это не прямой метод производства разделяет этапы формования и спекания, предлагая преимущества в скорости производства, но при этом предъявляя дополнительные требования к постобработке, в то время как SLM применяет лазер, позволяя одновременно вести процесс формирования изделий и их сплавления. Каждая из технологий имеет ряд преимуществ и недостатков в таких критериях как скорость печати, точность, стоимость сырья и др [1-2]. Анализ данных параметров, которые оказывают решающее значение на эксплуатационные свойства изделия, на экономические и технологические составляющие всего процесса делает важным их сравнительное изучение для оптимального выбора технологии в авиационной промышленности.

Для MBJ характерно высокое качество поверхности и скорость производства, тогда как SLM обеспечивает более высокую плотность и прочность изделий. В Таблице 1 приведено сравнение двух технологий между собой.

Таблица 1. Ключевые критерии сравнения аддитивных технологий SLM и MBJ между собой [3].

	Скорость построения, см ³ /час	Требуются ли поддержки при печати	Точность печати (разрешение), мм	Наличие источника тепловой энергии	Атмосфера печати	Стоимость принтера, тыс. руб.
SLM	до 25	Ручное удаление	±0,2	Лазер	Инертный газ	10 000 – 60 000
MBJ	до 1500	-	±0,2	-	Воздух	10 000 – 60 000

Цель исследования - сравнение MBJ и SLM по ключевым параметрам, влияющим на стоимость и качество конечных деталей МТРД. Анализ включал в себя сравнение стоимости порошкового сырья и оборудования, всех этапов производственного процесса, а также пористость и шероховатость получаемых изделий. Сравнение экономических показателей производственных процессов MBJ и SLM по ключевым параметрам приведено в Таблице 2.

Стоит отметить, что для технологии MBJ процесс печати и спекания поделен на 2 отдельных технологических этапа и, в соответствии с этим, отличается по объему формируемых и спекаемых изделий в одной садке, в отличие от SLM, у которого такие особенности отсутствуют.

Для достижения поставленной цели были изготовлены детали «Рабочее колесо турбины» и «Аппарат сопловой» с использованием обеих технологий.

Печать методом MBJ осуществлялась на 3D – принтере *Easy MFG 500 Max (Kumai)*, далее шел стандартный процесс удаления влаги в вакуумном сушильном шкафу при 100 – 160 °С и спекание в проходных печах толкательного типа при 1250 °С в защитной атмосфере.

Изготовление заготовок методом SLM производилось на аддитивной установке SLM 280HL производства компании SLM Solutions (*Германия*) с последующей термической обработкой.

Плотность и пористость изучали гидростатическим взвешиванием методом Архимеда по ГОСТ 20018–74 с использованием весов аналитических с точностью взвешивания до 0,001 г.

Шероховатость поверхности (R_a) спеченных изделий измеряли на портативном профилометре *Mahr MarSurf PS10 (Kumai)*.

Таблица 2. Сравнение экономики производственных процессов МВJ и SLM.

Металлопорошковая композиция (МПК)	Стоимость порошков, руб/кг	
	МВJ (средний размер фракции 25 мкм)	SLM (размер фракции 20-63 мкм)
ВЖ-159	4230	20 000
ASTM F75	3950	-
Inconel 625	2450	15 000
Inconel 713С	5000	-
Inconel 718	2560	12 000
Трудоемкость		
Механическая обработка (эрозия, токарная, пескоструйная обработка)	3815-4450 (нормо-час 2500 руб)	4500
Затрачиваемое время на 1 изделие	110 мин	90 мин
Кол-во деталей в садке (рабочее колесо)	380 (принтер) 6 (в лодке печи)	16
Время печати, ч Спекания (МВJ)	Рабочее колесо (6 шт) Сопловой аппарат (6 шт) 8 ч (печать)+15 ч (спекание)	Рабочее колесо (6 шт) -16 ч Сопловой аппарат (6 шт) -21 ч

Для визуальной оценки качества поверхности, получаемых изделий на рис. 1 приведены фото готовых деталей «Аппарат сопловой», на рис. 2 фото готовых деталей «Рабочее колесо турбины».

