

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

• • • • • : **НЕДЕЛЯ**  
• • • • • :  
• • • • • : **НАУКИ СПБПУ**  
• • • • • П 18–23 ноября 2019 года

**МАТЕРИАЛЫ**  
научной конференции  
с международным участием

**ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ,  
МАТЕРИАЛОВ И ТРАНСПОРТА**

Часть 1



**ПОЛИТЕХ-ПРЕСС**  
Санкт-Петербургский  
политехнический университет  
Петра Великого

Санкт-Петербург  
2020

УДК 621.762:621.771:74:669.017  
ББК 24.1:34.2:34.39:34.41:34.61:34.62  
Н42

Неделя науки СПбПУ : материалы научной конференции с международным участием, 18–23 ноября 2019 г. **Институт машиностроения, материалов и транспорта**. В 2 ч. Ч. 1. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. – 144 с.

В сборник включены статьи студентов, аспирантов, молодых ученых и сотрудников СПбПУ, университетов, научных организаций и предприятий Санкт-Петербурга, России, зарубежных стран по материалам докладов, принятых на секционные заседания конференции «Неделя науки СПбПУ» Института машиностроения, материалов и транспорта. Статьи отражают современный уровень научно-исследовательской работы участников конференции в области технологий получения и обработки новых материалов.

Представляют интерес для специалистов в различных областях знаний, учащихся и работников системы высшего образования и Российской академии наук.

Редакционная коллегия  
Инженерно-строительного института СПбПУ:

*А. А. Попович* (директор института), *А. В. Семенча*, *А. А. Осипов* (отв. ред.),  
*А. Б. Спешилова*, *С. Е. Александров*, *И. А. Матвеев*, *С. И. Выступов*,  
*В. М. Голод*, *С. Г. Паршин*, *С. А. Ермаков*, *В. Н. Цеменко*, *О. В. Толочко*,  
*В. В. Мишин*, *Н. Г. Колбасников*, *С. В. Ганин*

Печатается по решению  
Совета по издательской деятельности Ученого совета  
Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

ISBN 978-5-7422-6844-4 (ч. 1)  
ISBN 978-5-7422-6843-7

© Санкт-Петербургский политехнический  
университет Петра Великого, 2020

УДК 621.74.011

А.А. Клебнев, В.В. Десницкий, Л.В. Десницкая, И.А. Матвеев  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛИВОК ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

*Актуальность.* Высоколегированные литейные стали аустенитного класса обладают низкой технологичностью, но необходимы для изготовления отливок особо ответственного назначения, используемых в нефте- и газодобывающей промышленности, где требуются такие характеристики как кислотоупорность, длительная прочность и ресурс работы материала.

*Цель работы.* Исследование зависимости плотности нержавеющей сталей от их фазового состава. Общий объем усадочной раковины и пористости у отливок из аустенитно-ферритных сталей меньше, чем в отливках из сталей X21H4ДЧЛ; при этом образуется более концентрированная усадочная раковина, чем в стали X18H5Г12ИФЛ.

Существенное влияние на механические свойства литого металла оказывает характер получающейся макроструктуры, которая в значительной степени зависит от температуры заливки. При повышении температуры заливки сталей X18H12M2Т и ЛА-3 улучшаются механические свойства, а макроструктура сталей изменяется от мелкозернистой до крупнозернистой с широкой зоной столбчатых кристаллитов [1].

По ряду технических требований температура заливки по-разному влияет на прочностные свойства стали 1X18H9ТЛ при наличии разного вида структур. Так, не модифицированная сталь, при увеличении температуры заливки, имеет тенденции понижать предел прочности, а модифицированная, наоборот, увеличивать.

Зона столбчатых кристаллитов обладает повышенной пластичностью, ударной вязкостью, а в отдельных случаях и прочностью. Исключение составляет лишь длительная прочность. Принято считать, что столбчатая структура склонна к образованию плоскостей слабины, т.е. сколов вдоль кристаллитов. С точки зрения плотности и герметичности, измельчение зерна крайне нежелательно [2]. В этом случае усадочные пустоты располагаются по границам зерен, а в металле с крупным зерном пористость имеет междендритный характер. Обычно считается, что повышение температуры заливки металла в форму способствует увеличению ширины зоны столбчатых кристаллов. Однако в работе делается вывод, что температура заливки практически не оказывает влияние на характер формирующейся макроструктуры хромоникелевых сталей. В то же время предполагается, что структура стали ОХ23Н28М3Д3Т содержит незначительную зону равноосных зерен, а при пониженной температуре заливки (1490-1510<sup>0</sup>С) она вообще отсутствует.

Введением различного количества титана в сталь X18H9Т можно существенно изменить характер макростроения отливки. Повышенное содержание титана в стали уменьшает ширину столбчатых кристаллитов. Образование узких столбчатых кристаллитов способствует меньшему развитию осевой усадочной пористости [3].

На основании данных, полученных нами ранее, было выяснено, что при литье арматуры из стали 1X18H8Т основными причинами нарушения сплошности в сечении отливки являются усадочная пористость и скопление неметаллических включений, главным образом нитридов титана, в количестве не более 0,4 %.

Исследования показали, что стали с высоким содержанием хрома склонны к образованию спаев и плен. Основным средством борьбы с вредным влиянием плен является повышенная температура заливки. Кроме того, одним из вариантов снижения пленообразования стали является искусственное создание в полости формы восстановительной атмосферы, путем добавки в облицовочную смесь органических добавок или заполнение формы перед заливкой аргоном.

Первичная кристаллизация высоколегированных хромоникелевых сталей, если рассматривать ее на основании равновесных псевдобинарных диаграмм состояния системы Fe–Cr–Ni, сопровождается для ряда составов перитектической реакцией [4]. При охлаждении в твердом состоянии ниже температуры солидус у этих сталей может сильно измениться соотношение ферритной и аустенитной фаз. Это соотношение при высоких температурах значительно влияет на механические характеристики стали.

Широко применяемые хромоникелевые высоколегированные стали различаются, главным образом, содержанием никеля, при постоянном содержании хрома 18% или соотношении хрома и никеля, с небольшим отклонением хрома от 18%. Эти стали, в зависимости от соотношения основных легирующих элементов, могут принадлежать к ферритному, мартенситному, аустенитно-ферритному или аустенитному классу. Изменяя содержание никеля в стали от 2 до 13%, можно создать различные условия формирования пористости. Сталь с 2% никеля и 18% хрома кристаллизуется через феррит, а сталь с 13% никеля и 18% хрома через аустенит. Это дает возможность подробно изучить формирование структуры металла при изменении характера кристаллизации от ферритного до аустенитного.

Кристаллизацию исследуемых сталей можно анализировать с помощью псевдобинарной диаграммы состояний Fe – Cr – Ni (рисунок 1). Однако наличие других компонентов, кроме Fe, Cr и Ni, значительно искажает ее.

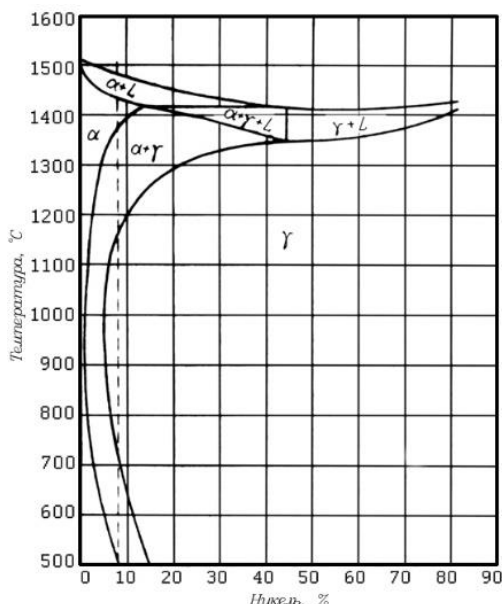


Рисунок 1. Сечение диаграммы железо-хром-никель при 18% хрома, C=0,08%, Si=0,8%, Mn=1,8%, S и P не более 0,03%

В проводимых опытах содержание остальных элементов поддерживалось на уровне, соответствующем среднему марочному.

**Выводы** Относительное количество ферритной фазы зависит от химического состава стали и скорости охлаждения. С целью учета факторов, влияющих на соотношение  $\alpha$  и  $\gamma$  фаз,

в работе предлагаются структурные диаграммы, связывающие условия охлаждения и состав стали. Экспериментальные исследования показывают, что сталь X18H9 кристаллизуется через ферритную фазу, а появление двух фаз считается вторичным явлением. Исследования указывают на кристаллизацию по перитектической реакции, как следствие при затвердевании двухфазного состояния стали. Псевдобинарные диаграммы состояний, отражающие кристаллизацию стали X18H9, имеют значительные расхождения. Интервал содержания никеля, при котором происходит перитектическая реакция, на диаграммах различных источников занимает различное положение. Минимальное содержание никеля, при котором должна иметь место перитектическая реакция колеблется от 5 до 13%.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочные никелевые сплавы. – М.: Машиностроение. 1998.- 463с.
2. Десницкая Л.В., Ольховик Е.О., Кратович Л.Ф., Десницкий В.В. Структурообразование и свойства стали в отливках: Монография.- С-Петербургский институт машиностроения, 2004. – 184 с.
3. Ольховик Е.О., Десницкий В.В., Кратович Л.Ф. Влияние структурной неоднородности на сопротивление разрушению в отливках из углеродистой стали: Труды седьмого съезда литейщиков России. 23-27 мая 2005 г. Том 1. С.173-178.
4. Ермакова Т.В., Вологжанина С. А. Влияние зернограничных сегрегации на свойства сталей после длительной эксплуатации. Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий 2004г.

УДК 621.74.011

А.А. Волгина, В.В. Десницкий, Л.В. Десницкая, И.А. Матвеев  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### ПОВЫШЕНИЕ ГЕРМЕТИЧНОСТИ СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК АРМАТУРЫ

*Актуальность работы.* Хромоникелевые стали, содержащие в среднем до 18 % хрома и 10% никеля, широко используются в нефтегазовой и других отраслях промышленности. Эти стали отвечают самым различным потребительским требованиям и в современной технике во многих случаях являются незаменимыми. Известно, что в зависимости от способа производства хромоникелевые стали могут иметь различный размер зерна. Это может оказать влияние на их коррозионное поведение в условиях электрохимической и газовой коррозии[1]. В соответствии с этим, следует особенно глубоко изучить условия получения плотного строения отливок и формирования макростроения. Также следует изучить условия сохранения герметичности и вакуумплотности полученных отливок.

*Цель работы.* Настоящая работа имеет целью исследование особенностей формирования пористости в отливках из высоколегированных хромоникелевых сталей и, на основании этого - разработку эффективных мер уменьшения объема усадочных пор в отливках типа арматуры и тонкостенных протяженных отливках.

Образец для исследования герметических свойств металла был выбран в виде усеченного конуса высотой 340 мм с диаметром 60 и 80 мм. Определение плотности производилось путем взвешивания на воздухе и в воде.

Для повышения надежности результатов измерения каждое определение скорости протекания газа проводилось 3-5 раз.

Принятая методика давала возможность независимо измерить скорость натекания для любого участка темплета. Время испытания обычно колебалось от 0,1 до 10 минут. Отсчет объема газа, проникшего через образец, производился с точностью до 0,05 см<sup>3</sup>. Скорость

натекания оценивалась в см<sup>3</sup>/мин. Толщина испытуемой части темплета измерялась с точности до 0,01мм.

Для одновременного учета толщины испытуемой части темплета и скорости натекания газа, величина проницаемости вычислялась (П) в условных единицах по формуле:

$$P = K \cdot V \cdot d^2, \quad (1)$$

где К - постоянный коэффициент;

П - степень проницаемости в условных единицах;

V - скорость накачивания;

d - толщина испытуемой части металла

Показатель степени 2 принят на основании зависимостей, установленных при изучении фильтрации. На основных данных о степени проницаемости П строилось ее распределение по длине образца.

Установка для испытания (рисунок 1) состояла из двух частей: для испытания избыточным давлением и для испытаний под вакуумом. Обе части имели общее приспособление для закрепления темплета, который был установлен таким образом, чтобы тонкая рабочая часть представляла собой перегородку, разделяющую плоскость с повышенным давлением рабочего газа и полость с низким давлением (атмосферное или вакуум 1.10<sup>-3</sup> мм рт. ст.). При работе правой части установки (переключение осуществлялось краном), избыточный газ, проникший из зоны высокого давления, увеличивал массу газа в полости над образцом и перемещал столбик воды в измерительной трубке (10). Чтобы не создавать противодействия газа, проникшего через образец, уровень воды в измерительной трубке при его понижении непрерывно уравнивался перемещением подвижного сообщения сосуда (11).

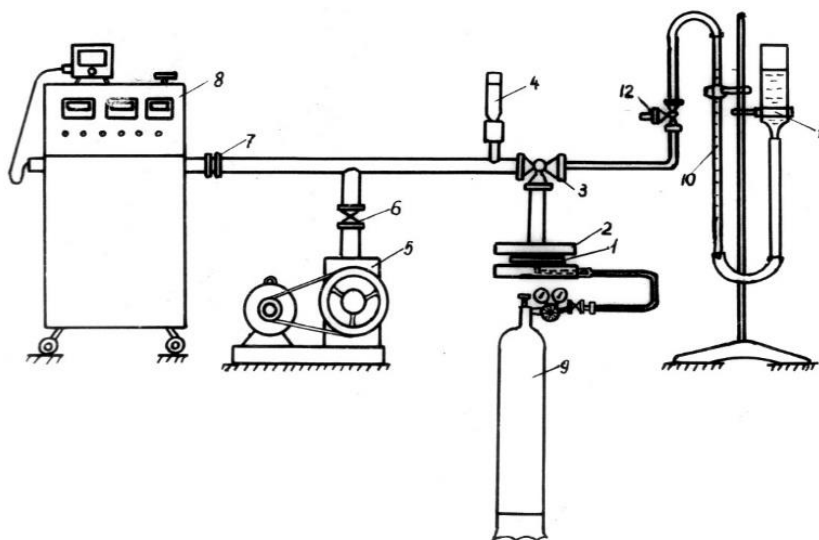


Рисунок 1. Схема установки для испытания темплетов на проницаемость:

1 - испытуемый образец; 2 - зажимное приспособление; 3 - вентиль; 4 - манометр; 5 - насос; 6 - обратный клапан; 7 - клапан; 8 - регистрирующее устройство; 9 - баллон с газом; 10 - измерительная трубка; 11 - ёмкость с жидкостью; 12 - вентиль

По перемещению столбика жидкости судили о количестве газа, протекающего через образец в единицу времени. Таким образом измерялось натекание для каждого испытания при данном утонении темплета. Если столбик жидкости не перемещался в течение 10 минут, то испытуемая часть дополнительно утонялась, и испытание повторялось до тех пор, пока не появлялась «течь» или рабочая часть темплета не становилась предельно тонкой (0,4-0,5 мм).

В последнем случае фиксировалась нулевая проницаемость и, следовательно, отсутствие пор.

Левая часть установки использовалась в тех случаях, когда требовалось повысить чувствительность опыта. В этой части, в качестве измерительного устройства применялся гелиевый течеискатель, который способен обнаруживать концентрацию гелия до  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Испытание проводилось следующим образом: образец закреплялся в приспособление (2), сохраняя давление газа, равное атмосферному. Полость под образцом откачивалась вспомогательным насосом. После достижения в вакуумной системе разрежения  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мм рт. ст. открывался дроссельный кран течеискателя, и проверялось наличие гелия в вакуумной системе до подачи рабочего газа под образец. При отсутствии гелия в вакуумной системе давление газа под образцом поднималось, затем отключался вспомогательный насос, и вакуумная система откачивалась только насосами течеискателя. При наличии течи через образец течеискатель регистрировал присутствие гелия, и по величине отклонения стрелки выносного прибора можно было судить о его количестве.

Проницаемость вдоль осевой зоны темплетов зависит от содержания в сплаве никеля (рисунок 2). В образцах с 4 и 11% никеля проницаемая зона начинается только на высоте 145 мм от нижнего торца, в образцах с 8% никеля на высоте около 100 мм, при 6% никеля – 70 мм.

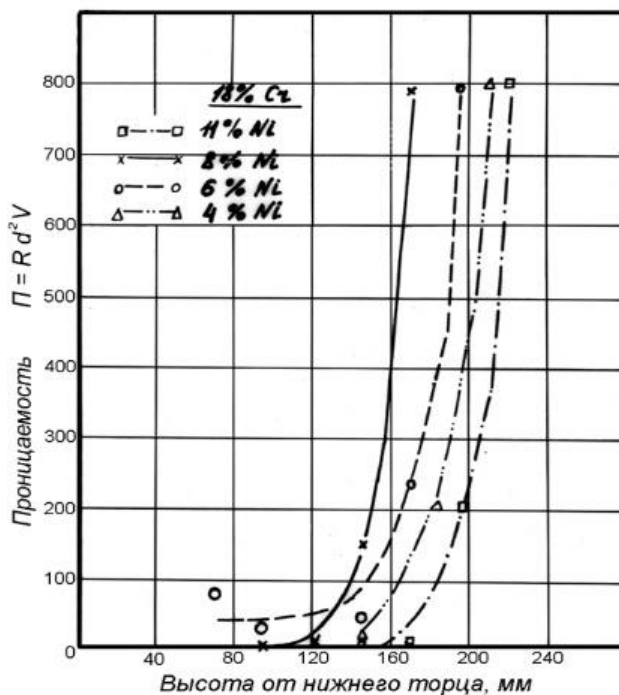


Рисунок 2. Распределение проницаемости для сталей с различным содержанием никеля

**Выводы.** Между проницаемостью и плотностью имеется соответствие. При меньшей высоте непроницаемой зоны плотность уменьшается более резко с увеличением высоты, следовательно, пористая зона одновременно в большей степени распространяется в ширину. Высота непроницаемой части металла больше всего в образце с 11% никеля, а плотность менее падает с высотой, следовательно, в нем имеет место узкая центральная зона пористости[2,3]. При содержании никеля 7%, проницаемая зона распространяется на большую глубину. При содержании никеля 9% величина проницаемой зоны имеет промежуточное значение.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Каблов, Е.Н. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, Н.В. Петрушин // Материаловедение - 1997, № 4, - С. 32-39.
2. Десницкая Л.В., Ольховик Е.О., Кратович Л.Ф., Десницкий В.В. Структурообразование и свойства стали в отливках: Монография.- С-Петербургский институт машиностроения, 2004. – 184 с.
3. Ольховик Е.О., Десницкий В.В., Кратович Л.Ф. Влияние структурной неоднородности на сопротивление разрушению в отливках из углеродистой стали: Труды седьмого съезда литейщиков России. 23-27 мая 2005 г. Том 1. С.173-178.

УДК 621.74.011

А.Н. Лычагин, В.В. Десницкий, Л.В. Десницкая, И.А. Матвеев  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ПОВЫШЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ АРМАТУРНЫХ ОТЛИВОК

*Актуальность.* При эксплуатации изделий ответственного назначения преобладают случаи уменьшения несущей способности элементов конструкций в результате воздействия совокупности различных факторов, таких как: коррозия, снижение усталостной прочности и др. [1]. По этой причине кратковременные механические свойства образцов, полученных из отливки, не могут описывать прочность изделия в целом, ресурс же больше зависит от пластичности материала.

*Цель работы.* В данной работе производится создание литейной технологии стальных деталей ответственного назначения путем объединения результатов анализа моделирования эксплуатации и процесса затвердевания.

Если пользоваться в качестве критерия оценки направленности затвердевания величину временного градиента, то получается, что в торцевой части отливки величины  $\Delta\tau/\Delta l$ , равной 0,05 мин/см, достаточно для получения плотности порядка 7,75 г/см<sup>3</sup>; во фланцевой части этому значению градиента соответствует более низкое ее значение. По данным исследования затвердевания L-образных отливок (рисунок 1) нетрудно видеть, что минимуму временного градиента 0,19 мин/см соответствует понижение плотности до 7,7 г/см<sup>3</sup>.

В ранее рассмотренных случаях, при величинах более 0,21 мин/см в месте сочленения L-образной отливки не наблюдается понижения плотности ниже 7,75 г/см<sup>3</sup>. Это сечение затвердевает приблизительно 7 минут. В более тонких сечениях, затвердевающих, примерно, за 1,5 минуты, для обеспечения плотности 7,75 г/см<sup>3</sup> достаточно иметь значение временного градиента не ниже 0,05 мин/см. Таким образом, для обеспечения плотности должно выполняться определенное соответствие между временем затвердевания и временным градиентом в данном сечении отливки (рисунок 2).

Эту зависимость можно использовать для выбора условий затвердевания отливок.

На основе этой зависимости были проанализированы данные термографических исследований L-образных отливок и определены удовлетворительные варианты конструктивного оформления, отмеченные знаком (+) и неудовлетворительные, отмеченные знаком (-) в таблице 1. Из этих результатов следует, что при толщине стенки 20 мм, наиболее подходящими являются толщины фланца 50 и 60 мм; величина уклона 1/10 при длине клиновой части 100 мм или величина уклона 1/5 при длине клинового перехода 50 или 75 мм.



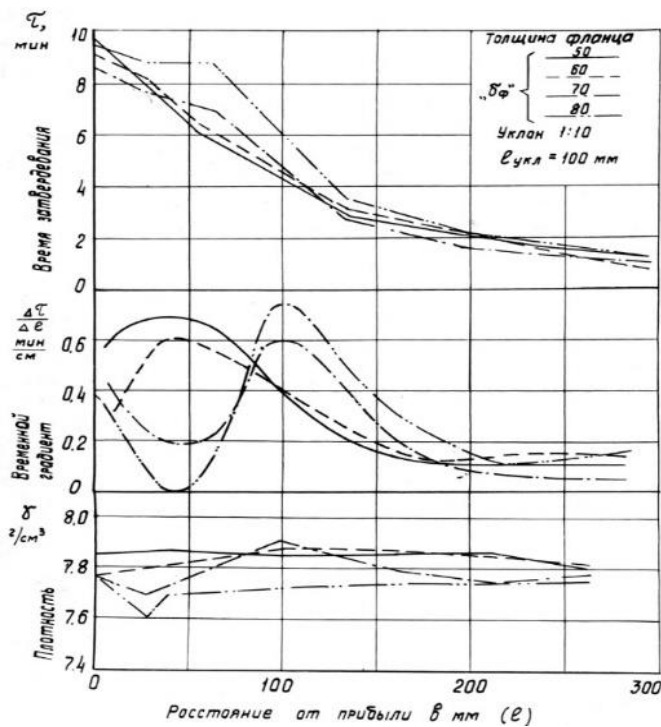


Рисунок 1. Изменение времени затвердевания  $\tau$  и временного градиента по длине L-образных проб, имеющих длину клинового перехода – 100 мм, величину уклона 1:10 и различную толщину вертикальной стенки - 50, 60, 70, 80 мм

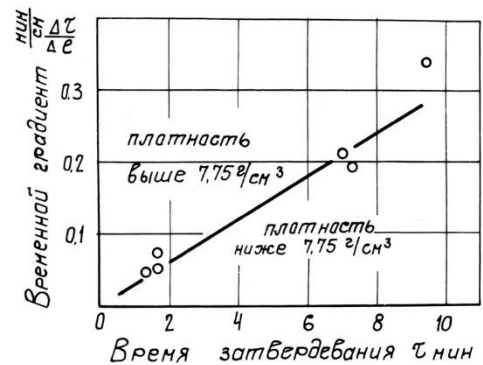


Рисунок 2. Изменение минимального временного градиента, необходимого для обеспечения плотности стали  $7,75 \text{ г/см}^3$ , в зависимости от продолжительности затвердевания данного сечения

Таблица 1. Результаты действия различных клиновых частей

Величина уклона	Длина клиновой части, мм	Толщина фланца, мм			
		50	60	70	80
0	0		-		
1/15	100		-	1	
1/10	100	+	+	-	-
1/5	50	3	+		
1/5	75		+	2	
1/5	100	-	-	-	
1/3	100	-	-	-	

L-образные образцы, имеющие благоприятные (+) и неблагоприятные (-) условия питания, в зависимости от конструктивных размеров:

- 1- сечение фланца и стенки имеет хорошее питание;
- 2- имеет хорошее питание стенка отливки;
- 3- хорошо питается сочленение и стенка отливки.

Малая величина уклона 0 и 1/15 не обеспечивает достаточного питания тонкой стенки при любых толщинах фланца (зона 1). Узел сочленения фланца и стенки в этом случае имеет хорошие условия питания[2]. При больших уклонах клиновой части и толщинах фланца наблюдается обратная картина. Горизонтальная - хорошо питается от прибыли, а в зоне

сочленения фланца и стенки образуется тепловой узел и развивается пористость (зона 2). Малые значения толщин фланца при средних уклонах клиновой части обеспечивают питание стенки и сочленения стенки с фланцем (зона 3). В этом случае не создается излишней массивности указанного сочленения[3].

Таблица 2. Максимальная высота клинового перехода L-образного образца в зависимости от длины клиновой части и величины уклона

Величина уклонов	Длина клиновой части, мм		
	50	75	100
	Высота клиновой части, мм		
1/15	3,3 (1)	5,0	6,6
1/10	5,0	7,5	10,0
1/5	10,0 (3)	15,0	20,0
1/3	16,7	25,0	33,3

*Выводы.* Массивность перехода удобнее оценивать высотой клиновой части, чем соотношением ее длины и величины уклона. Из приведенных в таблице 2 значений высоты клинового перехода видно, что условия питания для L-образных образцов выполняются в сравнительно узком диапазоне изменения этой величины. Таким образом, при высоте клинового перехода 10-15мм и длине 50-100 мм обеспечиваются благоприятные условия питания этого типа сечений, при толщине стенки 20 мм. Испытание осевой зоны продувкой газа показало полную согласованность проницаемости и плотности. Проницаемость отсутствует при плотности 7,9 г/см<sup>3</sup>. В общем случае можно заключить, что наилучшим соотношением толщины фланца  $d_f$  и стенки  $d_{ст}$  является  $d_f/d_{ст}=2,5-3,0$  мм. Наилучшей величиной уклона является 1:10 при соотношении длины клиновой части к толщине стенки, равной  $5 \cdot d_{ст}$ , а при длине клиновой части  $2,5-3,8d_{ст}$  наилучшей величиной уклона является 1:5.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Десницкая Л.В. Моделирование формирования крупных стальных отливок в песчаной форме. СПб.: СЗПИ, 2000.-137с.
2. V. Chandra. Computer predictions of hot tears, hot cracks, residual stresses and distortions in precision castings. Basic concepts and approach. *Proc. 124 TMS Annual Meeting*, Warandale, PA (1995)
3. Десницкий В.В., Десницкая Л.В., Матвеев И.А. Создание литейной технологии для стальных деталей ответственного назначения // *Литейное производство*. - 2018. - №10. - С. 23-26.

УДК 669.018:621.744

Т.В. Ковалёва  
Карагандинский государственный технический университет

#### О МЕХАНИЗМЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ОБОЛОЧКОВЫХ ФОРМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВАРИАТИВНОГО ДАВЛЕНИЯ

Известно, что песчано-смоляная смесь (ПСС) при одновременном термическом воздействии от нагретой модельной плиты и прилагаемой статической нагрузке посредством прессовой плиты испытывает объемное деформирование. При этом смесь необратимо уплотняется. Кроме того, вариативное давление способствует повышению качества

внутренней полости формы и, следовательно, поверхности отливки. Так как песчано-смоляная смесь обладает упругим, вязкими и пластическими свойствами, ее можно считать реологическим телом.

Рассмотрим поведение смеси в условиях чистого сжатия.

При деформировании в начале формообразования песчано-смоляной смеси происходит разрушение внутренних связей частиц песка и смолы между собой. В дальнейшем при достижении уплотнения определенной стадии, песчано-смоляная смесь приобретает упругие свойства. Затем, при увеличении давления, после достижения предельного напряжения сдвига возникает пластическая деформация смеси [1,2,3].

Очевидно, что при процессе уплотнения определенное влияние оказывает находящийся в смеси внутрипоровый воздух. При объемном сжатии значительная часть воздуха, заключенного между частицами песка и пульвербакелита смеси, удаляется из объема, а оставшийся воздух попадает в замкнутые полости между частицами и удерживается в них благодаря наличию на частицах оболочек, из связующих, способствующих образованию замкнутых полостей.

В случае превышения предела пластичности смеси наблюдается упругопластическое течение зерен песка и смолы.

Давление воздуха, находящегося внутри пор смеси определяется не только давлением приложенной нагрузки, но и вязкостью связующего (пульвербакелита), т.е. прочностью песчано-смоляной смеси. При уплотнении песчано-смоляной смеси нормальное напряжение возникает в замкнутых порах смеси, кроме того возникает добавочное напряжение, вызванное внутренним трением.

Рассмотрим также изменения смеси, происходящие в условиях сдвиговой деформации. Известно, что вначале деформации смесь испытывает упругую деформацию, а с увеличением напряжения сдвига достигается определенный предел, превысив который, имеет место вязкое течение смеси, скорость которого, пропорциональна приложенному напряжению сдвига. Повышение температуры изменяет сухое состояние смолы на жидкое (вязкое). При повышении температуры вязкость ПСС должна меняться плавно, что даст возможность смоле равномерно распределяться не только между зерен песка, но и на их поверхности песка, то есть возникает подобие плакирования смеси [4].

В процессе прессования смеси можно выделить три основные стадии [5,6]. Первая стадия прессования определяется под воздействием внешней силы и приводит к структурному уплотнению слоя смеси в результате движения частиц песка и смолы, выдавливания воздуха и заполнения возникающих пустот этими частицами в объеме слоя. Вторая стадия прессования наблюдается после укладки частиц. Здесь слой уплотняется в результате деформации самих частиц. При повышении нагрузки в точках контакта частиц возникают деформации, распространяющиеся во всем объеме частиц песка и смолы. Соответствующие напряжения изначально не превышают предела упругости, а при увеличении усилия, достигается предел текучести. При этом имеет место относительное скольжение частиц друг вдоль друг друга и вдоль стенки опоки. Вследствие этого часть энергии прессования расходуется на преодоление внутреннего и внешнего трения. На этой стадии прессования упругопластическая деформация частиц определяет основные энергетические затраты процесса. Следовательно, на второй стадии прессования образуется прочная пористая оболочка. Третьей стадией процесса соответствует объемному сжатию пористого тела.

В механизме образования песчано-смоляной оболочковой формы с применением вариативного давления можно выделить следующие стадии:

- 1) Засыпка формовочной смеси на модельную плиту (рисунок 1) -  $T=T_1$ ,  $P=0$ .

Из рисунка 1 видно, что частицы песка и смолы перемешаны хаотично, смола находится в сухом порошкообразном состоянии.

2) Приложение давления на смесь (рисунок 2) -  $T=T_1, P=P_1$ .

Из рисунка 2 видно, что после начала приложения давления в смеси снижается пористость за счет более плотной укладки частиц песка и смолы, смола находится в сухом порошкообразном состоянии.

3) Действие тепла на формовочную смесь (рисунок 3) -  $T=T_1, P=P_1$ .

Из рисунка 3 видно, что под действием тепла происходит расплавление частиц смолы и соединение ею частиц песка.

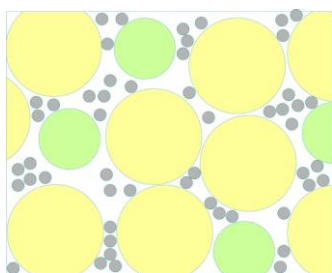


Рисунок 1. Песчано-смоляная смесь в момент засыпки на модельную плиту.

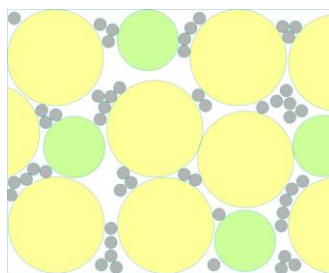


Рисунок 2. Смесь в момент приложения давления

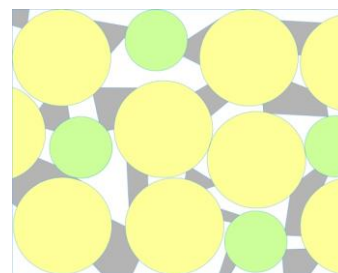


Рисунок 3. Формовочная смесь в момент расплавления смолы

4) Увеличение давления (рисунок 4) -  $T=T_1, P=P_2$ .

При увеличении давления происходит обволакивание частиц песка смолой за счет перемещения частиц и распределения тем самым частиц смолы.

5) Снижение давления (рисунок 5) -  $T=T_1, P=P_3$

Из рисунка 5 видно, что после снижения давления на смесь происходит релаксация смеси, что ведет к увеличению количества пор между частицами смеси.

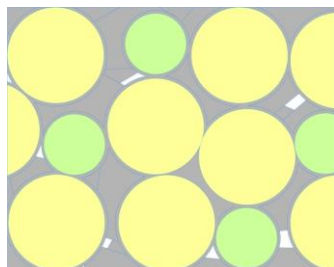


Рисунок 4. Формовочная смесь после увеличения давления

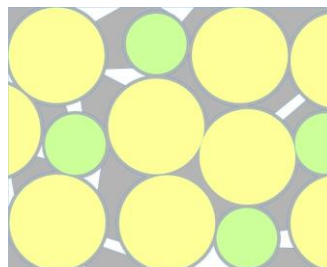


Рисунок 5. Смесь после снижения давления

Данный механизм формообразования был задействован при разработке технологии получения отливок в оболочковые формы для литья с использованием вариативного давления, которая была успешно применена на ТОО «КМЗ им. Пархоменко» (г. Караганда, Казахстан).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Максимов Е.В., Исагулов А.З., Куликов В.Ю. Механизм уплотнения слоя дисперсных частиц и особенности взаимодействия теплоносителя с ними // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию Е.А. Букетова (23-24 марта 2005). – Караганда, 2005, стр. 422-429.

2. Исагулов А.З., Куликов В.Ю. Вывод уравнения прессования песчано-смоляных смесей и их реологические модели // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, Москва, 2007, № 6, стр. 52-56.
3. Исагулов А.З., Куликов В.Ю., Квон Св.С., Ковалёва Т.В. Моделирование формообразования песчано-смоляных смесей // Материалы междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы агроинженерии в XXI веке», посвященной 30-летию кафедры технической механики и конструирования машин». – п. Майский: ФГБОУ ВО Белгородский ГАУ, 2018. – С. 249-254.
4. Исагулов А.З., Куликов В.Ю., Ковалёва Т.В., Щербакова Е.П. О реологических свойствах песчано-смоляных форм // «Литейное производство», Москва, 2015, № 2, стр. 15-17.
5. Issagulov A.Z., Kulikov V.Y., Chsherbakova Y.P., Kovaleva T.V., Kvon S.S. The corrosion resistant coating with halloysite nanoparticles // Metalurgija, Хорватия, 2016, № 55 (3), стр. 426 – 428.
6. Куликов В.Ю., Исагулов А.З., Щербакова Е.П., Ковалёва Т.В., Еремин Е.Н. О поведении песчано-смоляной смеси при формообразовании // «Литейное производство», Москва, 2017, № 3, стр. 23-25.

УДК 621.74.01:669.14

Ле Као Данг, В.М. Голод  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ МЕЖДУОСНЫХ ПРОМЕЖУТКОВ ДЛЯ СТАЛИ

*Введение.* В течение многих лет, начиная с работ Д.К. Чернова, высказываются различные гипотезы, накапливается печатная аргументация и количественные статистические оценки для обоснования *детерминированных* взаимосвязей качества отливок и их механических свойств с характером формирующейся дендритной структуры [1]. В процессе кристаллизации литых заготовок под влиянием многообразных металлургических и технологических факторов возникает *мезомасштабная* структурная неоднородность литого металла, характеризующая чаще всего размерами вторичных междуосных промежутков  $\lambda_2$ . Исследуемые значения  $\lambda_2$  определяются инструментально металлографическим путем, на основе разноуровневых эмпирических, теоретических и компьютерных моделей как база для обобщенного статистического и/или физико-химического содержательного анализа. *Актуальность* затронутых вопросов обусловлена тем, что его реализация радикально затруднена не только множественным объемом рассматриваемой информации и многофакторным характером анализируемых процессов кристаллизации на макро-, мезо и микро-уровне, но, еще в большей степени, их системным характером, затрагивающим комплекс сопряженных явлений различной природы (термодинамических, тепловых, капиллярных, диффузионных и т.д.) и отсутствием эффективных математических средств и подходов для их обобщенного отображения. Чтобы преодолеть отмеченные препятствия, необходимо разработать средства эффективной свертки такой информации без потери ее содержательных характеристик. В качестве такого приема (метода) принято построение статистической модели и ее факторный анализ.

*Экспериментальная часть.* Для проведения исследований использованы результаты измерений вторичных междуосных промежутков боковых ветвей дендритов, выявленных на травленных шлифах в образцах, вырезанных из средней части по высоте слитка массой 500 кг. Шлифы с номерами 1, 2 и 3 удалены от поверхности слитка соответственно на расстояние 100, 140 и 175 мм. Химический состав сплава соответствует марке 10X16H25M2T.

С помощью программного комплекса ТИКСОМЕТ (электронный микроскоп и прикладное программное обеспечение) проведены измерения в более чем 150 участках

каждого из шлифов. На рисунке 1 показано расположение и величина полученных результатов, значения которых изменяются в пределах от 92,9 до 166 мкм.

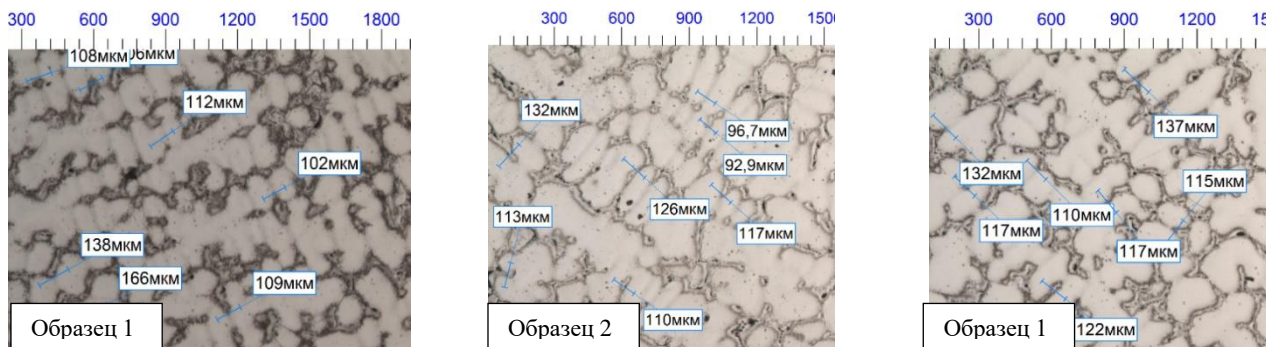


Рисунок 1. Дендритная структура образцов 1, 2 и 3 при увеличении x50

Результаты статистической обработки экспериментальных данных. В таблице 1 представлены результаты статистической обработки данных для трех пронумерованных массивов  $[\lambda_2]$  и  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{ср}})]$ , сопоставление которых отражает главные выявленные при этом особенности логарифмического преобразования относительного массива: симметрия положительной и отрицательной ветвей массива и практическое равенство размаха значений  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{ср}})]$ , что нехарактерно для асимметричных массивов  $[\lambda_2]$ . Эти особенности наглядно представлены на рисунке 2.

Таблица 1. Статистические параметры исследованных массивов  $[\lambda_2]$  и  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{ср}})]$

Статистическая выборка	Массив $[\lambda_2]$					Массив $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{ср}})]$				
	$\lambda_{\text{min}}$ , мкм	$\lambda_{\text{ср}}$ , мкм	$\lambda_{\text{max}}$ , мкм	E	A	$\lambda_{\text{min}}$ , мкм	$\lambda_{\text{ср}}$ , мкм	$\lambda_{\text{max}}$ , мкм	E	A
Шлиф 1	78	122	201	0.82	0.49	-0.45	-0.01	0.50	0.20	-0.07
Шлиф 2	71	125	188	-0.17	0.29	-0.57	-0.02	0.41	0.01	0.20
Шлиф 3	73	124	235	3.04	1.13	-0.53	-0.02	0.64	0.72	0.27

Примечания: E, A – коэффициенты эксцесса и асимметрии;  $\lambda_{\text{min}}$ ,  $\lambda_{\text{ср}}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  – минимальное, среднее и максимальное значение в исследуемом массиве

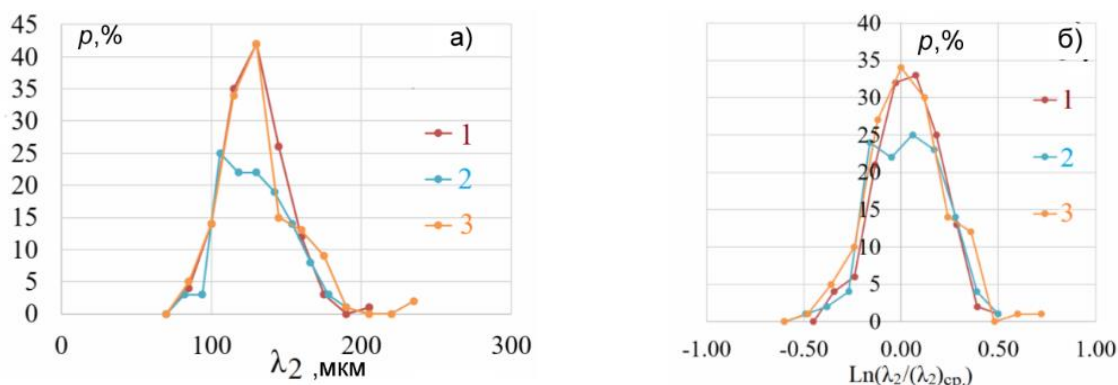


Рисунок 2. Сводные гистограммы распределения частоты  $p(\lambda)$  исходных размеров вторичных междуосных промежутков  $\lambda_2$  (a) и частоты  $p[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{ср}})]$  относительного размера междуосных промежутков  $\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{ср}}$  (б) в полулогарифмических координатах

*Численный анализ нормального характера исследуемых распределений.* Для проверки справедливости гипотезы о нормальности исследуемого распределения используется критерий хи-квадрат  $\chi^2$  [2], для которого проверяется выполнение неравенства:  $\chi_B^2 \leq \chi^2$ , где величина  $\chi^2$  задается значением квантили стандартного хи-квадрата распределения при заданном уровне значимости  $\alpha$  и зависит от числа степеней свободы распределения  $r=k-l-1$ , где  $k$  - число промежутков;  $l$  - число оцененных параметров в гипотетическом законе генерального распределения [3]. Значение критерия хи-квадрат для статистики рассчитывается с помощью выражения [3]:

$$\chi_B^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$$

Правая часть приведенного выражения оценивает сумму отклонений статистической частоты в каждом сгруппированном промежутке гистограммы  $n_i$  от нормированной частоты  $np_i$ . Число промежутков  $k$  принимают равным, как и для построения гистограммы, руководствуясь выражением  $k \approx 1.72 \sqrt[3]{n}$ , где  $n$  - объем выборки или общее число измерений;  $p_i$  - расчетное значение вероятности в рассматриваемом интервале  $i$ .

В приведенной таблице 2 показано, что вычисленные суммарные значения  $\chi_B^2$  для обеих выборок  $[\lambda_2]$  и  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})]$  не превышает критического значения, т.е. их распределение подчиняется с определенной доверительной вероятностью путем сравнения вычисленных значений  $\chi_B^2$  с критическим значением для стандартного хи-квадрата распределения [3, с. 572-573]. Значения  $\chi_B^2$  исследованной стали значительно меньше при переходе от статистической выборки значений  $\lambda_2$  к логарифму отношения  $\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}}$ . Эти результаты свидетельствуют, о том, что все исследованные экспериментальные массивы  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})]$  при заданном уровне значимости позволяют принять гипотезу о логнормальном характере исследованных распределений со значительно более высокой доверительной вероятностью по сравнению с массивами  $[\lambda_2]$  для натуральных значений  $\lambda_2$ .

Таблица 2. Вычисленные значения  $\chi_B^2$  для статистических массивов  $[\lambda_2]$  и  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})]$

Статистическая выборка	$\chi_B^2$		Критическое значение $\chi^2$	
	$[\lambda_2]$	$[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})]$	$[\lambda_2]$	$[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})]$
Образец 1	6.52	0.18	7.8 ( $\alpha=0.02, r=2$ )	0.35 ( $\alpha=0.95, r=3$ )
Образец 2	3.43	1.46	4.6 ( $\alpha=0.1, r=2$ )	2.41 ( $\alpha=0.3, r=2$ )
Образец 3	4.53	2.99	4.6 ( $\alpha=0.1, r=2$ )	3.66 ( $\alpha=0.3, r=3$ )
Примечания: $\alpha, r$ – уровень значимости, число свободы соответственно критическому значению $\chi^2$				

*Вывод.* Графическое представление и численная оценка исследованных распределений для значений  $[\lambda_2]$  и  $[\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})]$  дает формальное основание заключить, что для вторичных междоусных промежутков  $\lambda_2$  и особенно для значений  $\text{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\text{cp}})$ , так же, как и для многих других физических явлений, выявлено соответствие нормальному характеру распределения, особенности которого для разных сплавов и условий затвердевания нуждаются в дополнительных исследованиях.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. И. Г. Орлова, В. М. Голод, Исследование и компьютерный анализ механических свойства стали 08ГДНФЛ на основе моделирования структурных параметров Научно-технические ведомости СПбГПУ. СПб., 2015 № 4.
2. Г. Хан, С. Шапиро, Статистические модели в инженерных задачах МОСКВА: Изд-во «МИР», 1969 388 с.
3. Амосова Н.Н., Куклин Б.А., Макарова С.Б., Максимов Ю.Д., Митрофанова Н. М., Полищук В.И., Шевляков Г.Л. Вероятностные разделы математики СПб.: Изд-во «Иван Федоров», 2001. 592 с.

## ОЦЕНКА ДЕСУЛЬФУРИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАФИНИРОВОЧНЫХ ШЛАКОВ

*Введение.* Как известно, качество стали на мировом рынке металла в немалой степени определяется содержанием в ней вредных примесей, в том числе – серы [1]. Она снижает механическую прочность и ухудшает эксплуатационные свойства стали. И если не удастся ограничить её поступление использованием максимально чистых по сере шихтовых материалов, то осуществляется десульфурация путём проведения внепечной обработки.

Десульфурация металла возможна лишь при наведении достаточного количества высокоосновного шлака, что приводит к необходимости добавления в ковш большого количества извести [2]. Это сопровождается дополнительным расходом электроэнергии и времени для её проведения. Именно поэтому очень важна адекватная оценка десульфурующей способности рафинировочных шлаков, наводимых при внепечной обработке. Способов оценки достаточно много, в связи с этим необходимо определить, какой из них наиболее адекватный.

*Цель работы* – определение наиболее точного метода оценки десульфурующей способности шлаков.

*Задачи:*

1. Проанализировать методы расчета десульфурующей способности шлаков, позволяющие спрогнозировать процесс десульфурации;
2. Сравнить полученные результаты с практическими данными и выявить наиболее точный метод.

В качестве данных для сравнения используются данные о коэффициентах распределения серы, полученных в условиях ООО «ОМЗ-Спецсталь» ( $L_{\text{Спрактич.}} = 246,67$ ).

*Метод оптических основностей компонентов шлака.* Концепция оптической основности была предложена и исследована в работах по химии Даффи и Ингрэма [3]. Было введено такое понятие как оптическая основность, которая выражалась через электроотрицательность по Полингу:

$$\Lambda = 0,75 / (X - 0,25) \quad (1)$$

Далее была выведена формула для сульфидной емкости шлака – величины, характеризующей способность шлака поглощать серу из металла (формула справедлива при  $T = 1400 - 1700^\circ\text{C}$ ):

$$\lg C_S = \frac{22690 - 54640\Lambda}{T} + 43,6\Lambda - 25,2; L_S = C_S \cdot \frac{f_S}{a_O} \quad (2)$$

Коэффициент распределения серы получился следующий:

$$L_S = 266,69.$$

Преимущество данного метода состоит в том, что большинство величин (оптические основности, параметры взаимодействия) для вычисления сульфидной емкости уже известны из литературы, а это значительно упрощает расчеты. Среди недостатков можно выделить трудоемкость расчетов.

*Метод коллективизированных электронов.* С помощью данного метода можно найти активность компонентов шлака как фазы с коллективизированными электронами [4].

Задача ставится та же, что и в предыдущем методе – рассчитать коэффициент распределения серы, используя активности и коэффициенты активности, определенные с помощью МКЭ. Коэффициенты активности вычисляются методом через атомные доли компонентов шлака и энергетические параметры элементов.



$$L_S = 214,73.$$

Основным достоинством метода является полная обеспеченность численными параметрами (только состав шлака). Недостатком является низкая точность.

*Метод поиска глобального минимума энергии Гиббса («FactSage»).* С помощью программы «FactSage» было проведено моделирование процесса десульфурации стали рафинировочным шлаком. Данная программа осуществляет термодинамическое моделирование с помощью метода поиска минимума свободной энергии Гиббса [5].

Основа программы – модули для вычисления, построения диаграмм и т.д. В данной работе используется модуль «Equilib». Данный модуль позволяет рассчитывать равновесные состояния для сложных гетерогенных систем с использованием принципа минимизации свободной энергии Гиббса. Результатом вычислений являются концентрации химических элементов после взаимодействия заданных исходных веществ до достижения глобального равновесия.

С помощью принципа минимизации свободной энергии Гиббса было определено количество оставшейся в металле серы, равное 0,0032%.

На основании полученного результата можно посчитать коэффициент распределения серы:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = 231,25. \quad (3)$$

Среди преимуществ метода следует выделить легкость расчетов (которые выполняет программа), а также минимальное количество входных данных.