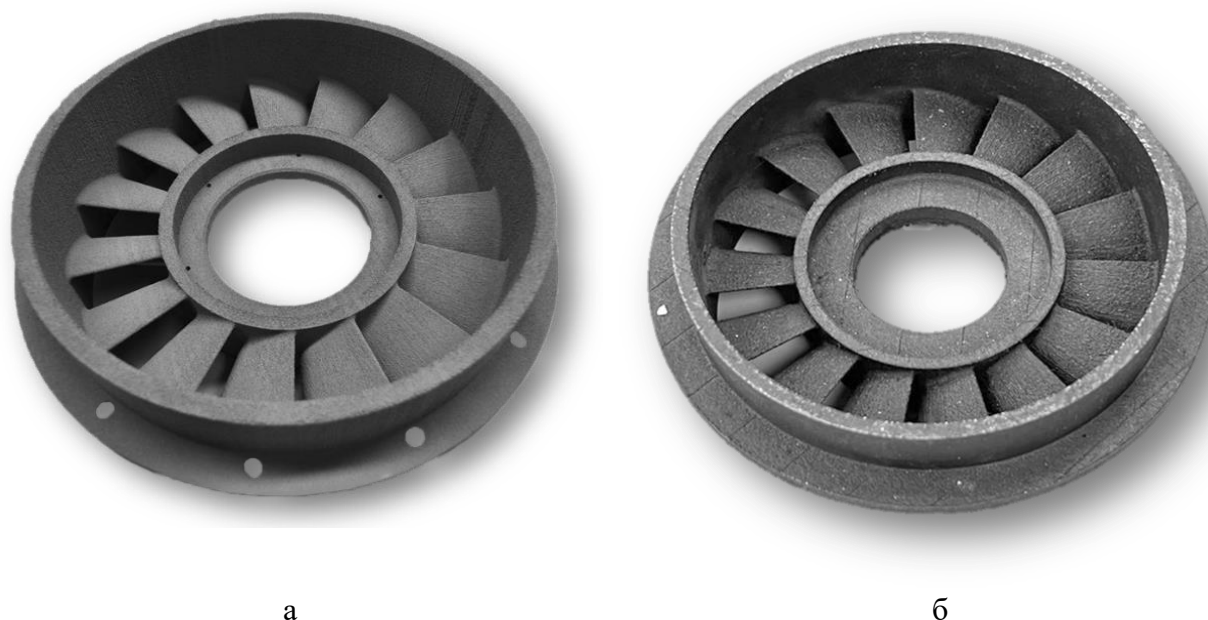


Рисунок 1. Фото готовых изделий «Аппарат сопловой»: а – получено технологией МВJ; б – получено технологией SLM.



а



б

Рисунок 2. Фото готовых изделий «Рабочее колесо турбины»: а – получено технологией MBJ; б – получено технологией SLM.

Результаты проводимого исследования показали, что SLM превосходит MBJ по остаточной пористости и, соответственно, плотности изделий. Установлено, что остаточная пористость изделий SLM менее 0,1%, тогда как MBJ позволяет получать изделия с остаточной пористостью от 2 до 5%. В то же время, MBJ обеспечивает более высокое качество получаемой поверхности $R_a = 0,5 - 2,5$, тогда как у SLM изделий $R_a \approx 6,3-10$, скорость производства и лучшую экономическую эффективность для серийного производства.

Заключение

Проведенный сравнительный анализ показал, что MBJ и SLM имеют свои уникальные преимущества и могут эффективно использоваться для производства деталей МТРД. Выбор технологии должен основываться на конкретных требованиях к изделиям, включая механические свойства, стоимость и объем производства. Эти результаты открывают возможности для дальнейшего совершенствования технологий и их адаптации под специфические нужды авиационной промышленности.

Финансирование

Грант ФСИ «Развитие НТИ-2025 (очередь 9)» по проекту «Разработка технологии изготовления крыльчаток малогабаритных турбореактивных двигателей (МТРД) для БПЛА самолётного типа».

Список литературы

1. Selective Laser Melting vs Binder Jetting: Accuracy Trade-offs / 2026 // <https://eureka.patsnap.com/report-selective-laser-melting-vs-binder-jetting-accuracy-trade-offs> [Дата обращения 22.04.2026].
2. Panchal H., Patel N., Patel A. Additive Manufacturing of Alloys: In-depth Review of Selective Laser Melting and Binder Jetting / *RESEARCH REVIEW International Journal of Multidisciplinary*. V.11. Iss. 1. 2026. P.112-120. DOI:10.31305/rrijm.2026.v11.n01.013.
3. Рынок технологий аддитивного производства РФ 2025. Отчет маркетингового исследования. Клуб аддитивных технологий. 2025. 743 с.