*Метод Морозова.* А.Н. Морозов предложил рассчитывать сульфидную емкость шлака через коэффициенты взаимодействия отдельных компонентов шлака с серой и их мольные доли. Формула для расчета выглядит следующим образом:

$$\lg C_S = \lg C_{S^0} + \beta_{CaO}(T) \cdot N_{CaO'} + \sum \beta_i \cdot N_i, \quad (4)$$

где  $N_{CaO^0} = 0,627$ ;  $N_{Al_2O_3^0} = 0,373$ ;  $\beta_i$ ,  $N_i$  – коэффициенты взаимодействия отдельных компонентов шлака с серой и их мольные доли соответственно;  $T$  – температура, К.

Значение  $\lg C_{S^0}$  вычисляется по выражению:

$$\lg C_{S^0} = -28750/T + 8,71 + (29180/T - 9,29) \cdot N_{CaO^0}. \quad (5)$$

Результаты вычислений:

$$L_S = 271,19.$$

Преимуществом данного метода является легкость расчетов, а также большое количество уже известных величин, что в свою очередь упрощает расчеты.

*Выводы.* В ходе расчетов были вычислены сульфидные емкости шлаков и коэффициент распределения серы для заданных составов металла и шлака. Наименьшее расхождение (6%) в сравнении с практическими данными показал метод поиска глобального минимума энергии Гиббса («FactSage»). С помощью данного метода можно достаточно точно спрогнозировать процесс десульфурации рафинировочным шлаком.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Мельник С. Г. Сульфидная емкость активных рафинировочных шлаков при производстве конвертерной стали с применением ТШС // *Металл и литье Украины*. – 2000. – № 3-4. – С. 30-31.
2. Мельник С. Г. Производство стали улучшенного качества с применением внепечной обработки // *Вестник ПГТУ*. – 1999. – № 7. – С. 155-164.
3. Зборщик А.М. Конспект лекций по дисциплине «Современные процессы рафинирования стали» // *ГВУЗ «ДонНТУ»*. – 2010. – С. 45-61.
4. *Инжекционная металлургия* 86: – М.: Металлургия, 1990. – С. 107-120.
5. [www.factsage.com](http://www.factsage.com)

## ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА ПЕРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ СТАЛИ МАРКИ Х11МНАФБ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЗУЛЬТАТА ПРОГНОЗИРУЕМОГО РЕСУРСА

*Актуальность.* В настоящее время производители паровых турбин для изготовления роторов среднего и высокого давления используют низколегированные хромомолибденованадиевые стали. Но свойства этих сталей при их основной термической обработке повышает их склонность к перегреву, хрупкости, а также приводит к пониженной изгибной и контактной усталостной прочности (на 30...40 %). Поэтому для современных энергоустановок требуются новые жаропрочные материалы, служебные характеристики которых должны обеспечивать работу паровых турбин в промышленных условиях, и способных выдержать механические испытания на прочность [1]. Таким материалом является новая высокохромистая сталь типа Х11МНАФБ

*Цель исследования* заключается в создании наиболее эффективного метода испытаний стали марки Х11МНАФБ на длительную прочность и прогнозируемый ресурс после термической обработки.

*Методы исследования:* механические испытания на ударный изгиб, ковка на молоте.

Из высокохромистой стали Х11МНАФБ выплавляли опытный слиток массой 100 кг. Для реализации прочностных параметровковки, опытный слиток подвергали ковке на молоте при  $T_n=1180^{\circ}\text{C}$  и  $T_n=985^{\circ}\text{C}$  с суммарным уковом 5-5,5. В таблице 1 представлены результаты испытаний на длительную прочность с применением методаковки на молоте.

Установлено, что прочность стали и прогнозируемый ресурс после применения методаковки на молоте различается незначительно.

Таблица 1. Результаты испытаний на длительную прочностьНВ опытной поковки из стали Х11МНАФБ

Режим термической обработки	Длительная прочность НВ	KV-работа удара при испытаниях на прочность	Прогнозируемый ресурс
$T_n=1180^{\circ}\text{C}$	418 кгс/мм <sup>2</sup>	67,8 Дж	251000ч
$T_n=985^{\circ}\text{C}$	388 кгс/мм <sup>2</sup>	49 Дж	249000ч

Следующим методом установления прочностных параметров является механические испытания на ударный изгиб, которые проводят при помощи электромеханических испытательных машин серии РГМ-1 [1-3].

Принцип работы аппарата заключается в деформации образца с помощью нагружающего устройства и одновременного синхронного измерения величины силы, приложенной к испытываемому образцу. Измерение силы производится путём преобразования нагрузки силоизмерительным датчиком в электрический сигнал, изменяющийся пропорционально прикладываемой нагрузке [4].

Испытания проводили на ударных образцах с острым надрезом (тип 11, ГОСТ9455-08) при одинарной закалке с  $T_n=1020^{\circ}\text{C}$ . В таблице 2 представлены результаты испытаний на ударный изгиб.

Таблица 2. Результаты испытаний на длительную прочность опытной поковки из стали Х11МНАФБ по методу испытаний на ударный изгиб

Режим термической обработки	Длительная прочность НВ	KV- работа удара при испытаниях на прочность	Прогнозируемый ресурс
$T_n=1020^{\circ}\text{C}$	409кгс/мм <sup>2</sup>	63Дж	250000ч

Применение метода механических испытаний на изгиб способствовало снижению прогнозируемого ресурса до 250000 ч, что приближает прочностные параметры к оптимальным требованиям.

Все вышеописанные методы используют схожие средства и функции, но преимущественно в их основе лежат одинаковые принципы и характеристики, которые недостаточно информативны и не дают реальные прочностные характеристики.

*Результаты.* Авторами предлагается проводить испытания на предел длительной прочности любым из вышеописанных способов на любой универсальной испытательной машине, но с учетом установки испытуемого образца на опорную плиту в нижнем захвате и, деформируя материал после термической обработки изгибающим ножом в среднем захвате и нижнем захвате, что поспособствует реальному объему прогнозируемого ресурса. Обработка результатов представлена в таблице 3.

В результате испытаний установлено, что прогнозируемый ресурс стали Х11МНАФБ после закалки с  $T_n = 1050^{\circ}\text{C}$ , что способствовало приближению прочностных характеристик до реального прогнозируемого ресурса до 230000 часов, при этом достигается уровень свойств, требуемый для надежной работы, что соответствует современным требованиям испытаний на прочность.

Таблица 3. Результаты испытаний на длительную прочность опытной поковки из стали Х11МНАФБ с усовершенствованным способом установки испытуемого образца

Режим термической обработки	Длительная прочность НВ	KV-работа удара при испытаниях на прочность	Прогнозируемый ресурс
$T_n=1050^{\circ}\text{C}$	400кгс/мм <sup>2</sup>	64Дж	230000ч

*Выводы:* Предлагаемый нами способ установки испытуемого материала способствует приближению прочностных параметров материала к оптимальным требованиям к объему прогнозируемого ресурса.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Шлякман Б.М., Ратушев Д.В., Шкляев С.Э. Исследование горячей пластичности новых высокохромистых сталей мартенситного класса // Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС: Доклады 11-ой междунар. конф. СПб. 2010. С.213-221;
2. Титова Т.И., Цеменко В.Н., Ратушев Д.В. Исследование структуры и свойств высокохромистой стали мартенситного класса после термической обработки // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. №9. С.47-51;
3. Определение интервала технологической пластичности высокохромистых сталей мартенситного класса /Цеменко В.Н, Ратушев Д.В., Титова Т.И., Шлякман Б.М. // Нанотехнологии функциональных материалов: Труды междунар. науч.-техн. конф. СПб.: СПбГПУ. 2012. С.329-334;
4. Овчинников В.В., Гуреева М.А. Механические испытания. Металлы, сварные соединения, покрытия.//Учебное пособие для вузов СПб: Изд-во Инфа-М. 2015.С.140-198.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КВАРЦА И КОРУНДА

В последнее время всё более актуальной становится проблема экологического состояния окружающей среды. В связи с этим литейное производство некоторых стран переключилось на поиск наиболее экологически-безвредных материалов формовочных смесей. В качестве наполнителя предполагается использовать искусственные материалы (корунд или смесь корунда с кварцем), а в качестве связующего – жидкое стекло.

Применение математического моделирования в производстве отливок различной сложности и конфигурации уже давно стало неотъемлемой частью большинства производств. С его помощью можно влиять на процесс формирования отливки: управлять условиями теплоотвода и влиять на её качество. Новые композиции требуют корректного моделирования, а оно, в свою очередь, невозможно без знания их теплофизических свойств.

Основываясь на предложенной Г.Н. Дульневим полиструктурной модели зернистой системы с хаотической структурой [1], в работе [2] было осуществлено численное исследование теплоотводящей способности связанных формовочных материалов. Предполагалось, что структура засыпки обладает каркасом, образованным хаотической, но относительно плотной кладкой постоянно контактирующих зерен, а также пространственной сетью более крупных пустот, которые пронизывают каркас и образуют вместе с ним структуру с взаимопроникающими компонентами. Однако эта модель не учитывает строения реальной формовочной смеси, в частности, толщину деформированной пленки связующего.

Рассмотрение уплотненной формовочной смеси требует учитывать тепловое сопротивление связующего. Поскольку формовочные материалы работают в зоне преимущественно высоких температур, необходимо учитывать все виды переноса тепла внутри формы: кондукция, конвекция и излучение.

Принцип расчета эффективной теплопроводности для сухих зернистых систем с рыхлой укладкой зерен основан на суммировании термических сопротивлений элементов, которые входят в рассматриваемую часть ячейки. Эффективная теплопроводность системы – функция пористости, теплопроводности газового микрозазора, теплопроводности самих частиц зерновой основы и контактов между частицами.

*Целью работы является* развитие и компьютерная реализация детерминированной математической модели теплопереноса в формовочной смеси, компоненты которой обладают различными теплофизическими характеристиками.

*Для ее достижения* осуществлена программная реализация многокомпонентной структурной модели дисперсной формовочной смеси с учетом изменения теплопроводности ее компонентов во всем технологическом интервале температур прогрева литейных форм, включая опубликованные в последнее время экспериментальные данные об интенсивном изменении с температурой теплопроводности жидкостекольного связующего [3]. С помощью полученной математической модели распространения тепла в смеси заданной минералогической и зерновой структуры выполнено расчетное определение эффективных теплофизических свойств формовочных материалов, адекватность которых подтверждена при сопоставлении с экспериментальными данными [4].

Результаты исследования зависимости теплопроводности от температуры, демонстрирующие влияние соотношения в смеси долей смешиваемых зерновых компонентов (рисунок 1а), количества связующего (рисунок 1б) отражают сложный характер взаимодействия технологических факторов различного рода.

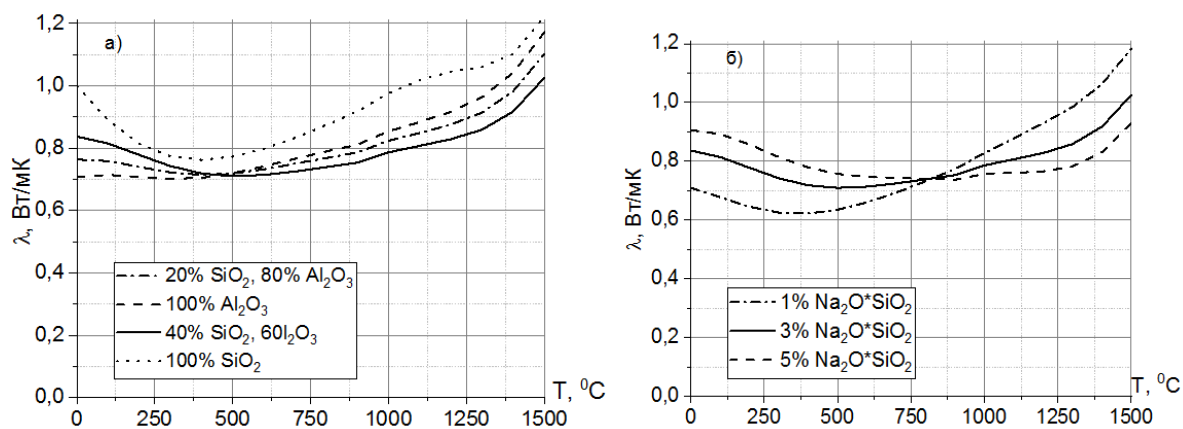


Рисунок 1. Зависимость теплопроводности от температуры и соотношении долей компонентов в составе наполнителя (а) и доли жидкостекольного связующего (б)

а: доля связующего 3%; диаметр зёрен наполнителя  $d = 0,42$  мм;

б: состав наполнителя 40%  $\text{SiO}_2$  и 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , диаметр зёрен наполнителя  $d = 0,42$  мм

Из рисунка 1а видно, что теплопроводность смеси на основе корунда значительно ниже по сравнению со смесью на основе кварцевого песка. При температуре  $\approx 450^\circ\text{C}$  теплопроводность исследованных смесей становится весьма близкой. При более низких температурах введение кварца в состав смеси способствует повышению эффективной теплопроводности композиции. Однако повышенное содержание кварца при более высоких температурах приводит к понижению теплопроводности.

Зависимость теплопроводности смесей от количества вводимого связующего (жидкого стекла) имеет сложный характер от температуры (рисунок 1,б). При низких температурах (до  $750^\circ\text{C}$ ), когда теплопроводность сплошных оболочек и межзерновых прослоек введенного связующего достигает наиболее высоких значений (более  $1,0$  Вт/м·К) [4], повышение доли связующего до 5% приводит к существенному увеличению эффективной теплопроводности смеси. Снижение величины теплопроводности прослоек жидкого стекла с повышением температуры (до значений менее  $0,5$  Вт/м·К) приводит к обратному эффекту, когда с увеличением содержания связующего повышается толщина и площадь его межзерновых прослоек, блокирующих теплообмен в объеме смеси, вызывая результирующее падение ее эффективной теплопроводности.

Важной особенностью всех исследованных смесей, отчетливо проявляющейся на рисунке 1, независимо от характера представленных композиций на фоне различного изменения технологических факторов, является интенсивное увеличение их эффективной теплопроводности с повышением температуры выше  $500-750^\circ\text{C}$ . Этот эффект связан с определяющим влиянием переноса тепла в межзерновых пустотах путем излучения, когда вклад внутризеренной теплопроводности и межзеренного термического контакта по сравнению с лучеиспусканием становится незначительным, что дополнительно приводит к перераспределению потоков тепла между зернами, имеющими разную проводимость (рисунок 1а). В результате этих процессов эффективная теплопроводность смесей в температурном интервале  $750 - 1500^\circ\text{C}$  значительно повышается, достигая значений  $1,1-1,6$  Вт/м·К в зависимости от среднего диаметра зерен (рисунок 1). На фоне изменения преобладающего механизма переноса тепла в смеси происходит отмеченная выше

высокотемпературная корректировка значений теплопроводности смесей с разным содержанием кварца (рисунок 1а) и вводимого связующего (рисунок 1б).

*Выводы:*

1. С использованием модернизированного программного комплекса, позволяющего моделировать теплообмен в объеме синтетических формовочных смесей, включающих различное соотношение минеральных компонентов – традиционного наполнителя (кварца) в сочетании с преобладающим содержанием корунда, значительно отличающихся плотностью, теплоемкостью и теплопроводностью, исследованы теплофизические особенности влияния ряда технологических факторов (размеры зерен, количество связующего и доли вводимого кварца). Важное повышение адекватности расчетных значений эффективной теплопроводности смесей получено с учетом интенсивного изменения проводимости межзерновых прослоек при нагреве жидкостекольного связующего.

2. Исследование теплопроводности синтетических формовочных смесей показали сложный характер их изменения для различных композиций кварц/корунд в зависимости от температуры при варьировании среднего диаметра зерен наполнителя и количества вводимого жидкостекольного связующего.

3. При умеренных температурах теплопроводность смесей разного состава (кварц/корунд) различается незначительно (в пределах 0,70-0,85 Вт/м·К) при более высоких значениях теплопроводности смесей, содержащих повышенную долю кварцевых зерен. Увеличение температуры смесей вплоть до 450°C сопровождается монотонным снижением их теплопроводности в результате снижения теплопроводности зерновой основы смесей при незначительном изменении теплопроводности оболочек связующего.

4. При высоких температурах (более 850°C), когда снижение теплопроводности жидкостекольного связующего становится весьма значительным (менее 0.5 Вт/м·К), смеси разного состава приобретают близкие и интенсивно возрастающие с температурой значения теплопроводности (до 1.1-1.6 Вт/м·К) соответственно определяющей роли лучистого переноса тепла в межзерновых промежутках.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
2. Бройтман О.А., Голод В.М. Определение теплофизических характеристик формовочных материалов на основе моделирования их дисперсной структуры и переноса тепла кондукцией, конвекцией и лучеиспусканием // Сб. Литейное производство сегодня и завтра. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. – С. 148-150.
3. Beno J., Jelinek P., Spirutova N. Moulding Mixtures. – Techn. Univ. Ostrava, 2015. – 168 p.
4. Nagata K. and Goto K.S. Metallurgical slags and fluxes. – 2nd Int. Symp.; Lake Tahoe, NY publ. TMS-AIME; Warendale, PA (1984). – P. 875-889.

УДК 669

Е.С. Лукьянцева, Д.А. Алферова, В.В. Сергеев  
Санкт-Петербургский горный университет

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО  
КОНЦЕНТРАТА

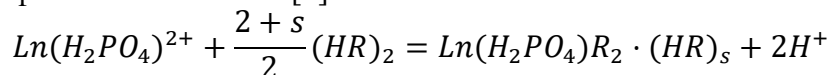
Редкоземельные металлы, или РЗМ, — стратегически важное сырье, как для нашей страны, так и для мира в целом, используемое в многочисленных отраслях промышленности. Без них невозможно более половины критических технологий.

Апатитовый концентрат, являющийся основным запасом РЗМ в стране, обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными источниками: повышенным содержанием средней и тяжелой групп и почти отсутствующей радиоактивностью. При сернокислотном разложении 1 тонны апатитового концентрата образуется около 1 м<sup>3</sup> производственной экстракционной фосфорной кислоты, или ПЭФК, содержащей 26-28% Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и 1,3-1,4 кг/м<sup>3</sup> редкоземельных металлов. В обратном же процессе для разложения тонны концентрата необходимо не менее 2,5 м<sup>3</sup> оборотной экстракционной кислоты, или ОЭФК, в которой содержится 19% Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и 0,9-1 кг/м<sup>3</sup> РЗМ [1].

В процессе разложения особенно ценная тяжелая группа, включающая соединения иттербия, иттрия, эрбия и диспрозия, практически полностью переходит в фосфорнокислые растворы. Именно эти металлы и стали объектом исследований, а целью данной работы являлось максимальное концентрирование и разделение редкоземельных металлов.

Специфика растворов ЭФК и схожие физико-химические свойства РЗМ обуславливают трудность их разделения на индивидуальные компоненты. В связи с этим органический растворитель должен обладать рядом свойств, обеспечивающих избирательное выделение индивидуальных элементов, но при этом не менять состав промышленных растворов. На основании сравнительной характеристики органический растворитель на базе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) является наиболее приемлемым для экстракции РЗМ из сильноокислых фосфорнокислых растворов и выбран для дальнейшего изучения. В качестве инертного неполярного разбавителя, в органической фазе которого должна находиться Д2ЭГФК, был выбран керосин [2].

Процесс экстракции описывается уравнением, составленным на основании известных данных о том, что Д2ЭГФК извлекает металлы как по катионно-обменному, так и по донорно-акцепторному механизму, а РЗМ (3+) в фосфорнокислых растворах существуют в виде дигидрофосфатных комплексов [3]:



Для оценки эффективности органического растворителя использовались производственные растворы ЭФК, получаемые при выщелачивании апатита серной кислотой, и растворы, моделирующие состав ЭФК. Степень извлечения РЗМ при экстракции из производственного раствора на 10–15 % ниже по сравнению с экстракцией из модельного раствора. Это объясняется большим количеством примесей, находящихся в ЭФК, например, железа, содержание которого в несколько раз превышает содержание РЗМ.

Установлено, что при небольших концентрациях Д2ЭГФК в органическом растворителе извлекаются только тяжелые редкоземельные металлы. При высоком

содержании Д2ЭГФК в органическом растворителе (более 70%) можно достичь высокой степени извлечения по тяжелым РЗМ в органическую фазу ( $E > 60\%$ ), в то время как максимальная степень извлечения по иттербию достигается уже при концентрации Д2ЭГФК, равной 30-40%.

Для дальнейших исследований использовались модельный раствор с одинаковым содержанием металлов (иттрия, иттербия, эрбия и диспрозия – 5 ммоль/л по каждому компоненту) и модельный раствор с содержанием металлов, приближенным к ЭФК.

Было выявлено, что степень извлечения РЗМ резко снижается с увеличением водной фазы, что происходит вследствие значительного уменьшения коэффициентов распределения металлов в органическую фазу, а экстракционные показатели металлов в совместном присутствии уменьшаются ввиду конкурирующего влияния. Таким образом, при условии, что в ЭФК содержание иттрия на порядок выше других РЗМ, экстракционное извлечение остальных металлов тяжелой группы сильно усложняется. С другой стороны, при использовании ступенчатой противоточной экстракции соединения иттербия из водной фазы будут вытеснять соединения иттрия и соединения других РЗМ в связи с более прочным экстрагируемым комплексом, что приведет к концентрированию иттербия в органической фазе. Таким же образом можно отделить большую часть иттрия от эрбия. Остаточные концентрации эрбия и диспрозия целесообразнее выделять после экстракции иттербия и иттрия.

Коэффициенты разделения смежных пар РЗМ в процессе экстракции из ПЭФК при изменении соотношения фаз меняются незначительно. Полученные средние коэффициенты разделения принимают значения  $Yb/Y = 8$ ,  $Y/Er = 4$ ,  $Er/Dy = 4$ .

При ступенчатой экстракции наблюдается значительное снижение коэффициентов распределения и степеней извлечения РЗМ, что обусловлено смещением равновесия в сторону исходных компонентов реакции и постепенным насыщением органической фазы РЗМ. С другой стороны, с концентрациями РЗМ, приближенными к ЭФК, наблюдается постепенное вытеснение иттербием диспрозия и иттрия при концентрировании РЗМ в органической фазе. Степень извлечения иттербия из водной фазы либо остается неизменной, либо увеличивается от ступени к ступени, в то время как показатели экстракции иттрия и диспрозия резко снижаются. Как следствие, коэффициенты разделения от ступени к ступени увеличиваются и принимают значения для  $Yb/Y$  от 5 на первой стадии до 36 на пятой.

Таким образом, с увеличением ступеней экстракции наблюдается повышение относительного процентного содержания иттербия в органическом растворителе, несмотря на высокое содержание иттрия в исходном растворе. При этом извлечение диспрозия в органическую фазу меньше 1% и стремится к нулю. Диспрозий целесообразнее выделять при более высоких концентрациях Д2ЭГФК. Коэффициент распределения диспрозия резко снижается с увеличением объема водной фазы. Использование соотношения фаз более  $V_{aq}/V_{org} = 5$  является нецелесообразным, так как степень извлечения составит меньше 30% за ступень.

С учётом полученных данных были найдены оптимальные параметры ведения экстракции: при извлечении иттербия и иттрия наилучшее соотношение фаз  $V_{aq}/V_{org} = 10$  при концентрации Д2ЭГФК равной 30% для иттербия и 70% для иттрия. Слабее всего экстрагируется диспрозий. Для достижения степени извлечения более 90% по диспрозию при использовании соотношения фаз  $V_{aq}/V_{org} = 2$  потребуется 3 ступени экстракции, а при соотношении фаз  $V_{aq}/V_{org} = 5$  — 6.

Для определения ёмкости экстрагента по иттербию была проведена многоступенчатая экстракция с использованием каскада экстракторов. Максимальное концентрирование органической фазы по иттербию ограничивается его ёмкостью и принимает значение 0,045М, что на несколько порядков превышает его исходное содержание в растворах ЭФК.



Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства» от 22.04.2019, поддержанный РФФИ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы. 2012. Т. 83. Вып. 11. С.75-79.
2. Dash, S., & Mohanty, S. (2018). ONIOM Study for Selectivity of Extractants for Extraction of Rare-Earth Metals. Chemical Engineering & Technology, 41(9), 1697–1705.
3. Чиркст, Д.Э. Растворимость фосфата церия (III) в фосфорной кислоте /Д.Э. Чиркст и [др.] // Журнал физической химии. - 1991. - Т. 65. - № 8. - С. 2180-2183.

УДК 669.71

И.С. Первухин, С.И. Выступов  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ОШИНОВКИ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

При проектировании новых серий электролитического производства алюминия для расчета количества действующих электролизеров в серии используется величина среднего напряжения. От точности расчета среднего напряжения зависит правильность определения количества действующих ванн и, соответственно, оптимальность проектирования корпусов электролиза. Составной частью среднего напряжения является падение напряжения в ошиновке. Для расчета этой величины необходимо знание конфигурации ошиновки, ее геометрических размеров и электропроводности материала ошиновки. Электропроводность зависит от температуры соответствующего элемента ошиновки, которая на стадии проектирования по понятным причинам не известна. В связи с вышеизложенным, разработка методики расчёта температуры ошиновки алюминиевого электролизёра представляется весьма актуальной задачей, как для инженеров-проектировщиков, так и для заводских технологов.

Цель работы: разработка математической модели, позволяющей вычислять температуру алюминиевой шины в зависимости от её сечения, температуры окружающей среды и величины проходящего постоянного тока.

Рассмотрим гипотетическую бесконечную шину прямоугольного сечения высотой  $h$  и толщиной  $b$ , находящуюся в атмосфере воздуха. Без прохождения тока шина имеет температуру равную температуре окружающего воздуха ( $t_b$ ). При включении постоянного тока ( $I = \text{const}$ ) за счет выделения джоулева тепла температура шины начнет увеличиваться и через какое-то время достигнет стационарного постоянного (при данной силе тока) значения, при котором потери тепла шиной в единицу времени равны приходу тепла за то же время, то есть, установится тепловой баланс. Для решения задачи определения стационарной температуры шины составим уравнение теплового баланса.

Приход тепла от проходящего постоянного электрического тока составляет (кДж/ч):

$$Q_{np} = 3,6 \cdot I^2 \cdot R,$$

где  $I$  – сила тока, А;  $R$  – сопротивление шины, Ом.

Сопротивление шины прямоугольного сечения (Ом):

$$R = \rho \cdot \frac{l}{b \cdot h},$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление, Ом·см;  $l$  – длина шины, см.

Таким образом, с учетом температурной зависимости алюминия от температуры [1], для участка шины длиной 1 м приход тепла  $Q_{пр}$  можно записать в следующем виде:

$$Q_{пр} = 3,6 \cdot I^2 \cdot 2,8 \cdot (1 + 0,0038 \cdot t) \cdot 10^{-6} \cdot \frac{100}{b \cdot h} = \frac{10,08 \cdot I^2 \cdot (1 + 0,0038 \cdot t) \cdot 10^{-4}}{b \cdot h},$$

где  $t$  – температура алюминиевой шины, °С.

Суммарные потери тепла шиной ( $Q_p$ ) складываются из тепловых потерь конвекцией ( $Q_k$ ) и лучеиспусканием ( $Q_l$ ):

$$Q_p = Q_k + Q_l,$$

которые могут быть вычислены из соответствующих уравнений для конвективного и лучистого теплопереноса [2].

Потери тепла конвекцией определяем по формуле Ньютона-Рихмана:

$$Q_k = \alpha_k \cdot (t_c - t_b) \cdot F,$$

где  $\alpha_k$  – коэффициент теплоотдачи конвекцией от стенки к газу, кДж/(м<sup>2</sup> ч град);  $t_c$  – температура стенки, °С;  $F$  – теплоотдающая поверхность, м<sup>2</sup>.

Согласно [2], для случая тепловых потерь с вертикальной плоской стенки может быть использовано уравнение:

$$\alpha_k = A \cdot \Delta t^{1/3},$$

где  $\Delta t$  – разность температур стенки и среды, °С;  $A$  – коэффициент, зависящий от свойств среды и определяющей температуры, под которой понимают половину сумму температур стенки и среды. Для горизонтальных поверхностей, с которых тепловой поток идет вверх, коэффициент  $\alpha_k$  увеличивают на 30%, а если тепловой поток идет вниз – уменьшают на 30% [2].

Зависимость коэффициента  $A$  от определяющей температуры для вертикальной стенки в воздухе может быть описана уравнением:

$$A = -9,666 \cdot 10^{-8} \cdot t_m^3 + 5,846 \cdot 10^{-5} \cdot t_m^2 - 0,0178 \cdot t_m + 6,07,$$

которое получено нами при аппроксимации табличных данных [2].

Потери тепла лучеиспускания описываются известным уравнением:

$$Q_l = \varepsilon \cdot c_0 \cdot F \cdot \left( \left( \frac{T_c}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_b}{100} \right)^4 \right) \cdot \varphi,$$

где  $T_c$  – абсолютная температура излучающей стенки, К;  $T_b$  – абсолютная температура среды, в которую происходит излучение, К;  $\varphi$  – угловой коэффициент взаимного облучения данной излучающей поверхности соседними поверхностями, доли единицы;  $\varepsilon$  – степень черноты излучающей поверхности (зависит от природы тела, физического состояния поверхности и температуры), доли единицы;  $c_0 = 20,75$  кДж/(м<sup>2</sup>·ч·(К)<sup>4</sup>) – коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела.

При угловом коэффициенте взаимного облучения равном единице, суммарные потери тепла конвекцией и лучеиспусканием для участка шины длиной 1 м составят:

$$Q_p = (6,07 - 0,0178 \cdot t_m + 5,846 \cdot 10^{-5} \cdot t_m^2 - 9,66 \cdot 10^{-8} \cdot t_m^3) \cdot (t_c - t_b)^{\frac{1}{3}} \cdot (t_c - t_b) \cdot F + \varepsilon \cdot c_0 \cdot F \cdot \left( \left( \frac{t_c + 273}{100} \right)^4 - \left( \frac{t_b + 273}{100} \right)^4 \right)$$

С учетом того, что степень черноты излучающей поверхности окисленного алюминия равна 0,11 [1], для алюминиевой шины прямоугольного сечения уравнение теплового баланса может быть представлено в следующем виде:

$$0,046 \cdot (h + b) \cdot \left[ \left( \frac{t + 273}{100} \right)^4 - \left( \frac{t_g + 273}{100} \right)^4 \right] + 0,02 \cdot (h + b) \cdot (t - t_g)^{4/3} \cdot \left[ 6,07 - 0,0178 \cdot \frac{t + t_g}{2} + 5,846 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{t + t_g}{2} \right)^2 - 9,66 \cdot 10^{-8} \cdot \left( \frac{t + t_g}{2} \right)^3 \right] = \frac{10,08 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + 0,0038 \cdot t) \cdot I^2}{h \cdot b} \quad (1)$$

Таким образом, получено уравнение с одним неизвестным, позволяющее вычислять температуру алюминиевой прямоугольной шины в зависимости от её линейных размеров, температуры окружающей среды и величины проходящего постоянного тока. Уравнение (1) не может быть решено в явном виде, но вполне успешно решается с использованием численных методов.

Следует отметить, что при разработке математической модели был сделан ряд упрощающих допущений, которые потенциально могут сказаться на точности расчета. А именно: 1) температура окружающей среды постоянна; 2) по сечению шины температура постоянна; 3) отсутствуют посторонние источники тепла, способные передавать тепло шине; 4) вблизи шины отсутствуют какие-либо конструкции, затрудняющие отдачу тепла.

По разработанной методике был проведён расчет при следующих исходных данных:

- шина прямоугольного сечения, 360x50мм;
- сила тока в шине: 7,3 кА
- температура в шинном канале  $t_b = 80$  °С.

После подстановки исходных данных в результате решения уравнения (1) методом половинного деления [3] получена температура шины – 103 °С.

Согласно производственным замерам, произведённым на ошиновке действующего электролизера на Кандалакшском алюминиевом заводе, при сходных условиях температура шины составляет в среднем около 115 °С. То есть, фактическая температура ошиновки электролизера на 12 °С больше рассчитанной температуры. Расхождение может быть связано с тем, что в методике расчета не учитывается наличие рядом с шиной дополнительного источника тепла, а именно борта алюминиевого электролизера. В ходе дальнейшей работы это влияние будет учтено.

Таким образом, в ходе проведенной работы была разработана методика расчета температуры ошиновки, которая позволяет расчетным путем определить температуру ошиновки на любом ее участке, будь то катодная или анодная ветвь. Использование данной методики на стадии проектирования позволит более точно определять падение напряжения в ошиновке, что, безусловно, будет способствовать оптимизации проектирования алюминиевых корпусов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Минцис М.Я., Поляков П.В., Сиразутдинов Г.А. «Электрометаллургия алюминия» – Новосибирск: Наука, 2001. — 368с.
2. Борисоглебский Ю.В. «Расчет и проектирование алюминиевых электролизеров». Учебное пособие. Ленинград, 1981, 74с.

3. Вержбицкий В.М. Основы численных методов: учеб. для вузов по спец. "Прикладная математика" / В.М. Вержбицкий, Москва: Высшая школа, 2002, 848 с.

УДК 544-971; 669.85/.86; 544.726

М.А. Пономарева, О.В. Черемисина, В.А. Болотов  
Санкт-Петербургский горный университет

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

*Актуальность.* В настоящее время вопросами извлечения редкоземельных и цветных металлов из вторичного сырья, производственных растворов, таких как экстракционная фосфорная кислота, растворы после серноокислого и азотноокислого вскрытия руд, выщелачивания фосфогипса является актуальным в связи с поиском новых комплексных технологий по получению ценных компонентов. Основными гидрометаллургическими методами извлечения редкоземельных и цветных металлов являются жидкостная и твердофазная экстракция [1], сорбция, в частности ионный обмен, осаждение, карбонизация и т.д.

Сорбционные методы являются наиболее часто применяемыми по причине возможности их использования из объектов сложного состава и отделения металлов от сопутствующих веществ, содержание которых несоизмеримо выше концентрации извлекаемых компонентов.

Для возможности применения в производстве сорбционных установок изначально производятся технологические расчеты по результату лабораторных исследований с целью получения термодинамических данных. На основании полученных термодинамических данных – констант равновесия и энергий Гиббса сорбционных процессов, а также величин предельной сорбции и полной емкости сорбента проводится выбор ионитов, селективных для концентрирования веществ.

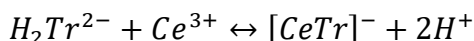
Для получения термодинамических характеристик чаще всего проводят обработку экспериментальных данных [2], используя в основном уравнения для построения изотерм сорбции – уравнение Генри при низких концентрациях, уравнения Фрейндлиха для средних концентраций компонентов и Ленгмюра для широкого диапазона концентраций [3]. Основными моделями для расчета термодинамического равновесия сорбционных процессов, приведенных авторами в работах [4] - [8], являются модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича, Темкина и Флоги-Хаггинса.

*Цели и задачи.* В работе проведен сравнительный анализ термодинамических моделей описания и предложена модель сорбционного равновесия, позволяющая установить стехиометрию ионного обмена и формы сорбированных ионов в слое Штерна-Гельмгольца твердой фазы ионообменной смолы на примере сорбции церия в виде анионных комплексов с трилоном Б (ЭДТАцетрат-ионов) на анионите из азотнокислых растворов.

*Методы исследования.* В работе использовался экспериментальный образец анионита Cybber EV009 производства НВК «Синтез» (г. Санкт-Петербург), который представляет собой слабоосновный макропористый анионит с дивинилбензолстирольной матрицей. Перед проведением эксперимента анионит переводили в нитратную форму.

Процесс сорбции изучали в статических условиях при соотношении ж:т (20 мл раствора 4 см<sup>3</sup> анионита) равной 1:5, температуре 298К, постоянной ионной силе 1 моль/кг (NaNO<sub>3</sub>), pH=3 методом переменных концентраций.

Анионные комплексы с трилоном Б образовывались при смешивании аликвоты раствора нитрата церия заданной концентрации и аликвоты раствора трилона Б концентрации 0,2 моль/л в точном мольном соотношении 1:1 по стехиометрии реакции:



Образование комплексов доказано потенциометрическим и кондуктометрическим методами [9].

Раствор с ЭДТАцеррат-ионами приводили в контакт с анионитом и встряхивали со скоростью 120 об/мин в течение 5-6 часов. Содержание церия в сходных и равновесных пробах определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо (III) и рентгенофлуоресцентным методом на приборе Epsilon 3 производства PANalytical.

*Результаты.* Значение сорбции рассчитывали по формуле. Изотерма сорбции приведена на рисунке 1.

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\infty}) \cdot V}{m},$$

где  $C_0$  и  $C_{\infty}$  – исходные и равновесные концентрации комплексных ионов в растворе, моль/кг;  $V$  – объем (20 см<sup>3</sup>);  $m$  – масса сухого анионита, г.

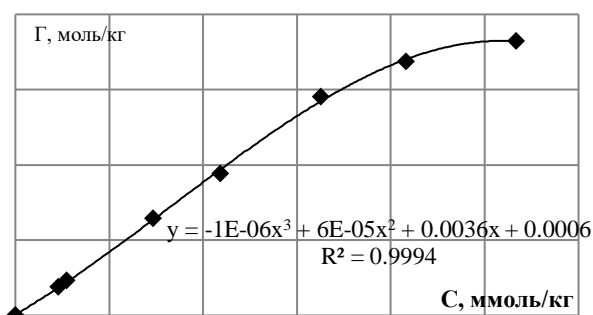


Рисунок 1. Изотерма сорбции анионных комплексов церия с трилоном Б на анионите EV009 при pH=3

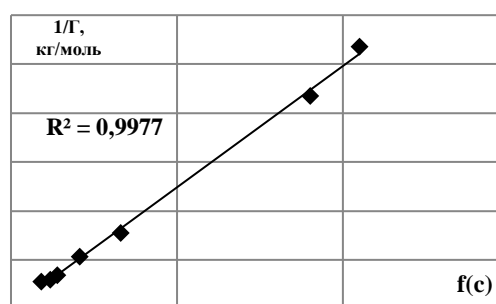
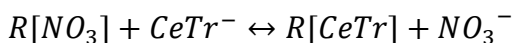


Рисунок 2. Линейная форма изотермы сорбции по модифицированному авторами уравнению

Авторами настоящей работы разработана термодинамическая модель описания сорбционного равновесия, основанная на линейаризации уравнения закона действующих масс (ЛЗДМ). Модифицированная линейная форма уравнения позволяет использовать его для описания ионообменных равновесий.

Для реакции ионного обмена:



выражение закона действующих масс имеет следующую форму:

$$K = \frac{\Gamma_{CeTr^{-}} \cdot a_{NO_3^{-}}}{\Gamma_{NO_3^{-}} \cdot a_{CeTr^{-}}} = \frac{\Gamma_{CeTr^{-}} \cdot [NO_3^{-}] \cdot \gamma_{NO_3^{-}}}{\Gamma_{NO_3^{-}} \cdot [CeTr^{-}] \cdot \gamma_{CeTr^{-}}},$$

где  $K$  – константа ионообменного равновесия;  $\Gamma_{CeTr^{-}}$ ,  $\Gamma_{NO_3^{-}}$  – значение концентрации ионов в твердой фазе анионита, моль/кг;  $a_{NO_3^{-}}$ ,  $a_{CeTr^{-}}$  – активности нитрат- и ЭТАцеррат-ионов, моль/кг;  $[NO_3^{-}]$ ,  $[CeTr^{-}]$  – концентрации нитрат- и ЭТАцеррат-ионов, моль/кг;  $\gamma_{NO_3^{-}}$ ,  $\gamma_{CeTr^{-}}$  – коэффициенты активности нитрат- и ЭДТАцеррат-ионов.

После математического преобразования линейная форма закона действующих масс имеет вид и представлена на рисунке 2:

$$\frac{1}{\Gamma_{CeTr}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{[NO_3^-] \cdot \gamma_{\pm NaNO_3}^2}{K \cdot \Gamma_{\infty} \cdot [CeTr^-] \cdot \gamma_{\pm NaCeTr}^2}$$

Линейные уравнения аппроксимации изотерм сорбции с двумя переменными имеют вид  $y=kx+b$ , по значениям коэффициентов ( $k$  и  $b$ ) которых можно рассчитать основные термодинамические параметры сорбционного равновесия с участием нитрат- и ЭДТАцеррат-ионов. Полученные аппроксимирующие уравнения, величины корреляций линейных зависимостей и рассчитанные термодинамические данные по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина, Флори-Хаггинса и ЛЗДМ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты математического описания изотермы сорбции различными термодинамическими моделями

Модель	Аппроксимирующее уравнение	Величина корреляции линейной зависимости $R^2$	$\Gamma_{\infty}$ , моль/кг	$K$	$\Delta_r G_{298}^0$ , кДж/моль
Ленгмюра	$y=0,651x+0,235$	0.371	$1,54 \pm 0,08$	$2,76 \pm 0,14$	$-2,52 \pm 0,13$
Фрейндлиха	$y=0,97x+0,590$	0.995	$1,03 \pm 0,05$	$3,63 \pm 0,18$	$-3,19 \pm 0,16$
Дубинина-Радушкевича	$y=-0,018x-0,652$	0.997	$1,91 \pm 0,09$	$0,018 \pm 0,009$	$9,95 \pm 0,49$
Темкина	$y=0,068x+0,374$	0.932	$1,03 \pm 0,05$	$36434 \pm 1821$	$-26,0 \pm 1,3$
Флори-Хаггинса	$y=1,120x+0,338$	0.197	$1,12 \pm 0,06$	$2,18 \pm 0,11$	$-1,93 \pm 0,09$
<b>ЛЗДМ</b>	<b><math>y=0,495x+0,055</math></b>	<b>0.997</b>	<b><math>2,00 \pm 0,10</math></b>	<b><math>9,00 \pm 0,50</math></b>	<b><math>-5,54 \pm 0,27</math></b>

*Вывод.* На основании полученных расчетных данных можно сделать вывод, что предложенная модель ЛЗДМ является универсальной и наиболее оптимально подходит для описания сорбционных процессов. Разработанная авторами модель учитывает параметры солевого фона, что определяется использованием активностей веществ в растворах. Также учитывается строгая стехиометрия процесса ионного обмена, что позволяет получать наиболее достоверные результаты сорбции металлов по ионообменному механизму.

Работа выполнена в рамках проекта №19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства» от 22.04.2019, поддержанного РФФИ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сифулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Жидкостная и твердофазная экстракция урана(VI), тория(IV) и редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов с использованием фосфорилсодержащих лигандов кислотного типа // Журнал неорганической химии, 2019, том 64, №4, с. 430-437.
2. Луцкий Д.С. Термодинамическое описание экстракции лантана олеиновой кислотой // Записки горного института, 2011, том 189, с. 299-302.
3. Синегрибова О.А. Ионообменная сорбция в технологии редких металлов. 2016. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 96 с.
4. Зеленцев В.И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесий в системе оксигидроксид алюминия – фтор // Электронная обработка материалов. 2012, том 48, №6, с. 65-73
5. Belton G.R. Langmuir adsorption, the Gibbs adsorption isotherm, and interfacial kinetics in liquid metal systems // Metallurgical transactions B. 1976, Vol. 7B, p. 35-42.
6. Chilton Ng. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system // Bioresource Technology. 2002, Vol.85, p. 131-135.

7. Dada A.O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of  $Zn^{2+}$  Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk // Journal of Applied Chemistry. 2012, Vol. 3, №1, p. 38-45.
8. Martinez S. Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms // Materials Chemistry and Physics. 2002, Vol. 77, p. 97-102.
9. Cheremisina O.V., Chirkst D.E., Ponomareva M.A. Thermodynamics of the Sorption of Cerium Complex Compounds on Anionite // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2013, Vol. 87, №9, p. 1562-1569.

УДК 669.713.72

Е.А. Постников, С.И. Выступов  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### СРАВНЕНИЕ МЕТОДИК РАСЧЕТА ПАДЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В ОШИНОВКЕ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С ОБОЖЖЕННЫМИ АНОДАМИ

Одним из важнейших показателей процесса электролитического получения алюминия является среднее напряжение. При расчете серии электролизеров, от точности определения данной величины зависит количество работающих ванн и, соответственно, оптимальность проектирования корпусов электролиза. Составной частью среднего напряжения является падение напряжения в ошиновке, его доля составляет около 8% [1]. В настоящее время разработано две методики расчета ошиновки алюминиевого электролизера. Первая методика более строгая, с точки зрения правильности конечного результата, однако достаточно трудоемка. Вторая методика является более простой, но она не учитывает ряд осложняющих факторов, к примеру, реальное распределение тока; в соответствии с этим ее точность достаточно сомнительна.

*Целью работы* является сравнение точности расчета падения напряжения в ошиновке алюминиевого электролизера с обожженными анодами по двум существующим методикам, а также оценка возможности использования упрощенной методики для практических расчетов при проектировании.

Упрощенная методика использует специально выведенные формулы, представленные в [2], которые описывают распределение тока на определённом участке шинопровода. Так, на рисунке 1. представлена схема распределения тока в катодной части ошиновки, где  $i_j$  – это ток, который протекает со стержней катода, на шинопровод. В упрощенной методике этот участок рассматривается как пакет шин с равномерно распределённой нагрузкой. В реальности, ни о какой равномерной нагрузке речи быть не может, поэтому более строгая методика оперирует таким понятием, как коэффициент неравномерности нагрузки ( $k_n$ ). Данный коэффициент, представляет собой ту величину, от которой зависит изменение силы тока при прохождении по всем участкам ошиновки от первого до последнего катодного стержня.

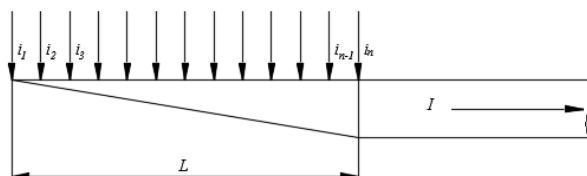


Рисунок 1. Пакет шин переменного сечения с равномерно распределенной нагрузкой.

В настоящее время методика, учитывающая реальное распределение тока, разработана только для электролизера с самообжигающимся анодом. Исходя из этого, основной задачей работы было адаптировать существующую методику для возможности применения её к электролизеру с обожженными анодами. А также учесть дополнительные факторы, влияющие на падение напряжения в анодной части электролизера.

Строгая методика определяет падение напряжения, как эффективное, характеризующее расход электроэнергии, т.е. находится через отношение суммы потерь мощностей ( $\sum_{j=1}^{j=n} \Delta W_j$ ) на каждом участке шинпровода и полной силы тока ( $I$ ):

$$\Delta U_{эф} = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \Delta W_j}{I}$$

Потеря мощности на определенном участке определяется как произведение квадрата сопротивления этого участка и силы тока ( $i_j$ ), протекающего по нему. Расчет распределения тока по ошиновке, производится с помощью коэффициентов неравномерности нагрузки. Так для катодной части шинпровода электролизера с обожженным анодом применяется формула из [2], так как катодное устройство обоих типов электролизера одинаково:

$$k_n = \frac{R_{сек} + R_{сн} + R_{к} + R_{ш}}{R_{сек} + R_{сн} + R_{к}}$$

где  $R_{сек}$ ,  $R_{сн}$ ,  $R_{к}$  и  $R_{ш}$  – сопротивления подовой секции, катодного спуска, контактов и катодной шины на участке между катодными стержнями, соответственно, Ом.

Однако уравнение для расчета анодной ошиновки, из [2] не применимо, так как электролизеры с разными типами анодов, отличаются еще и способом подвода тока к электродам. Эмпирическое выражение было заменено адаптированной формулой коэффициента неравномерности нагрузки:

$$a_n = \frac{R_a + R_{ак} + R_{ша}}{R_a + R_{ак}}$$

где  $R_a$ ,  $R_{ак}$  и  $R_{ша}$  – сопротивления анода, контактов и шины между двумя анодными штангами, соответственно, Ом. Величина  $R_a$  – является суммой сопротивлений всех частей анодного устройства, в том числе в нее входят сопротивление штанги и анодного блока. В отличие от коэффициента неравномерности для катодных блоков, для анодной части необходимо учитывать разную высоту анодных блоков, зависящую от продолжительности их работы. При расчете коэффициента неравномерности  $a_n$  производилось уточнение сопротивлений  $R_a$  в соответствии с долей работанности анодов для принятой схемы замены анодов [3].

В ходе расчетов были получены значения падения напряжения, найденные по методике эффективного напряжения ( $\Delta U_{ош1}$ ) и упрощенной методике ( $\Delta U_{ош2}$ ), а также найдена их разница. Результаты расчетов представлены в таблице 1. Расчет производился для трех электролизеров с предварительно обожженными анодами на силу тока 150, 275 и 325 кА.

Таблица 1. Результаты расчетов

Сила тока электролизера, кА	$\Delta U_{ош1}$ , В	$\Delta U_{ош2}$ , В	Разница значений, %	Количество ванн в соответствии с $\Delta U_{ош1}$ , шт.	Количество ванн в соответствии с $\Delta U_{ош2}$ , шт.
150	0,25	0,29	15,5	201	199
275	0,37	0,40	8,3	195	194
325	0,42	0,43	0,5	173	173



Как видно из представленных данных с ростом силы тока разница в значениях уменьшается, для менее мощных электролизеров эта разница довольно велика, а для более мощных незначительна. Как такая разница отразится на практике, можно увидеть, рассчитав количество электролизных ванн в серии. Так в серии, состоящей из электролизеров силой тока 150 кА, может работать на 2 ванны больше, в связи с этим производительность серии может быть увеличена.

В соответствии с расчетами были сделаны выводы, что упрощенная методика может рекомендоваться, только для ориентировочных, приблизительных расчетов. Для более точных результатов, при проектировании серий электролитического производства алюминия необходимо пользоваться методикой, которая учитывает реальное распределение тока.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Борисоглебский Ю.В. Расчет и проектирование алюминиевых электролизеров. – Ленинград. «ЛПИ им. М.И. Калинина, 1981, с. 80.
2. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия/ Костюков А.А., Киль И.Г., Никифоров В.П. и др. – М.: «Металлургия», 1971, с. 560.
3. Янко Э.А. Производство алюминия. Пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевых заводов. – СПб.: Издательство Санкт-Петербургского Университета, 2007, с. 303.

УДК 669.712.133

А.И. Ральникова<sup>1</sup>, В.В. Васильев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОЛОМИТИЗИРОВАННОГО ИЗВЕСТНЯКА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

*Введение.* Сырьевая база алюминиевой промышленности России состоит из низкокачественных бокситов и нефелинов, перерабатываемых способом спекания. При этом способе сырье шихтуется вместе с известняком в различных пропорциях в зависимости от содержания кремния. Т.к. он снижает извлечение алюминия и повышает расход известняка.

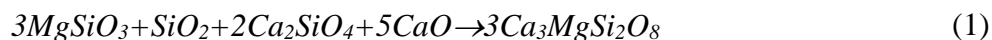
*Целью работы* является исследование влияния содержания магния в шихте на эффективность переработки щелочных алюмосиликатов при получении глинозема способом спекания.

*Актуальность.* За время эксплуатации известнякового карьера снижается качество сырья от карбоната кальция до доломита. Основными причинами плохого влияния повышенного содержания магния в шихте являются резкое снижение температуры плавления и сужение площадки спекообразования. В результате этого могут образоваться настывы, поэтому повысятся затраты на обслуживание оборудования. Также уменьшится пористости спека, что неоднозначно влияет на извлечение щелочи и глинозема. А значит, требуется более детальное изучение влияния MgO на процесс спекания и извлечение глинозема и щелочи, а также диапазон использования его без снижения извлечения ценных компонентов.

Химизм взаимодействия нефелино-известняковых шихт при спекании достаточно сложен, изучение его затруднено повышенной тугоплавкостью отдельных компонентов шихты, высокой летучести щелочей при температуре спекания, слабой кристаллизационной способностью спека.

Доломит, перешедший в шихту с известняком, по данным литературных источников, распадается до оксида магния и карбоната кальция при менее высокой температуре, чем

происходит декарбонизация известняка. При дальнейшем нагревании MgO может образовывать силикат, который при взаимодействии с двухкальциевым силикатом образует мервинит:



Помимо этого, с содержащимся в нефелине алюмосиликатом калия магний может образовывать легкоплавкие эвтектики, температура плавления которых ниже 700°C.[1]

Для исследования влияния магния при переработке щелочных алюмосиликатов проводилось спекание нефелинового концентрата с известняком и кальцинированной содой. Состав нефелиновой шихты (таблица 1) рассчитывался исходя из известковой и щелочной модели [2]:

$$\alpha_{щ} = \frac{\nu(Na_2O) + \nu(K_2O)}{\nu(Al_2O_3) + \nu(Fe_2O_3)} = 1,00$$

$$\alpha_{изв} = \frac{\nu(CaO) + \nu(MgO)}{\nu(SiO_2)} = 2,00,$$

где:  $\nu(Na_2O)$ ,  $\nu(Al_2O_3)$ ,  $\nu(Fe_2O_3)$ ,  $\nu(CaO)$ ,  $\nu(SiO_2)$ ,  $\nu(MgO)$  – соответственно число молей компонентов шихты.

Таблица 1. Химический состав шихт для спекания

№	Состав шихты								K <sub>2</sub> O/ R <sub>2</sub> O	Извлечение, %	
	%MgOизв	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO		E(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	E(Na <sub>2</sub> O)
0	0,85	10,82	18,05	1,27	32,97	5,34	3,16	0,52	0,280	81,37	85,71
1	1,00	10,84	18,08	1,27	32,89	5,35	3,17	0,62	0,281	81,76	85,76
2	1,50	10,89	18,16	1,28	32,61	5,38	3,19	0,92	0,281	82,35	86,11
3	2,00	10,95	18,25	1,28	32,34	5,40	3,21	1,22	0,281	82,8	86,3
4	2,50	11,01	18,33	1,28	32,06	5,43	3,22	1,52	0,281	81,59	84,72
5	3,00	11,07	18,42	1,29	31,79	5,46	3,24	1,82	0,281	81,37	85,71
6	5,00	11,31	18,77	1,30	30,70	5,57	3,32	2,99	0,282	79,66	82,03

После смешивания шихта прессовалась, затем брикеты спекались при температуре 1275 °С. Далее на рисунке 1 представлены получившиеся спеки. Далее спеки дробились и выщелачивались в содо-щелочном растворе. Полученные после выщелачивания растворы анализировались на содержание щелочи и алюминия.



Рисунок 1. Спеки с различным содержанием магния

На фотографии видно, что брикеты №5 и 6 частично оплавившись. В промышленных условиях это приводит к налипанию на стенки трубчатой вращающейся печи и остановки участка спекания, длительным и дорогостоящим ремонтным работам.

Подобные исследования описаны в статье в статье Липина В.А., Ульяновой Н.И. и Пивоварова В.В. о влиянии соединений магния на спекание калийных алюмосиликатных шихт. Исследования проводились на образцах высококалийевых нефелинсодержащих руд. Был сделан вывод, что присутствие магния в шихте приводит к смещению температурной площадки спекообразования в область более низких температур. И при оптимальных температурах спекания, извлечение глинозема сначала несколько снижается, затем с ростом содержания MgO до 2,7% возрастает [3].

Для оценки полученных данных, результаты экспериментов, проведенных в ходе данной работы, сравнили с результатами предыдущих исследований с другим отношением щелочей в шихте и более наглядно представили на графиках (рисунки 2-3)

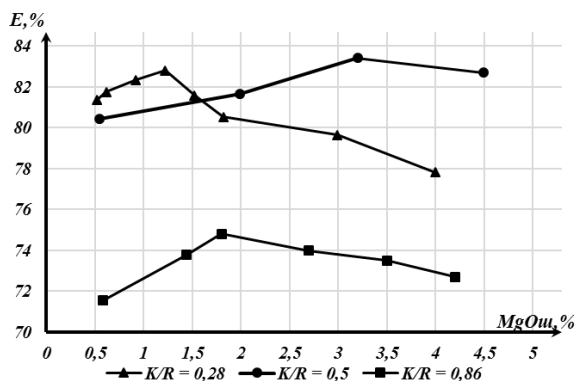


Рисунок 2. Зависимость извлечения глинозема от содержания MgO в шихте

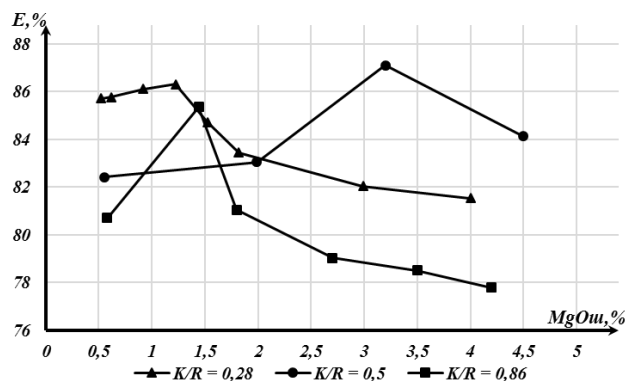


Рисунок 3. Зависимость извлечения щелочи от содержания MgO в шихте

Двухкальцевый силикат является источником вторичных потерь щелочи и глинозема при выщелачивании, т.к. под действием гидроксидных ионов частично разрушается по реакции 2.



Таким образом, повышение извлечения глинозема и щелочи можно объяснить образованием других фаз. Поэтому полученные спеки были проанализированы методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы представлены на рисунках 4-5.

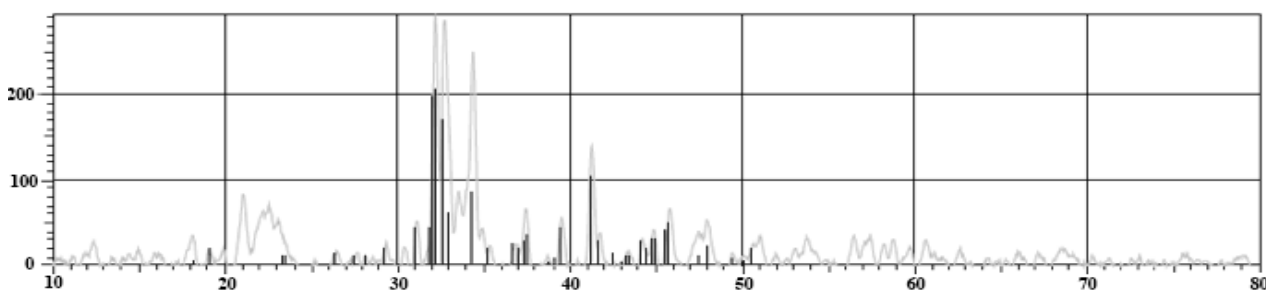


Рисунок 4. Рентгенограмма спека 0, темным указан 2CaO·SiO<sub>2</sub>

В результате анализа в спеке с большим содержанием магния найдено соединение, которое не определялось в нулевом – бредигит Ca<sub>7</sub>MgSi<sub>4</sub>O<sub>16</sub>. Значит, повышение выхода алюминия связано с образованием этих соединений, а именно снижением перехода кремния в раствор и как следствие снижение потерь алюминия с ГАСН.

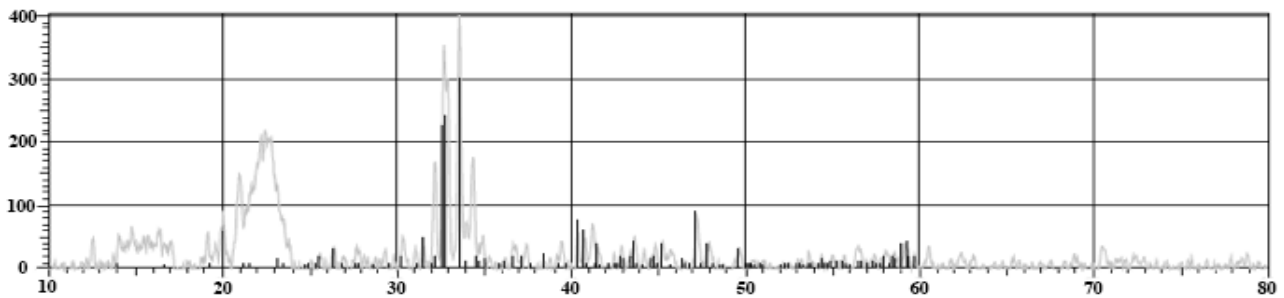
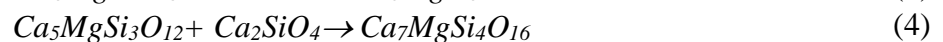
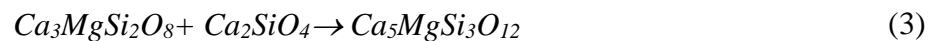


Рисунок 5. Рентгенограмма спека 4, темным указан  $Ca_7MgSi_4O_{16}$

При изучении литературных источников был сделан вывод о том, что при температуре выше  $1200^{\circ}C$  образовавшийся по реакции (1) мервинит взаимодействует с избытком двухкальциевого силиката до образования бредигита  $Ca_7MgSi_4O_{16}$  (реакции 3-4) [4].



*Выводы:*

1. При  $1225-1250^{\circ}C$  формируются пористые спеки, при температурах выше  $1275^{\circ}C$  шихта полностью плавилась. Присутствие магния приводит к смещению температурной площадки спекообразования в область более низких температур;
2. Содержание  $MgO$  в известняке в пределах 2,5 % повышает извлечение  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  при переработке известняково-нефелиновых спеков.
3. При недостатке кальция кремний связывается в  $Ca_7MgSi_4O_{16}$
4. Возможно использования доломитизированного известняка для подшихтовки при переработке нефелинового концентрата способом спекания, что продлит срок использования известнякового карьера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Николаев И.В. Лайнер А.И. Влияние окиси магния на процесс спекания нефелиновых шихт//Известия вузов. Цветная металлургия. 1975. №1. С. 29-33.
2. Лайнер А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
3. Липин В.А. Ульянова Н.И. Пивоваров В.В. Влияние соединений магния на спекание калийных алюмосиликатных шихт//Цветные металлы. 2000. №11-12. С. 79-82.
4. S.M. Mirhadi, F. Tavangarian, R. Emadi Synthesis, characterization and formation mechanism of single-phase nanostructure bredigite powder// Materials Science and Engineering. 2012. С 133–139

УДК 669

А.В. Алексеев<sup>1</sup>, Е.А. Валдайцева<sup>1</sup>, О.Г. Климова-Корсмик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный морской технический университет

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РОСТА ВКЛЮЧЕНИЙ  $\gamma'$ -ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖАРОПРОЧНЫХ ПОРОШКОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Жаропрочные сплавы на основе никеля используются при изготовлении изделий, чаще всего работающих при высоких температурах, особенно сплавы, применяемые при производстве лопаток газовых турбин [1]. В частности, данные сплавы широко используются в аддитивной промышленности, так как подобные методы позволяют изготавливать полые тонкостенные изделия, используемые в авиастроении и других областях машиностроения [2], с производительностью намного большей, чем у традиционных литейных технологий [3].

В основе высоких механических свойств жаропрочных сплавов на основе никеля лежит упрочняющая  $\gamma'$ -фаза, представляющая собой, в основном, интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с упорядоченной решёткой по типу  $\text{L}_2$ . Включения  $\gamma'$ -фазы играют роль препятствий для распространения дислокаций [4], тем самым усложняя процесс пластической деформации, что и приводит к упрочнению сплава.

Параметры упрочняющей фазы, такие как объёмная доля, размер включений  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а также форма частиц оказывают влияние на упрочнение сплава [5], [6]. В статье [7] показано, что с уменьшением размера включений  $\gamma'$ -фазы увеличивается предел текучести и устойчивость распространения трещин, а также долговечность изделия.

Таким образом, контролируя термический цикл охлаждения сплава в процессе прямого лазерного выращивания, можно регулировать параметры упрочняющей фазы.

Использование лазера при обработке жаропрочных сплавов на основе никеля позволяет регулировать термические циклы в широких пределах.

В основе математической модели процесса формирования и роста интерметаллидных включений в никелевых сплавах в ходе прямого лазерного выращивания лежит уравнение кинетики химической реакции.

Дифференциальное уравнение, описывающее размер включений новой фазы, выглядит следующим образом (уравнение 1):

$$\frac{da}{dt} = K_1 \left( C_0 - nC' \frac{4}{3} \pi a^3 - 1.56D^{-1} \pi^{-1/2} (K_1 C_0 - K_2) (a^{-1} - K_1 D^{-1})^{-1} \right) - K_2, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $C_0$  – средняя концентрация примеси;  $C'$  – концентрация примеси на поверхности включения;  $K_1$  и  $K_2$  – константы прямой и обратной химических реакций, соответственно.

Температурное поле, создаваемое лазерным источником в процессе прямого лазерного выращивания, может быть представлено как (уравнение 2):

$$T(x, y, z) = \int_{-r}^r \int_{-r}^r \frac{q(\delta, \mu)}{2\pi\lambda R(x - \delta, y - \mu, z)} \exp\left(-\frac{\vartheta x + \vartheta R(x - \delta, y - \mu, z)}{2\chi}\right) d\delta d\mu, \quad (2)$$

где  $q$  ( $\delta$ ,  $\mu$ ) – тепловой поток;  $R$  – радиус-вектор в подвижной системе координат;  $\lambda$  – теплопроводность;  $\chi$  – температуропроводность;  $v$  – скорость процесса.

Для корректной работы модели необходимо знать значение констант скорости прямой и обратной реакции, определение которых практически всегда затруднительно. Поэтому для калибровки модели воспользуемся следующим приемом: в серии проведенных экспериментов часть данных используем в качестве эталонных для определения неизвестных констант, а оставшиеся данные используем для проверки полученных значений.

Эксперимент по выращиванию образцов из жаропрочного сплава на основе никеля проводился с использованием следующего оборудования: волоконный лазер 5 кВт IPG YLS-5000, рабочая головка HighYAG BIMO, порошок питатель Sultzer Metco Twin 10-C. В качестве присадочного материала выступал порошок марки ИП741, химический состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплава на основе никеля ИП741

Элемент	Ni	Cr	Mo	Nb	Co	Ti	W	Al	C
мас. %	Осн.	8.0-10.0	3.5-4.2	2.4-2.8	15.0-16.5	1.6-2.0	4.8-5.5	4.8-5.3	0.02-0.06

Было проведено четыре эксперимента по выращиванию тонких стенок, в которых менялось значение мощности лазерного источника (450, 600, 900 и 1200 Вт) при постоянных значениях скорости обработки (1.2 мм/с), скорости подачи порошка (45 г/мин) и диаметре луча в области обработки (1.2 мм).

Был определен средний размер зёрен включений  $\gamma'$ -фазы образцов, полученных при прямом лазерном выращивании на мощностях 450, 600, 900 и 1200 Вт. Средний радиус зёрен составил 10.74, 15.19, 25.62 и 24.49 нм соответственно.

Мы полагаем, что практически одинаковое значение среднего размера зёрен, полученных на режимах с мощностями лазерного источника в 900 и 1200 Вт, связано с взаимным влиянием растущих включений, препятствующих росту соседей. Дальнейший рост включений возможен за счёт поглощения одних включений другими, однако, такой процесс происходит намного медленнее, чем процесс выделения новой фазы, и не успевает произойти при прямом лазерном выращивании из-за высоких скоростей охлаждения.

Размер включений новой фазы рассчитывался для термической истории на этапе охлаждения, начиная с температуры кристаллизации расплава. Лимитирующее значение размера включений  $a_{lim}$  подбиралось так, чтобы концентрация примеси на поверхности включения была равна растворимости примеси в растворителе при комнатной температуре.

Рассчитанные размеры включений, скоростей охлаждения, а также отклонение полученных значений от экспериментальных значений, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительная таблица рассчитанных и измеренных размеров включений  $\gamma'$ -фазы

Мощность, Вт	450	600*	900	1200
Скорость охлаждения, °C/с	562	430	278	189
Измеренный размер, нм	10.87	15.19	25.62	24.49
Рассчитанный размер, нм	11.17	15.19	25.96	42.63
Разница, %	2.68	0	1.3	42.55

\* - эталонный режим

Из таблицы 2 видно, что значение расчётных и экспериментально определённых значений размера включений  $\gamma'$ -фазы согласуется с довольно высокой точностью для режимов в 450 и 900 Вт. Однако, ограниченность размера включений вследствие взаимного влияния растущих включений, препятствующих росту соседних зёрен, приводят к

расхождению модели и эксперимента на более высоких мощностях лазерного источника, характеризующихся более низкими скоростями охлаждения в рассматриваемой области термического цикла.

Таким образом, предложенная модель расчёта роста включений  $\gamma'$ -фазы позволяет точно предсказать размер интерметаллидных включений лишь в ограниченном диапазоне скоростей охлаждения.

В рамках данного исследования проводилось сравнение результатов работы разработанной модели роста включений  $\gamma'$ -фазы при прямом лазерном выращивании с экспериментальными данными, для чего были проведены эксперименты по выращиванию образцов из жаропрочного сплава EP741, проведено металлографическое исследование полученных образцов. Были сделаны следующие выводы:

- предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, определяемый методом, предложенным в данной статье, может быть экстраполирован на другие режимы;
- увеличение размера включений  $\text{Ni}_3\text{Al}$   $\gamma'$ -фазы с уменьшением скорости охлаждения ограничено невозможностью поглощения одних включений другими в связи с высокими скоростями охлаждения при прямом лазерном выращивании;
- разработанная модель позволяет с достаточной точностью определить размер включений  $\text{Ni}_3\text{Al}$   $\gamma'$ -фазы, выделяемых в жаропрочных никелевых сплавах в процессе прямого лазерного выращивания в ограниченном диапазоне скоростей охлаждения.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Pollock T M и Tin S 2006 Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties J. Propuls. Power.
2. Kinsella M E 2008 Additive Manufacturing of Superalloys for Aerospace Applications (Preprint) Afl-Rx-Wp-Tr-2008-4318.
3. Travyanov AY, Petrovskiy PV., Turichin GA, Zemlyakov EV., Kovac M, Vondracek S, Kondratiev A, Khvan AV., Cheverikin VV., Ivanov DO, Bazhenova IA и Dinsdale AT 2016 Prediction of solidification behaviour and microstructure of Ni based alloys obtained by casting and direct additive laser growth Mater. Sci. Technol. (United Kingdom).
4. Pinz M, Weber G, Lenthe W C, Uchic M D, Pollock T M и Ghosh S 2018 Microstructure and property based statistically equivalent RVEs for intragranular  $\gamma-\gamma'$  microstructures of Ni-based superalloys Acta Mater.
5. Alabbad B, Li L и Tin S 2019 Controlling the grain boundary morphology and secondary  $\gamma'$  precipitate size distribution in Ni-base superalloys J. Alloys Compd.
6. Osada T, Gu Y, Nagashima N, Yuan Y, Yokokawa T и Harada H 2013 Optimum microstructure combination for maximizing tensile strength in a polycrystalline superalloy with a two-phase structure Acta Mater.
7. Nie J F, Liu Z L, Liu X M и Zhuang Z 2009 Size effects of  $\gamma'$  precipitate on the creep properties of directionally solidified nickel-base super-alloys at middle temperature Comput. Mater. Sci.

УДК 621.791.92

А.В. Архипов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## СОЗДАНИЕ ИЗДЕЛИЙ СО СЛОЖНОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ПУТЕМ ЕЁ ДЕКОМПОЗИЦИИ НА ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

*Введение.* На данный момент область аддитивных технологий является одной из наиболее быстро развивающихся отраслей производства. Одной из используемых в промышленности технологий является прямое лазерное выращивание (рисунок 1) [1].

Данный процесс даёт возможность создавать крупногабаритные изделия со сложной пространственной геометрией из различных материалов. Технология основана на прямой подаче энергии лазерного излучения и порошкового материала в зону роста, в результате чего образуется наплавленный валик. Накладывая слой за слоем по заданной траектории, в итоге получаем изделие, которое имеет высокие прочностные свойства и малую пористость. Изделия, получаемые методами аддитивных технологий, являются лишь заготовками с малым припуском, и требуют последующей механической обработки для получения нужной геометрии и качества поверхности.

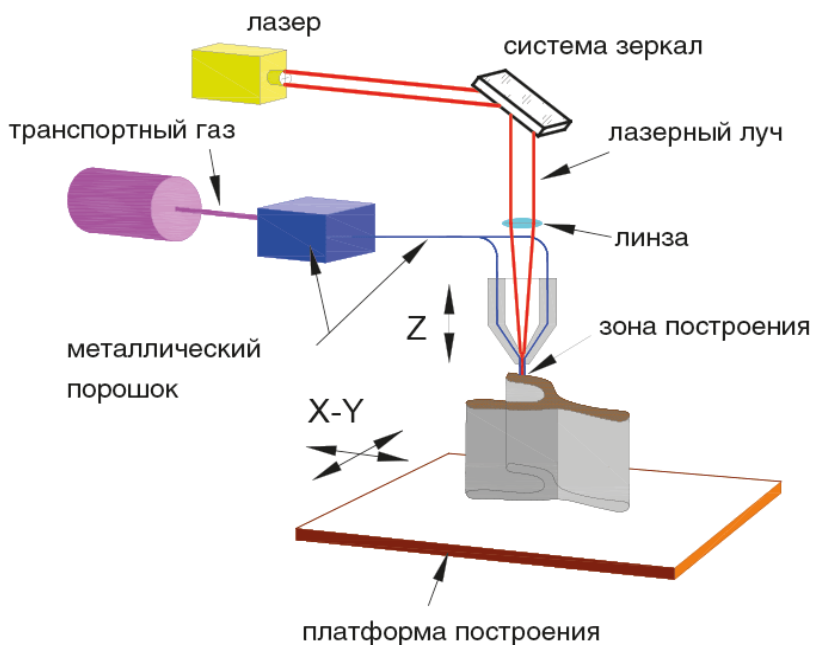


Рисунок 1. Схема процесса прямого лазерного выращивания

*Цели и задачи работы:* описать процесс создания заготовки авиационной «опоры» путем её декомпозиции на отдельные части для последующего выращивания в определенной последовательности из жаропрочного сплава Инконель 625.

Для проведения исследования была выбрана одна из деталей авиационного двигателя типа «опора» (рисунок 2, а), имеющая сложную геометрию, которая представлена цилиндрическими и коническими частями, горизонтальным фланцем и различными бобышками. Поскольку рассматриваемая деталь является крупногабаритной, то для её создания был выбран метод прямого лазерного выращивания, который для данного изделия является экономически и технологически более выгодным. На основе модели изделия была создана модель заготовки (рисунок 2, б), в которой добавлены припуски на последующую механическую обработку. Припуски на различных частях изделия составили от 2 до 5 мм, которых достаточно для получения заготовки с учётом особенностей процесса и создания нужной геометрии «опоры».

Для понимания в какой последовательности деталь будет выращиваться, она была разделена на составляющие части по характерным признакам. Разделение было произведено таким образом, чтобы отдельные элементы изделия выращивались в одном пространственном положении, например, с горизонтально расположенным столом.



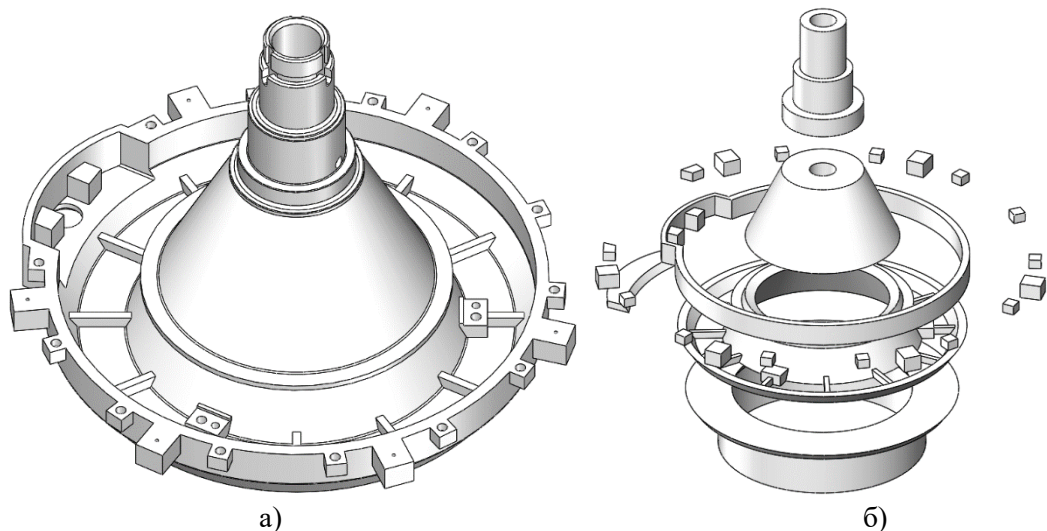


Рисунок 2. Фото 3D модели «опоры» (а) и модели заготовки, разбитой на отдельные части (б)

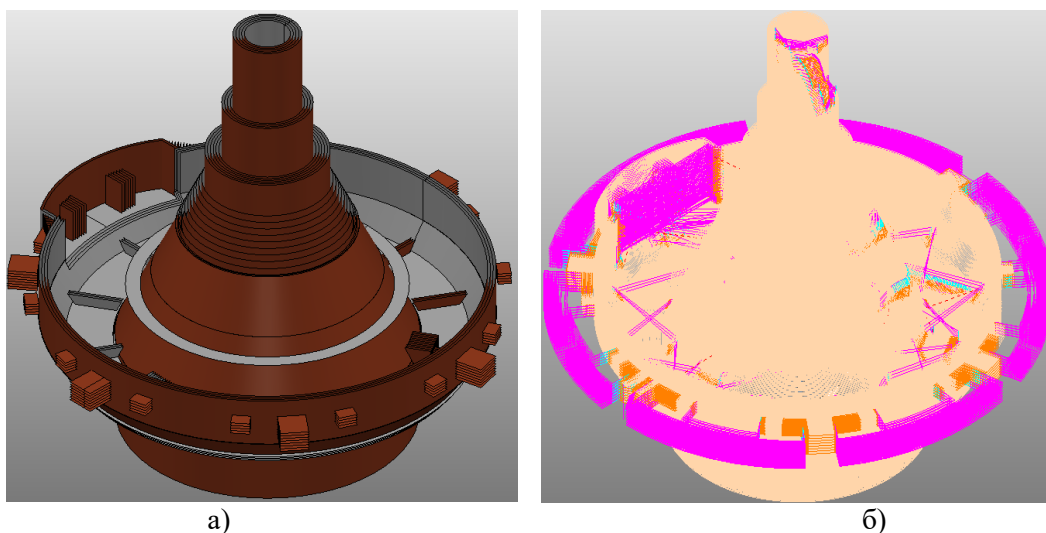


Рисунок 3. Фото технологической модели заготовки (а) и траектории выращивания (б)

Процесс создания траектории выращивания был следующий: на основании 3D модели заготовки была создана технологическая модель в пакете Autodesk PowerShape (рисунок 3, а), учитывающая все особенности детали. Используя полученную технологическую модель изделия, при помощи пакета Autodesk PowerMill была создана траектория выращивания стратегиями по поверхности и с постоянной Z (рисунок 3, б), которая учитывает параметры процесса, такие как, скорость наплавки, мощность лазерного излучения, расход порошкового материала, шаг слоя. Траектория выращивания комбинировалась таким образом, чтобы новые элементы являлись для последующих основой, но не препятствовали дальнейшему процессу наплавки.

После создания траектории и настройки установки, был осуществлен процесс выращивания изделия, один из этапов которого представлен на рисунке 4. Фото полученной в ходе выращивания детали представлено на рисунке 5. Можно видеть, что выращенная «опора» полностью соответствует исходной 3D модели заготовки.

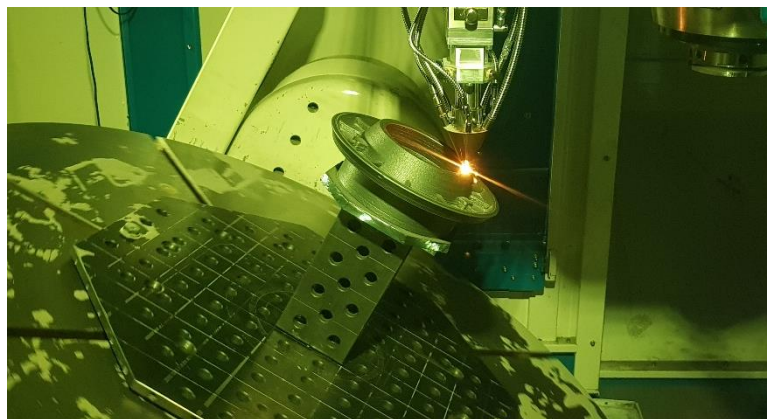


Рисунок 4. Процесс выращивания «опоры»



Рисунок 5. Фото выращенной заготовки

Необходимо отметить, что процесс создания изделия стал возможен благодаря материалу изделия, который можно использовать для выращивания деталей на воздухе при отсутствии глобальной защиты [2], а также его механических свойств, в особенности относительного удлинения [3], что не привело к разрушению детали в течение процесса.

*Выводы.* Декомпозиция изделий со сложной пространственной геометрией по характерным признакам на отдельные группы даёт возможность создавать различные детали методом прямого лазерного выращивания. Использование специальных прикладных пакетов позволяет подготавливать технологическую модель изделия со сложной пространственной геометрией, которая учитывает все особенности изделия и самого процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. G A Turichin, V V Somonov, K D Babkin, E V Zemlyakov, O G Klimova. High-Speed Direct Laser Deposition: Technology, Equipment and Materials, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 125 (2016) 012009 doi:10.1088/1757-899X/125/1/012009
2. D. Verdi, M.A. Garrido, C.J. Múnez, P. Poza. Microscale evaluation of laser clad Inconel 625 exposed at high temperature in air, DOI: 10.1016/j.matdes.2016.11.014
3. P. Maj, M. Korálik, B. Adamczyk-Cieslak, B. Romelczyk-Baishya, S. Kut, T. Pieja, T. Mrugała, J. Mizera. Mechanical properties and microstructure of Inconel 625 cylinders used in aerospace industry subjected to flow forming with laser and standard heat treatment, International Journal of Material Forming (2019) 12:135–144 <https://doi.org/10.1007/s12289-018-1413-8>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТНОЙ СТЫКОВОЙ  
СВАРКЕ СОПРОТИВЛЕНИЕМ РАЗНОРОДНЫХ ТРУБ

*Введение.* Одной из актуальных задач современного промышленного производства остается поиск эффективных технологий, обеспечивающих качественные сварные соединения разнородных материалов, в частности соединений низколегированной стали со сплавами на основе феррита и аустенита (дуплексными).

Основной проблемой при сварке дуплексных сталей является образование закалочных структур при очень высокой скорости охлаждения. При кристаллизации сварочной ванны существует риск того, что содержание феррита будет около 65%, что снижает вязкость и коррозионную стойкость. В связи с этим, при прогнозировании поведения сварного соединения, необходимо располагать знаниями о распределении феррита и аустенита по всему сечению сварного соединения и в зоне термического влияния.

Одним из главных требований, которое предъявляется к сталям, предназначенным для изготовления трубопроводов, – это определенное сочетание прочностных и пластических свойств, высокие показатели ударной вязкости, сопротивления усталости и коррозионной стойкости. Кроме того, трубные стали должны обладать хорошей свариваемостью, а также иметь низкую температуру перехода в хрупкое состояние. [1]

*Цель работы* – разработка модели стыковой сварки сопротивлением труб из дуплексной и низколегированной сталей.

*Постановка задачи.* Примем следующие допущения:

– исследуемое тело представляет собой трубу ограниченной длины с внешним диаметром  $D$  и толщиной стенки  $h$ ; по толщине и радиусу изменением температуры пренебрегаем (1D задача); материал 1 – дуплексная сталь; материал 2 – низколегированная сталь;

– теплофизические свойства материалов изменяются от температуры;

– удельное сопротивление  $\rho_e$  и контактное сопротивление  $\rho_k$  не зависят от температуры;

– на границе разделов двух тел действуют граничные условия 4-го рода, с другой стороны стержни имеют постоянную температуру  $T_0$ , т.е. граничные условия 1 рода;

– осадка стержней после сварки не учитывалась.

Дифференциальное уравнение теплопроводности имеет следующий вид:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_e j^2,$$

где  $c\rho$  – объемная теплоемкость, Дж/(м<sup>3</sup> К);  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м К);  $t$  – время, с,  $x$  – координата, м;  $T$  – температура, К;  $j$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

Температурная задача решалась методом конечных разностей по явной схеме. Конечно-разностное уравнение имеет вид:

$$T_{i,k} = T_{i,k-1} + \frac{\Delta t}{c\rho_{i,k-1}\Delta x^2} \left[ \lambda_{i+1/2,k-1}(T_{i+1,k-1} - T_{i,k-1}) - \lambda_{i-1/2,k-1}(T_{i,k-1} - T_{i-1,k-1}) \right] + \frac{\rho_e j^2 \Delta t}{c\rho_{i,k-1}};$$

$$\lambda_{i+1/2,k-1} = \frac{\lambda_{i+1,k-1} + \lambda_{i,k-1}}{2}; \quad \lambda_{i-1/2,k-1} = \frac{\lambda_{i-1,k-1} + \lambda_{i,k-1}}{2}.$$

Теплофизические свойства для дуплексной и низколегированной сталей взяты из работы [2], удельное сопротивление из [3].

*Пример.* В качестве примера рассмотрим сварку сопротивлением труб с внешним диаметром 48 мм, толщиной стенки 4 мм. Расстояние от токоподвода до стыка труб составляет 50 мм. Режим сварки: плотность тока  $j = 40 \text{ А/мм}^2$ , время сварки  $t_w = 5 \text{ с}$ . Начальная температура  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Результаты расчета представлены на рисунке 1. Из температурного поля в момент окончания сварки видно, что труба в средней части из дуплексной стали нагрелась заметно больше ( $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) за счет проходящего электрического тока, чем из низколегированной ( $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), поскольку удельное сопротивление дуплексной стали выше.

Максимальное значение температуры через 120 с смещено в сторону дуплексной стали, поскольку теплопроводность у нее заметно меньше, что и приводит к более медленному охлаждению. Максимум сместился на 15 мм от оси стыка. Только в момент нагрева (прохождения электрического тока) максимум температуры находится в зоне соединения.

Термические циклы точек дуплексной и низколегированной сталей, которые находятся на расстоянии 2 мм от зоны соединения, схожи по скоростям нагрева и охлаждения, но отличаются по максимальной температуре. Время охлаждения зоны термического влияния для низколегированной стали от  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 58 с, а средняя скорость охлаждения –  $5.2 \text{ }^\circ\text{C/с}$ . Используя анизотермические диаграммы распада аустенита и зависимость механических свойств от времени охлаждения [4], можно прогнозировать микроструктуру и свойства соответствующей зоны. Для дуплексной стали важно контролировать время пребывания при высокой температуре (свыше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), где происходит интенсивный рост зерна, формирование грубой структуры, выделение неблагоприятных карбидов хрома и провоцирование межкристаллитной коррозии. В данном случае время пребывания дуплексной стали свыше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 2 с.

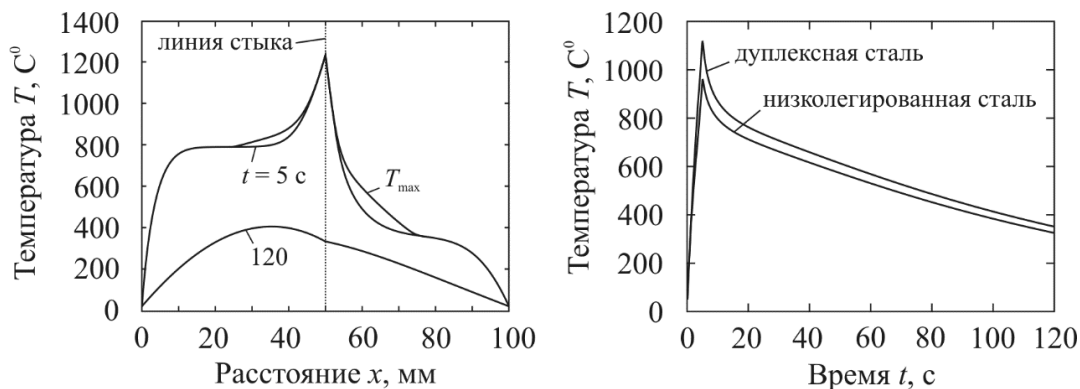


Рисунок 1. *a* – распределение максимальных температур и температурные поля в моменты окончания сварки  $t = 5 \text{ с}$  и через 120 с; *b* – термические циклы точек с координатами  $x = 48 \text{ мм}$  (дуплексная сталь) и  $52 \text{ мм}$  (низколегированная сталь)

*Выводы.* Разработана модель контактной стыковой сварки сопротивлением разнородных труб, позволяющая рассчитать все характеристики температурного поля. Это позволит оптимизировать назначаемый режим сварки, избежать появления закалочных структур или перегрева металла.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Д.В. Колмыков, Т.И. Романова, Е.А. Рябцовская, КГУ «К вопросу об усталостных свойствах трубных сталей в различных структурных состояниях» 2016 г.
2. Mills K.C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys. Woodhead

Published Limited, Abington hall, Abington, 2002. – 244 p.

3. Кучук-Яценко С.И., Лебедев В.К. Контактная стыковая сварка непрерывным оплавлением. Киев: Наук. думка, 1976. – 216 с.

4. Seyffarth P., Meyer B., Scharff A. Grosser Atlas Schweiss-ZTU-Schaubilder. – Duesseldorf: DVS – Verlag, 1992. – 175 s.

УДК 621.791.927.5

Г.Б. Фомин, Д.В. Курушкин, О.В. Панченко.  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЯ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ АДДИТИВНОГО ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

*Введение.* Аддитивное электродуговое выращивание – это процесс наплавки металлических материалов послойно для производства изделий. Стремительное развитие технологии обусловлено высокой потребностью в высококачественных изделиях, при изготовлении которых возможна экономия материала [1]. Титановые сплавы, в частности ВТ6, широко используются в самых разнообразных областях промышленности [2], благодаря своему сочетанию удельных механических свойств, выдерживаемых до высоких рабочих температур и отличной коррозионной стойкости в агрессивных средах [3]. Таким образом, производство деталей из титанового сплава ВТ6 с помощью данной технологии является перспективным.

*Цель работы* - исследование механических свойств изделия из титанового сплава ВТ6, полученного методом аддитивного электродугового выращивания.

*Задачи.*

1. Разработать режим электродугового выращивания.
2. Изготовить экспериментальные образцы методом аддитивного электродугового выращивания.
3. Подготовить образцы на растяжение согласно ГОСТ 6996-66 и провести испытания на растяжение по ГОСТ1497-84.
4. Сравнить полученные свойства в соответствии с требуемыми по ОСТ 92-0966-75 для штамповки и ОСТ 1-90060-92 для литья.

*Методы исследования.* Выращивание образцов производилось сварочным роботом компании Yasakawa Motoman MN24 и сварочным источником для АДС сварки EWM ForceTig 552.В качестве материала для выращивания использовалась титановая проволока ВТ6 (таблица 1) диаметром 1,2 мм, материал подложки – ВТ6 (таблица 1), в качестве защитного газа использовался высокочистый аргон по ГОСТ 10157-79.

Таблица 1. Химический состав проволоки и подложки

	Основные компоненты, %		Примеси, % не более						
	Al	V	Si	Fe	C	O	N	H	Прочие
Проволока по ГОСТ 27265 - 87	3,5-4,5	2,5-3,5	0,10	0,15	0,05	0,12	0,04	0,003	0,30
Подложка по ГОСТ 19807 - 91	5,3-6,8	3,5-5,3	0,1	0,6	0,1	0,2	0,05	0,015	0,30

Режим наплавки был подобран эмпирическим путём в ходе двух пробных наплавки. В результате был выбран следующий режим: сила тока 70 А, напряжение 12 В, скорость

подачи проволоки 0.8 м/мин, скорость наплавки 10 см/мин, подача проволоки осуществлялась под углом 45°, время остывания перед следующей наплавкой - 5 минут.

Для защиты от атмосферных газов было изготовлено приспособление с отверстием для подачи аргона. Расход аргона был равным 10 л/мин в приспособление до наплавки, в течении наплавки и после наплавки, и 5 л/мин в горелку во время наплавки.

Форма наплавки представляла собой стенку, из которой вырезались образцы для испытаний на растяжение в продольном (ОХ) направлении по ГОСТ 6996-66 и ГОСТ 1497-84.

Результаты испытаний на статическое растяжение для 3 образцов представлены на рисунке 1 в виде зависимости деформации (%) от напряжения (МПа). Значения основных механических свойств приведены в таблице 2.

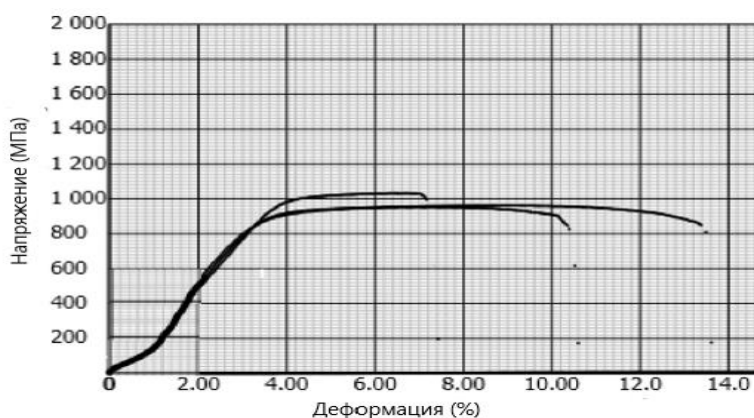


Рисунок 1. Результаты испытаний на статическое растяжение

Таблица 2. Результаты испытаний на статическое растяжение

Номер образца	Врем.сопротивление, МПа	Нагрузка при сдвиге, 0.2% МПа	$\sigma$ при 0.2%, МПа	Относительное удлинение, %
1	1030	715	991	7,2
2	952	650	902	10,4
3	962	626	868	13,4

Полученные результаты испытаний сопоставлены с соответствующими значениями для штампованных и для литых изделий представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства штампованных, литых и произведённых аддитивным электродуговым выращиванием изделий из ВТ6 (по ОСТ 92-0966-75 и ОСТ 1-90060-92 соответственно)

	Врем. сопротивление, МПа	Относительное удлинение, %
Штампованные после ТО (отжиг)	950-1100	10-13
Литые	880	5
Аддитивное электродуговое выращивание	952-1030	7,2-13,4

По результатам испытаний на растяжение видно, что временное сопротивление разрыву (предел прочности при растяжении) находится в диапазоне 952-1030 МПа. Временное сопротивление сопоставимо со штамповкой после ТО (отжиг) и превосходит литьё по данному показателю.

Также, по результатам испытаний на растяжение видно, что относительное удлинение находится в диапазоне 7,2-13,4 %, что соизмеримо со свойствами штамповки после ТО (отжиг) и превалирует над свойствами литья.

*Выводы.* В результате исследования при помощи метода аддитивного электродугового выращивания были получены наплавки, из которых были изготовлены образцы на растяжение. В результате испытания образцов временное сопротивление разрыву (предел прочности при растяжении) находилось в диапазоне 952-1030 МПа и относительное удлинение 7,2-13,4%, что в сравнении с традиционными методами производства является хорошим результатом

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Bermingham M.J., Nicastro L, Kent D, Chen Y, Dargusch M.S (2018) Optimizing the mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by wire arc additive manufacturing with post-process heat treatments. Journal of Alloys and Compounds 753: 247-255.
2. Моисеев В.Н. Титан в России // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 8. – С. 23-29.
3. Shalnova S.A., Klimova-Korsmik O. G., Sklyar M.O. (2018), Influence of the Roughness on the Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Products Prepared by Direct Laser Deposition Technology. Solid State Phenomena, 284, 312-31

УДК 621.791

И.В. Головин, И.В. Иванова, С.Г. Паршин  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ ЗАЩИТЫ НА СВАРИВАЕМОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ВЕТРА

*Введение.* В связи с интенсивным освоением Арктики и широким распространением ветроэнергетики, возникает необходимость изготовления большого количества ветроэнергетических установок, что требует использования новых хладостойких материалов и новых технологических процессов получения неразъемных соединений.

При монтаже и ремонте ветроэнергетических установок значительный объем сварочных работ должен выполняться на открытых площадках. Наибольшее воздействие на струю защитного газа оказывают сносящие потоки ветра [1].

*Целью работы* является повышение эффективности газовой защиты и качества сварных соединений при дуговой сварке высокопрочных сталей в условиях ветра.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выполнить анализ факторов, влияющих на эффективность газовой защиты.
2. Установить металлургические и технологические факторы, при которых возможно проведение сварки высокопрочных сталей в условиях ветра.
3. Определить этапы решения проблемы улучшения свариваемости и повышения эксплуатационной надежности сварных соединений из высокопрочных сталей.

*Актуальность.* Важнейшей проблемой сварки высокопрочных сталей, которые широко применяются при изготовлении ответственных крупногабаритных конструкций, работающих в условиях низких климатических температур, является предупреждение хрупкого разрушения сварных соединений, связанного со структурными превращениями, а также с охрупчивающим действием растворенного в металле водорода.

Одним из перспективных путей, позволяющим выполнять большой объем сварочных работ по изготовлению и ремонту конструкций, при этом обеспечить требуемый уровень

прочностных, пластических свойств и сопротивления хрупкому разрушению, является применение дуговой сварки в защитных газах.

Однако, нарушение газовой защиты из-за ветра приводит к попаданию в зону сваривания воздуха, содержащего азот, кислород, водород, углекислый газ и пары воды, которое особенно опасно при сварке высокопрочных сталей.

В расплавленном состоянии металл шва активно взаимодействует с кислородом, азотом и водородом. Кислород в металле шва образует окислы железа, которые при охлаждении образуют шлаковые прослойки между зёрнами металла, неметаллические включения, что приводит к резкому снижению прочности, пластичности и особенно значительно снижается ударная вязкость при низких температурах, рисунок 1 а.

При превышении концентрации водорода значительно увеличивается чувствительность высокопрочных сталей к холодным трещинам. Образование холодных трещин обусловлено критическим сочетанием структурного и водородного факторов при определенных значениях сварочных напряжений. При этом, значимость факторов в процессе образования холодных трещин зависит от химического состава стали и фазового состава структуры, рисунок 1 в.

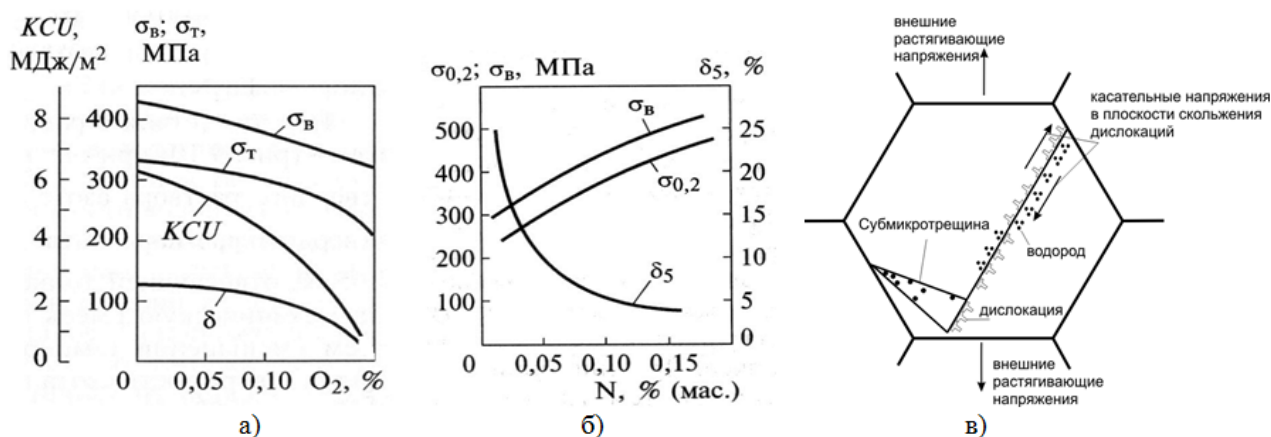


Рисунок 1. Влияние концентрации кислорода (а) и азота (б) на механические свойства стали; дислокационная модель Котрелла к образованию трещин, индуцируемых водородом (в)

Проблема предотвращения вредного влияния азота — одна из наиболее сложных проблем в металлургии сварки. Азот образует в стали нитриды железа и других элементов. Нитриды и карбонитриды повышают прочность и твердость, вместе с тем резко снижают ударную вязкость, а также повышают температуру перехода металла швов в хрупкое состояние при отрицательных температурах, рисунок 1 б [2].

Азот практически полностью остается в металле, и его конечное содержание в металле шва принято считать показателем эффективности газовой защиты.

Очевидно, что одним из основных условий получения сварного соединения, не склонного к хрупкому разрушению, является надежная защита зоны сварки.

Истечение газов из сопла сварочной горелки имеет турбулентный характер. Выходящая из сопла сплошная струя защитного газа неизбежно смешивается с окружающим его воздухом, что сужает струю чистого защитного газа.

Ранее исследован и разработан способ сварки с газовой защитой сварочной ванны, осуществляемой специализированной сварочной горелкой с конфузторным соплом и сеткой, устанавливаемой во входном сечении сопла [1]. Такая конструкция сопла имеет улучшенные аэродинамические характеристики, что способствует наиболее эффективному использованию защитного газа и снижению его расхода [3].



Математическое моделирование в программе ANSYS позволило установить распределение концентрации защитного газа в зависимости от скорости и направления ветра, расхода газа, расстояния от сопла до свариваемой поверхности. Установили, что эффективность газовой защиты зависит от множества параметров: скорости ветра, режимов сварки, конструкции горелки и формы сопла, техники сварки [4].

Установили, что управлять газовой защитной возможно посредством регулирования расхода защитного газа. Очевидно, что наиболее эффективным решением проблемы качества сварки высокопрочных сталей в условиях ветра является комплексный подход, который возможно проводить в три этапа.

На первом этапе необходимо выполнить сварные соединения из высокопрочной стали при различных условиях сварки [5 П. 12]. Затем исследовать образцы, вырезанные из различных зон сварных соединений и провести их экспериментальный анализ.

На втором этапе необходимо провести экспериментальную оценку склонности сварных соединений к образованию холодных трещин, например, с помощью пробы Теккен, которая моделирует повышенные сварочные напряжения путем жесткого закрепления свариваемых элементов и введения концентраторов напряжения, рисунок 2.

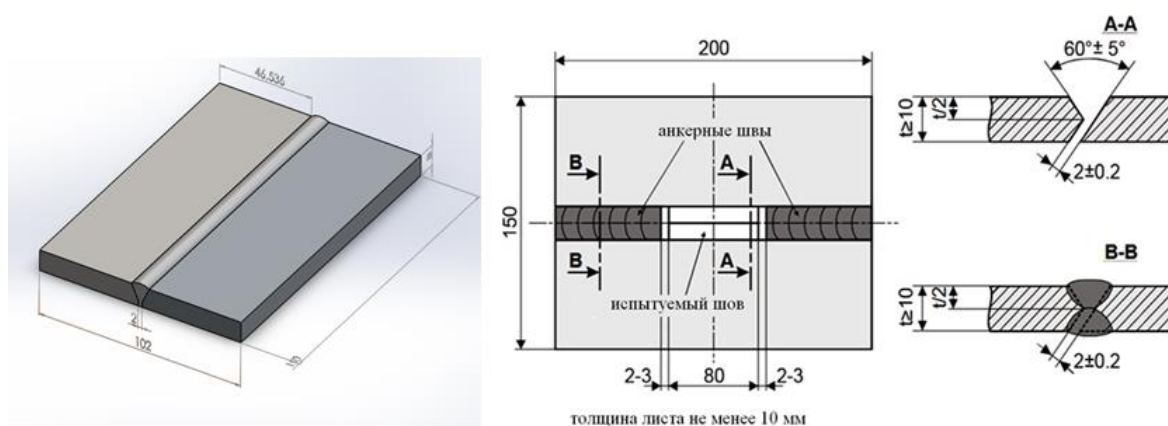


Рисунок 2. Экспериментальная оценка склонности к образованию холодных трещин

Затем выполнить анализ содержания в образцах кислорода, азота и водорода с помощью метода реакционной газовой хроматографии.

Решение задач всех этапов позволит перейти к интеллектуальному управлению процессом сварки и обеспечить эффективную газовую защиту в условиях ветра [6].

*Результаты.* Разработки, выполненные в рамках данного направления, могут стать универсальным ключом к эффективному решению фундаментальной задачи повышения эксплуатационных показателей конструкций из высокопрочных сталей, в условиях низких климатических температур и экстремальных условиях, которое может определить процесс развития энергетики в регионах Арктики.

*Выводы:*

1. Анализ факторов, влияющих на эффективность газовой защиты, показал, что существенное влияние на качество сварного соединения, оказывают технологические факторы, однако металлургический фактор играет решающую роль при обеспечении механических свойств сварных соединений.

2. Выявлено, что решение проблемы свариваемости высокопрочных хладостойких сталей связано с развитием и углублением исследований в области процессов взаимодействия металлов в зоне столба дуги с атмосферными газами и защитными средами.

3. Установлено, что наиболее эффективным решением проблемы качества сварки высокопрочных сталей в условиях ветра является комплексный подход через управление истечением защитной газовой струи, разработку специализированного оборудования и технологии, которое предложено проводить в три этапа.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванова И.В. Сварка в защитных газах на ветру – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018. – 201 с.
2. Макаров Э.Л., Якушин Б.Ф. Теория свариваемости сталей и сплавов. – Москва: Изд-во МГТУ, 2014. – 488 с.
3. Патент РФ № 2633197. Горелка для дуговой сварки в среде защитных газов / И.В. Иванова, С.Г. Паршин. Заяв. 22.04.16 г. // Б.И. 2017. № 29.
4. Паршин С.Г., Иванова И.В., Петухов Е.П. Компьютерная трехмерная модель истечения защитного газа из сварочной горелки с конфузурным соплом // Сварка и диагностика. 2017. № 1. С. 27–30.
5. Завьялов В.Е. Технология сварки плавлением: Учеб.пособие / В.Е. Завьялов, И.В. Иванова, Н.Г. Кобецкой. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2019. – 509 с.
6. Иванова И.В., Паршин С.Г., Кобецкой Н.Г. Устройство для механизированной электродуговой сварки плавящимся электродом в среде защитных газов на открытых площадках. Патент РФ № 2643757 от 19.01.2016 г. Оpubл. 05.02.2018 г. Бюл. № 4.

УДК 621.791

М.Е. Гошкодеря, Н. Жугарев  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ПЛАЗМОТРОНА

*Актуальность работы:* плазменные технологии уже давно зарекомендовали себя при проведении сварочных работ [1,2], однако на сегодняшний день наблюдается спад активности исследований и внедрения новых разработок в этой сфере. Плазменная горелка является одной из основополагающих составляющих плазменной сварки, поэтому модернизация горелки должна позволить добиться эффективности в таких показателях как производительность и качество сварки.

Плазменные горелки на токе обратной полярности применяются повсеместно и являются определяющими компонентами любого плазменного процесса [3]. Одним из удачных примеров использования плазменных процессов является плазменная наплавка, которая применяется для создания специальных и защитных покрытий [4]. Так же появляется возможность использования плазменных наплавов в аддитивном производстве.

Внутри горелки плазмообразующий газ проходит вокруг электрода. Поджиг дежурной дуги, как правило, происходит за счет импульса высокого напряжения. В результате формирования электрической дуги, газ нагревается до температуры, при которой происходит его ионизация. При этом вокруг охлаждаемой поверхности наконечника газ остается холодным и токонепроводящим. За счет этого происходит сужение плазменного факела. Помимо данных факторов диаметр наконечника, через который выходит дуга, так же влияет на качество формируемых наплавов и защитных покрытий.

*Целью работы* является разработка и оптимизация конструкции плазмотрона. В ходе изучения отдельных элементов конструкции плазмотрона было выявлено влияние диаметра наконечника сопла на геометрические характеристики дуги. На сегодняшний день нет современных Российских аналогов используемых в свободном доступе для проведения сварочных работ. Преимущественно используются разработки прошлого времени, а также, плазмотроны зарубежных стран, таких как США, Германия и Китай.

*Задача работы:* глубокая модернизация плазменной горелки является многосоставной задачей, включающей в себя как изучение и разработку конструкторской документации, с последующим моделированием выбранных решений, так и изготовление прототипов, и проведение реальных экспериментов. На первом этапе, описанном здесь, была проведена модернизация плазменной горелки, отраженная в чертежах и моделирование влияния внесенных изменений. На рисунке 1 показана 3D модель комплектующих плазматрона, а на рисунке 2 – вид плазматрона в проекции.

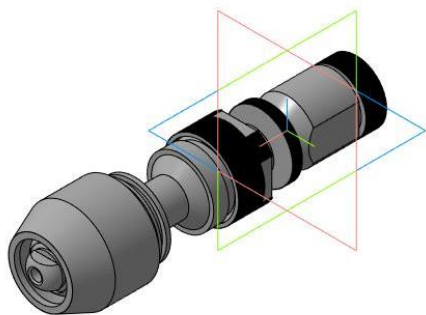


Рисунок 1. 3D модель плазматрона

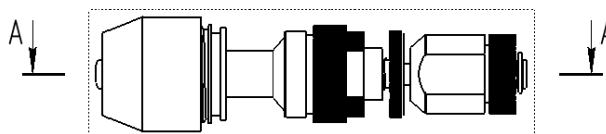


Рисунок 2. Вид плазматрона в проекции

Данная конструкция плазматрона предназначена для проведения сварочных работ на больших токах до 300А. В процессе эксплуатации, чтобы избежать перегрева комплектующих, было предусмотрено водяное охлаждение в двух частях конструкции, у основания электрода и у его конца. Учитывая, что данная модель использует медный, а не вольфрамовый электрод, были разработаны специальные наконечники, отличающиеся от тех, что необходимы для использования с вольфрамовым электродом своей внутренней формой.

Для используемого плазматрона было спроектировано четыре наконечника с диаметрами 1.2, 2, 3, 4.2 мм. В ходе изучения литературных данных было выяснено, что на процесс плазменной сварки большое влияние оказывает диаметр наконечника сопла. При диаметре 4.2 мм плазмообразующий газ ведет себя наиболее стабильно, образуя равномерное завихрение, позволяющее образовывать плазменную дугу с наилучшими показателями, необходимую для выполнения наплавки. На рисунке 3 приведен пример наконечника плазменной горелки.

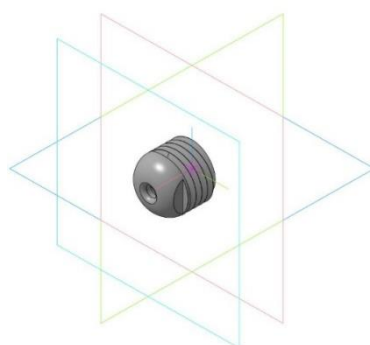


Рисунок 3. Один из разработанных наконечников для эксперимента

*Вывод:* По результатам работы была разработана конструкторская документация на плазматрон для выполнения сварочных работ. Данный плазматрон обладает рядом

перспективных преимуществ для дальнейшей модернизации. Также были получены данные о влиянии диаметра наконечника плазматрона. Уменьшение диаметра наконечника головки плазматрона отрицательно влияет на поток плазмообразующего газа, что в свою очередь негативно отразится на качестве работ по сварке и нанесению защитных покрытий. Следующий этап разработки плазменной горелки будет включать в себя изготовления опытных образцов плазменных горелок и проведении лабораторных сварочных экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Shchitsyn Iu.D. Plasma technology for welding. Perm National Technic University, 2004.
2. Redchits A.V., Ovchinnikov V.V. Improving the energy efficiency of plasma welding. Svarochnoe proizvodstvo, 2004.
3. Shchitsyn Iu.D., Kosolapov O.A., Shchitsyn V.Iu. Features plasma processing of metals current reverse polarity // Welding and diagnostics, 2009.
4. Benjamin Das, N. Yadaiah, Rupshree Ozah, Sohini Chowdhury, Arpan Kumar Mondal, M. Muralidhar. A Perspective Review on Estimation of Keyhole Profile during // Materials today: proceedings, 2017.

УДК 621.791

А.Р. Хисматуллин, И.В. Кладов, О.В. Панченко, Д.В. Курушкин  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА Ti-Ni

*Введение.* В связи с потребностями различных отраслей промышленности постоянно ведется процесс разработки новых материалов, ориентированных на конкретные задачи. Ti-Ni (Нитинол) относится к классу материалов с памятью формы. [1] На сегодняшний день для получения соединений из нитинола широко используют лазерную сварку [2], сварку трением с перемешиванием [3], сварку сопротивлением, аргонодуговая сварку и т.д.

*Цель работы* – изучить сварные соединения проволоки из нитинола, полученные методом ручной аргонодуговой сварки. Оценить микроструктуру сплава, провести тесты пластичности и изучить степень сохранения эффекта памяти формы.

*Описание эксперимента.* Для сварки использовался сварочный источник питания ручной аргонодуговой сварки СВАРОГ TIG 315 P AC/DC. Было получено 15 сварных соединений с использованием проволоки из сплава Ti-Ni (Ti – 55,42 % Ni), диаметром 2 мм. Параметры режимов сварки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы сварки

	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Значения тока, А	20	30	40

Сварка производилась с использованием зачищенной медной подложки. Свариваемые концы проволоки подверглись зачистке на точильном станке для удаления угольной обложки и придания стыкуемым поверхностям ровной плоскости, после чего обезжиривались. В качестве защитного газа был использован Аргон ОСЧ. Ток – DC (постоянный ток), полярность прямая. В ходе экспериментов проводилось поэтапное изменение тока. Из 15 сварных соединений были отобраны по два образца от каждого режима сварки, из которых были изготовлены шлифы сварных соединений в продольном и поперечном направлениях.

На рисунке 1 представлена фотография микроструктуры продольного шлифа сварного соединения, полученного при значениях тока в 20А.



Рисунок 1. Шлиф продольного сечения шва, выполненного при 20А

Визуальный анализ микроструктуры продольного сечения позволяет четко выделить основной металл, границу сплавления и сварной шов. В сварном соединении видны зерна с четко просматриваемым направлением кристаллизации. Зона термического влияния, предположительно, слишком мала для выявления посредством оптической микроскопии, это может быть связано со стыковым усилием сжатия двух частей проволоки во время сварки, данный эффект прослеживается во всех трех опытах.

На рисунке 2 представлено поперечное сечение сварного соединения с идентичными режимами сварки и травления, выполненное не по центральной оси шва, а ближе к границе сплавления и под углом 20° для того, чтобы захватить на одной фотографии и основной металл, включая зону термического влияния, и сварное соединение. Основной металл и металл шва (зоны твердого раствора и мартенситного превращения) характеризуются зернистой структурой.

Макроструктура следующего сварного соединения, выполненного при значениях тока – 30 А, выглядит следующим образом: в зоне шва металл закристаллизовался в форме дендритов, рост которых ориентирован от границ соединения к центру в связи с разницей температур. Зона основного металла идентична по микроструктуре описанному ранее для 20 А продольному сечению. Зона термического влияния визуально не прослеживается, зона сплавления четко различима. Поперечный разрез шва, полученного в этом опыте, имеет дендритную структуру.

Третий опыт: ток сварки – 40 А. Фотография микроструктуры полученного сварного соединения в продольном разрезе, описывается аналогично предыдущему опыту. Фотография поперечного разреза (рисунок 3) представляет собой ярко выраженную дендритную структуру, а также, благодаря разнице в длине кристаллитов, позволяет точно определить зону контакта проволоки с медной подложкой.

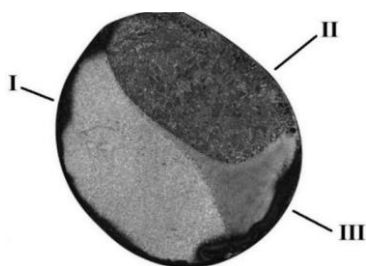


Рисунок 2. Поперечное сечение шва при 20А: I – зона основного металла, II – зона металла шва, III – зона, предположительно, термического влияния

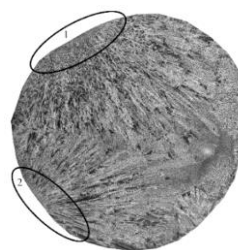


Рисунок 3. Поперечный разрез сварного соединения, полученного на 40 А: 1, 2 – зоны контакта проволоки с медной подложкой

Можно сделать вывод, что форма кристаллитов в металле сварного шва зависит от величины тока сварки (тепловложения). При этом ток выше 20 А приводит к кристаллизации металла в сварном шве в неблагоприятной форме дендритов.

После сварки были проведены тесты на проверку пластичности проволоки со сварным соединением. Эксперимент был построен следующим образом: проволока прижималась к стальному прутку диаметром 6 мм тисками так, чтобы сварной шов находился на расстоянии 1-2 мм от точки касания проволоки и прутка. Далее проволока изгибалась вручную до разрушения или угла  $90^\circ$  к вертикали.

Результаты проведенных испытаний, представленные в таблице 2, отражают значения максимально возможных углов загиба, предшествующих разрушению, полученных по трем образцам. Они позволяют сделать вывод о том, что наилучшие показатели пластичности достижимы при использовании режима сварки из 1-го опыта (20А), при котором кристаллиты имеют форму зерна.

Таблица 2. Результаты тестов пластичности

	20, А	30, А	40, А
Опыт 1	$90^\circ$	$80^\circ$	$40^\circ$
Опыт 2	$90^\circ$	$60^\circ$	$30^\circ$
Опыт 3	$90^\circ$	$90^\circ$	$35^\circ$

После проведения тестов на пластичность, было отобрано по одному сварному соединению всех трех режимов, затем они были загнуты на следующие углы загиба, в соответствии с минимальными значениями из таблицы 2: для 20, 30 и 40А –  $90^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $30^\circ$ , соответственно. Затем они были выдержаны в печи при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течении 50 минут. Фотографии сварных соединений проволоки представлены на рисунке 4.

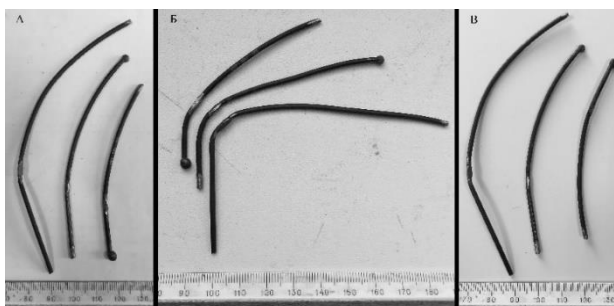


Рисунок 4. Оценка сохранения эффекта памяти формы.  
А – до загиба, Б – после загиба, В – после печи.

Визуальная оценка изменения формы проволок, после выдержки в печи, позволяет сделать вывод о полном сохранении эффекта памяти формы.

В ходе настоящей работы были исследованы сварные соединения из Ti-Ni проволоки, а также разработан режим: сила тока – 20А, защита – Аргон ОСЧ, ток – DC (постоянный ток), полярность прямая, позволяющий получить наиболее высокие показатели пластичности соединения при сохранении эффекта памяти формы.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сплавы с эффектом памяти формы. К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др. Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
2. The influence of laser welding parameters on the microstructure and mechanical property of the as-jointed NiTi alloy wires. Y.G. Song, W.S. Li, L. Li, Y.F. Zheng. Materials Letters 62 (2008) 2325–2328.
3. Microstructure, Mechanical Properties and Shape Memory Behaviour of Friction Stir Welded Nitinol. S.S Mani Prabu, H.C Madhu, Chandra S. Perugu, K Akash, P Ajay Kumar, Satish V. Kailas, Anbarasu Manivannan and I.A Palani. Materials Science & Engineering A (2017).

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ WAAM ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ  
С ПОМОЩЬЮ ПРОВОЛОК АУСТЕНИТНОГО И МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

*Введение.* Аддитивное электродуговое выращивание (wire arc additive manufacturing или WAAM) является перспективным методом производства металлических конструкций. Электродуговое выращивание позволяет получать габаритные изделия с высокой точностью повторения разработанной модели. Производство деталей происходит с высокой скоростью и с низкими затратами материала, путем послойного нанесения присадочного материала на подложку. Данная технология позволяет использовать множество материалов, таких как нержавеющая аустенитная сталь [1], сплавы на основе алюминия [2], низкоуглеродистые стали [3], сплавы на основе титана [4] и т.д.

Для аддитивного электродугового выращивания используют технологии наплавки металла плавящимся электродом и неплавящимся вольфрамовым электродом с применением присадочной проволоки [5]. Главными параметрами контроля процесса производства являются режимы наплавки, которые в свою очередь включают в себя: сварочный ток, напряжение, скорость подачи проволоки, скорость сварки и т.д. [6].

*Цель работы.* Целью данного исследования является получение разнородного соединения с помощью электродугового выращивания из аустенитной нержавеющей стали и высокопрочной стали.

*Экспериментальные исследования.* В качестве процесса наплавки использовалась роботизированная наплавка плавящимся электродом в среде инертных газов (metal inert gas или MIG). В роли плавящегося электрода использовались проволоки марки 347Si и ОК Aristorod 69. В ходе проведения эксперимента был наплавлен образец, имеющий градиентный фазовый переход. Общая высота образца составила 53мм, где область наплавки из проволоки ER347Si составила 28мм, а высота наплавки из проволоки ОК Aristorod 69 составила 25мм.

*Механические испытания.* Определение механических характеристик происходило по ГОСТ 6996-66. По итогам проведения механических испытаний на растяжение были получены значения, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Значения механических свойств образца с градиентным переходом

Номер образца	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
Продольные образцы			
1	890	613	23,6
2	842	666	20,8
3	1230	1010	8,7
Поперечные образцы			
1	918	691	17,5
2	915	681	16,5
3	913	672	16,5

По итогам механических испытаний поперечные и два продольных образца имели вязкое разрушение, что подтверждают полученные данные относительного удлинения, однако продольный образец, находящийся в области сплавления двух проволок, показал высокие прочностные характеристики с очень низким показателем пластичности.

Электронная микроскопия излома этого образца показала, что разрушение имело вязкий характер (рисунок 1). Такое низкое относительное удлинение было вызвано наличием некоторого количества дефектов, пор и включений, которые и привели к преждевременному разрушению образца при растяжении.

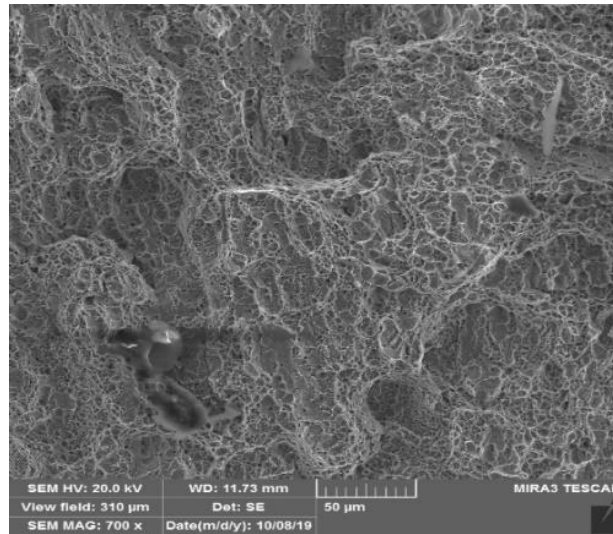


Рисунок 1. Электронная микроскопия излома продольного образца

*Анализ микроструктуры.* Анализ микроструктуры показал, что область наплавки из аустенитной стали состоит из аустенита и  $\delta$ -феррита с дендритной морфологией в количестве 6% (рисунок 2). Подсчет количества феррита происходил с помощью программы Thixomet, в которой происходил подсчет количества черных пикселей на снимке микроструктуры, что и соответствует количеству  $\delta$ -феррита.

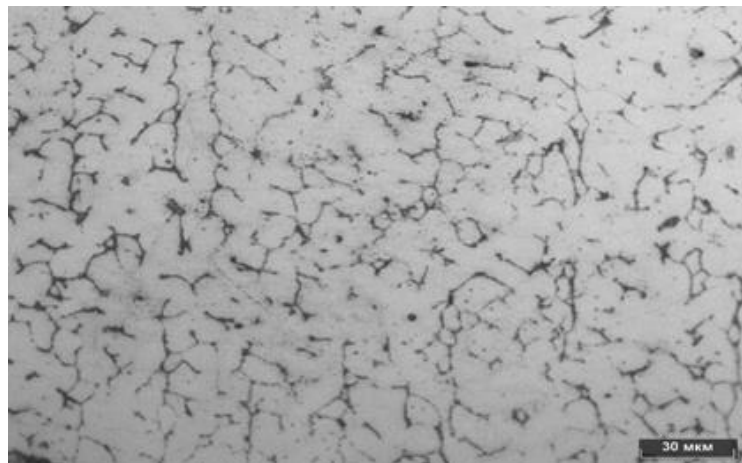


Рисунок 2. Микроструктура аустенитной стали

Анализ микроструктуры области перехода показал, что структура состоит из первичного аустенита с мартенситом, также в соответствии с диаграммой Шеффлера возможно существование в этой области некоторого количества феррита (рисунок 3).



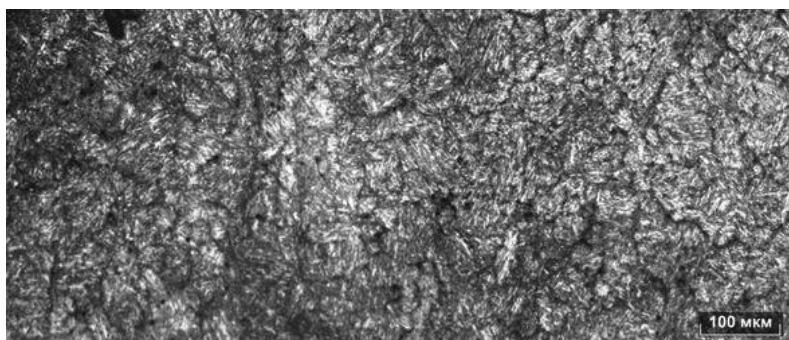


Рисунок 3. Микроструктура переходной области

Анализ микроструктуры области наплавки мартенситной стали показал, что структура состоит из мартенсита игольчатой морфологии (рисунок 4).

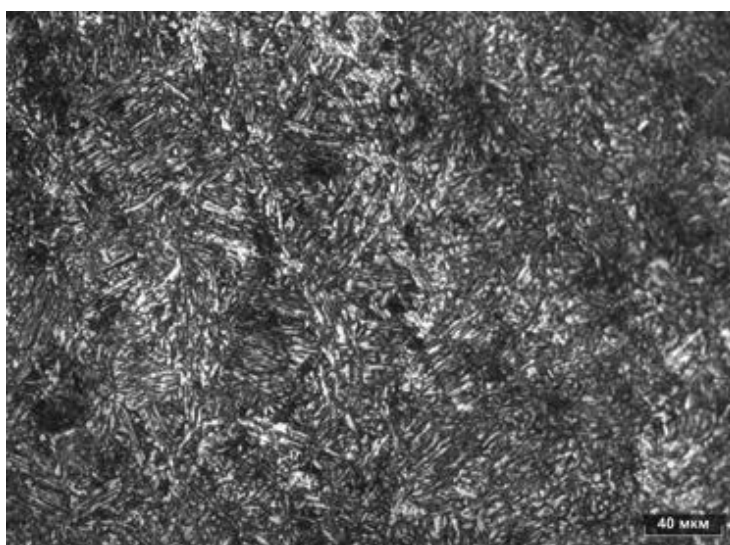


Рисунок 4. Микроструктура мартенситной стали

*Вывод.* По итогам работы с помощью электродугового выращивания был изготовлен образец с градиентным переходом от нержавеющей аустенитной стали к мартенситной стали высокой прочности. Область сплавления двух проволок имеет высокие прочностные характеристики, а именно предел прочности в 1230 МПа и предел текучести в 1010 МПа и низкое значение относительного удлинения в 8.7%. Разрушение образца имело вязкий характер. Структура излома имела дефекты в виде пор и включений. Микроструктура области сплавления состояла из первичного зерна аустенита с мартенситом внутри.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Wang, L., Xue, J., & Wang, Q. (2019). Correlation between arc mode, microstructure, and mechanical properties during wire arc additive manufacturing of 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 751, 183–190.
2. Qi, Z., Qi, B., Cong, B., Sun, H., Zhao, G. & Ding, J. (2019). Microstructure and mechanical properties of wire + arc additively manufactured 2024 aluminum alloy components: As-deposited and post heat-treated. *40* (2019) 27-36.
3. Wang, T., Zhang, Y., Wu, Z., & Shi, C. (2018). Microstructure and properties of die steel fabricated by WAAM using H13 wire. *Vacuum*, 149, 185–189.
4. Szost, B. A., Terzi, S., Martina, F., Boisselier, D., Prytuliak, A., Pirling, T. Jarvis, D. J. (2016). A comparative study of additive manufacturing techniques: Residual stress and microstructural analysis of CLAD and WAAM printed Ti–6Al–4V components. *Materials & Design*, 89, 559–567.

5. Yanhu Wang, Xizhang Chen и S. V. Konovalov. “Additive Manufacturing Based on Welding Arc: A low-Cost Method” ISSN 1027-4510, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, Vol. 11, No. 6, pp. 1317–1328.

6. Malcolm Dinovitzer, Xiaohu Chen, Jeremy Laliberte, Xiao Huang, and Hanspeter Frei. “Effect of Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM) Process Parameters on Bead Geometry and Microstructure”. Additive Manufacturing (2019).

УДК 669

А.О. Давлетшин<sup>1</sup>, Т. Мукашев<sup>1</sup>, О.Г. Климова-Корсмик<sup>2</sup>, Р. Мендагалиев<sup>1,2</sup>, Р.С. Корсмик<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный морской технический университет

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## ПРЯМОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СУДОСТРОИТЕЛЬНОЙ СТАЛИ

*Введение.* Аддитивные технологии используются во многих отраслях промышленности, чтобы ускорить производственные циклы, оптимизировать процессы изготовления, сократить транспортные цепочки. Изделия, полученные таким методом, не нуждаются в последующем изостатическом прессовании или термической обработке, в сравнении с технологиями селективного лазерного спекания или технологиями литья с последующей термической и механической обработкой [1, 2]. При этом данный процесс возможно комбинировать с другими технологиями, еще больше снижая затраты на производство и уменьшая время на изготовление [3]. Производство деталей сложной геометрической формы из сталей с помощью традиционных методов изготовления имеет ряд недостатков: неточность изготовления, трудоемкость получения готовой детали, сложность в механической обработке. Наиболее перспективной технологией для решения этих проблем является прямое лазерное выращивание [4]. Сталь 09ХН2МД предназначена для использования в сварных конструкциях, эксплуатирующихся в условиях низких температур и воздействия статических, циклических, динамических нагрузок и коррозионной среды, удовлетворяет требованиям Российского Морского Регистра судоходства, а также правилам проектирования и строительства уникальных морских буровых платформ и рекомендована для широкого использования в различных отраслях промышленности [5].

*Материалы и методика эксперимента.* В ходе исследования проведен ряд экспериментов с использованием стального порошка марки 09ХН2МД. В качестве оборудования использован роботизированный комплекс для прямого лазерного выращивания (ПЛВ). Лазерная технологическая машина на основе промышленного робота Fanuc, источник лазерного излучения ЛС-3 (IPG Photonics); лазерная головка FLW D30 (IPG Photonics) со съемным наплавочным соплом SO12 (Fraunhofer IWS). В качестве материала для выращивания использована высокопрочная, хладостойкая сталь марки 09ХН2МД - сталь конструкционная, бейнитно-мартенситного класса ТУ5.961-11571-2006.

*Механические испытания полученных образцов.* Проведены механические испытания выращенных образцов на одноосное растяжение и ударную вязкость. Образцы, изготовлены под механические испытания согласно ГОСТ 1497-84, ГОСТ 6996-66. Результаты механических испытаний приведены в таблице 1.

На рисунке 1 представлены фрактограммы образцов после испытания на ударный изгиб при температуре -40°С.

Таблица 1. Результаты механических испытаний

Режим	P, (Вт)	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , (Мпа)	Временное сопротивление, $\sigma_B$ , (Мпа)	Относительное удлинение, $\delta_s$ , (%)	Работа удара, $KV^{-40}$ , (Дж)	КС, (Дж/см <sup>2</sup> )
Прокат горячекатаный						
1.11	N/A	512.6	690.6	25.4	175.4	232
Локальная защита Аргон						
1.12	2000	521	551	24	67.96	84.66
В защитной среде Аргона						
1.14	2000	862.2	887.9	16.03	75.6	91
1.15	2300	856.9	882.6	14.03	95.9	116
1.16	2600	839.9	864.1	17.67	120.1	143

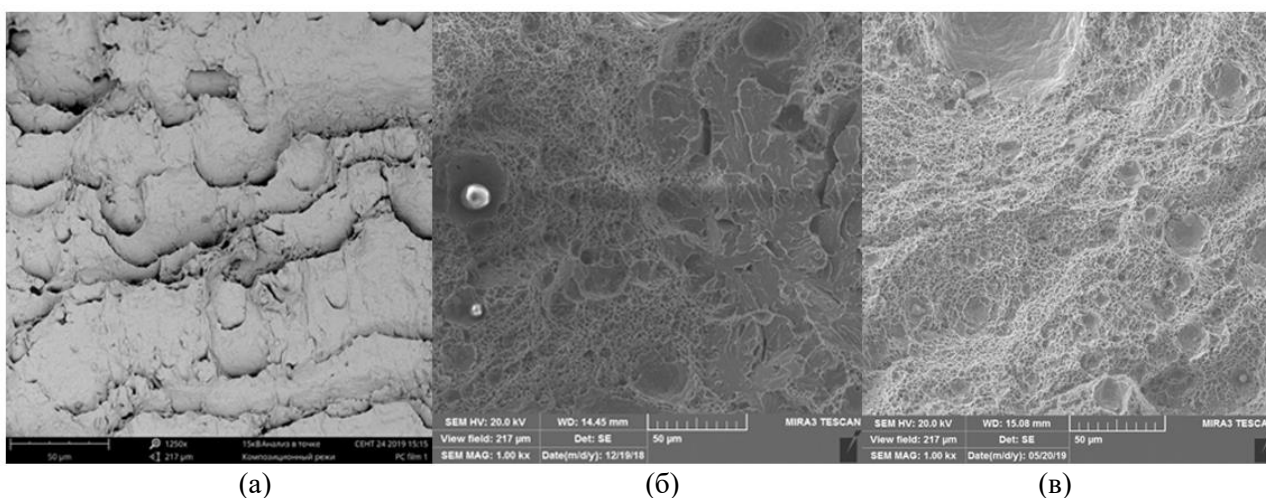


Рисунок 1. Фрактограммы изломов, а) 1.11; б) 1.12; в) 1.14

На рисунке 1а наблюдаются вытянутые сдвиговые ямки, участок претерпел существенную деформацию при испытании. Также в некоторых участках наблюдается разрушение сколом, типичное для ОЦК металлов. Волокнистой составляющей в образце не менее 95%. Общий вид зоны перехода от вязкого разрушения к разрушению сколом показан на рисунке 1б. Правая часть излома представляет собой результат скола, а левая часть – результат разрушения путем слияния микропор. Микропоры зарождаются на поверхностях раздела между матрицей и частицами – такими, как карбиды, дисперсные выделения и включения, а также при микро-пористости и микротрещин. В изломе встречаются крупные оксиды по сравнению с образцами, выращенными в защитной среде. На рисунке 1в наблюдается вязкое разрушение. В условиях трехосного напряженного состояния микропоры растут и расширяются вплоть до момента слияния, оставляя позади себя на поверхности разрушения полусферические полости, известные как «ямки». В образцах присутствуют равноосные ямки. По результатам полученных фрактограмм, можно сделать вывод, что полученные образцы в локальной защите имеют в структуре большое количество оксидов по сравнению с образцами выращенных в защитной среде. Образцы Зд.1.14 – 1.16 были получены в атмосфере аргона. Оксиды в данных образцах практически отсутствуют.

На рисунке 2 представлена структура, полученная при помощи оптической микроскопии. В процессе ПЛВ параметры защиты ванны расплава оказывает значительное влияние на формирование структурных составляющих и полученных механических свойств.

Структура при горячекатаном прокате рисунок 2а имеет преимущественно бейнит, также как на режиме 1.12 - рисунок 2б. В образце 1.14 рисунок 2в структура бейнитно-мартенситная.

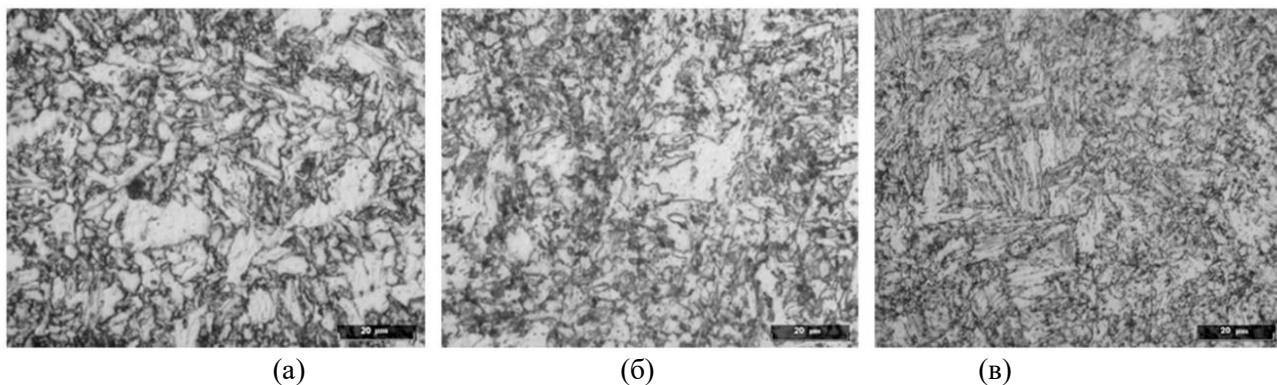


Рисунок 2. Микроструктура образцов, а) 1.11 б) 1.12 в) 1.14

*Заключение.* Установлено, в процессе выращивания из бейнитно-мартенситной стали 09ХН2МД наряду с технологическими параметрами на процесс формирования структуры и механических свойств влияет защитная среда и степень защиты. Наилучшие механические свойства были получены в защитной среде аргона на режимах 1.14-1.16, с содержанием кислорода не более 150 ppm, без последующей термической обработки. Предел прочности и относительное удлинение в образцах выше, чем в прокате, за счет объемного термоциклирования, протекающих в процессе ПЛВ. Образцы, полученные методом ПЛВ, обладают наиболее оптимальными механическими характеристиками по сравнению с литьем.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Turichin G. A., Somonov V. V., Babkin K. D., Zemlyakov E. V., Klimova O. G./ High-Speed Direct Laser Deposition: Technology // Equipment and Materials, Vol. 125 (2016) 012009.
2. S. M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, A. Yadollahi/ An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics // Additive Manufacturing, Vol. 8 (2015) pp. 36-62.
3. P. Guo, B. Zou, C.Z. Huang, H.B. Gao/ Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition // J. Mater. Process. Technol., Vol. 240 (2017) pp. 12-22.
4. G.A. Turichin, O.G. Klimova, E.V. Zemlyakov, K.D. Babkin, D.Yu. Kolodyazhnyy, F.A. Shamray, A.Ya. Travyanov, P.V. Petrovskiy/ Techno logical Aspects of High Speed Direct Laser Deposition Basedon Heterophase Power Metallurgy // Physics Procedia, Vol. 78 (2015) pp. 397-406.
5. Е.И. Хлусова, С.А. Голосиенко, Г.Д. Мотовилина, У.А. Пазилова/ Влияние легирования на структуру и свойства высокопрочной хладостойкой стали после термической и термомеханической обработки // Вопросы материаловедения, № 1(49). 2007. - С. 20-32.
6. C. Ran, C. Yanhai, M. Xianliang, F. Shizhe, H. Zhengtong/ Microstructure and properties of heat treated 1Cr17Ni4MoB steel fabricated by laser melting deposition // Optics and Laser Technology, Vol. 108 (2018) pp. 59-68.

## АДАПТАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ГРЕБНОГО ВИНТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

Гребной винт является наиболее распространенным типом движителя судна, на который подается крутящий момент от двигателя через приводной вал. В свою очередь, реактивное давление создается на лопасти гребного винта для приведения судна в движение.

Опыт работы с гребными винтами показывает, что лопасть является наиболее уязвимым местом. По сути, поломки винта связаны с необратимыми пластическими деформациями кромок лопастей или с их полным отрывом от ступицы. Поэтому надежности гребного винта уделяется большое внимание. Чтобы предотвратить поломки, усилия конструкторов направлены на улучшение моделей с целью получения эффективных и легких конструкций.

На первый план выходит проблема проектирования конструкций по заданным критериям качества. Это расширяет возможности использования математических методов оптимизации при создании не только новых, но и традиционных конструкций [1].

Формирование концепции детали осуществляется с использованием технологий оптимизации, в частности, топологической оптимизации [2]. Новый класс производственных технологий, аддитивные технологии, может помочь раскрыть весь потенциал применения топологической оптимизации в реальных деталях.

Аддитивные технологии заменяют традиционные методы литья и последующую длительную обработку, в процессе которой удаляется до 90% дорогостоящего материала, что увеличивает стоимость деталей. Вопрос снижения себестоимости особенно актуален в таких высокотехнологичных отраслях, как авиастроение, судостроение, проектирование двигателей и т. д. [3]. По мнению экспертов из инновационного центра креативной экономики Ulsan (входит в Hyundai Heavy Industries), замена традиционных технологий производства для 165 компонентов судостроения технологиями аддитивного производства позволит сэкономить 1,8 миллиарда долларов в год [4].

Прямое лазерное выращивание (ПЛВ) является наиболее перспективной технологией для внедрения аддитивного производства крупногабаритных металлических изделий во многие промышленные области машиностроения. Данная технология позволяет создавать детали сложной формы и конструкции за один технологический этап без использования дополнительного оборудования. Так же обладает высокой производительностью: 2,5 кг / час для сплавов на основе Fe, Co, Ni и 1,2 кг / час для сплавов на основе Ti. Типичный коэффициент использования материала для крупногабаритных деталей составляет 0,7-0,9. Полная автоматизация позволяет повысить эффективности процесса в 10 раз и снижает стоимость изготовления деталей в 3-5 раз.

*Целью данной работы* является проведение топологической оптимизации конструкции гребного винта, последующее изготовление винта оптимизированной конструкции методом прямого лазерного выращивания и анализ геометрии и механических характеристик полученного изделия. В качестве отправной точки использовалась конструкция и характеристики цельнолитого гребного винта.

Согласно эксплуатационным требованиям, уменьшение массы традиционного цельного винта возможно только во внутренних полостях лопастей и ступицы. Сплошное сечение в них должно быть заменено минимально необходимым усилением. Границы внутренних

полостей были сформированы с учетом структурных и технологических ограничений (рисунок 1). Конфигурация и размеры подкреплений внутренних полостей были определены методами топологической оптимизации [2]. По результатам топологической оптимизации возможно снижение массы винта на 26%.

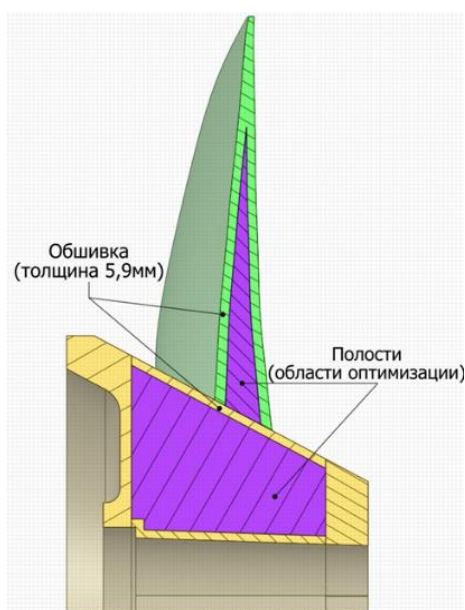


Рисунок 1. Расположение областей оптимизации в гребном винте.

На основе 3D-модели топологически оптимизированной конструкции винта в САД-системе PowerShape был определен набор плоскостей, так что каждая плоскость была осью каждого нанесенного валика. Дополнительная плоскость была установлена вдоль внешних поверхностей, обеспечивая допуск для последующей обработки. Затем модель была передана в САМ-систему PowerMill, в которой была создана управляющая программа для реального процесса. Модель была разделена на несколько примитивов - составных элементов конструкции. Для каждого примитива было установлено взаимное движение позиционера и манипулятора, что обеспечивало управление целевыми траекториями выращивания. Чтобы уменьшить деформации, вызванные сварочными напряжениями, выращивание лопастей и массивных элементов ступицы осуществлялось крест-накрест. Для массивных элементов ступицы чередование проводилось после каждого нанесенного слоя. Для лопастей чередование проводилось после 10 слоев.

Прямое лазерное выращивание гребного винта судна было реализовано на лазерно-технологической установке для нанесения покрытий и аддитивного производства, изготовленной ИЛИСТ. Лазерно-технологический станок на базе промышленного робота M-20iB, Fanuc; источник лазерного излучения ЛС-3, IPG Photonics; лазерная головка FLW D30, IPG Photonics со сменным соплом SO12, ИЛИСТ.

Для изготовления винта использовался порошок из нержавеющей стали 316L производства Höganäs AB. Размер порошка составляет 50-150 мкм.

ПЛВ винта выполнялось в контролируемой защитной атмосфере аргона ( $Ar = 99,998\%$ ) с объемным подводом тепла к материалу 58 Дж/мм<sup>3</sup>. Изготовление гребного винта осуществлялось в последовательности, показанной на рисунке 2.

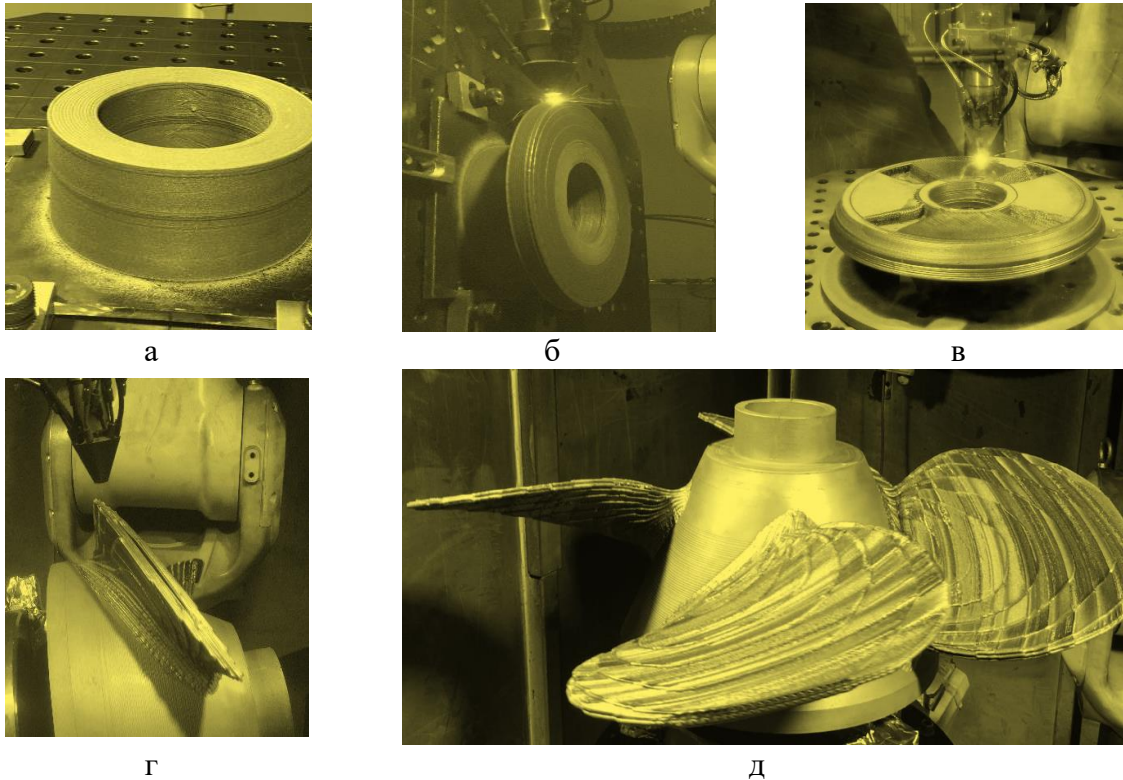


Рисунок 2. Последовательность изготовления гребного винта оптимизированной конструкции: а) центральный цилиндр; б) диск – основание ступицы; в) оптимизированная ступица; г) оптимизированные лопасти; д) изготовленный винт

*Выводы.* Гребной винт судна был перепроектирован с помощью топологической оптимизации. Пропеллер с оптимизированной структурой имеет прочностные характеристики, близкие к первоначальной цельной версии. В оптимизированном варианте максимальные значения напряжения, локализованные в очень маленькой области, увеличились с 29,3 МПа до 40,7 МПа, то есть увеличились на 39%.

Оптимизированный винт был изготовлен методом прямого лазерного выращивания. Вес оптимизированного винта на 20% меньше, чем у оригинального цельного. Разница между прогнозируемым и фактическим уменьшением массы связана с изменением потолка полости из-за технологических и конструктивных ограничений.

Исходя из свойств контрольного образца, расчетные механические свойства сборного винта не должны быть ниже, чем для литого и прокатного металла.

Работа проведена при государственной финансовой поддержке Министерством образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор проекта: RFMEFI57417X0175.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Родионов А.А. Математические методы проектирования оптимальных конструкций судового корпуса. Л.: Судостроение. 1990г. 248с.
2. Bendsoe, M.P., Sigmund O. Topology Optimization. Theory, Methods and Applications. Springer, 2003. 390с.
3. Агеев Р. В., Кондратов Д. В., Маслов Ю. В. Общероссийский научно-технический журнал, № 6, 2013. 35 - 39 с.
4. World's Largest Shipbuilder, Hyundai Heavy, to Focus On 3D Printing Ship Parts Via New Innovation Center. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://3dprint.com/82480/shipbuilder-3d-printing/>.

ВЛИЯНИЕ СВАРОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ПРИ СВАРКЕ  
ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

*Введение.* Основной проблемой при сварке высокопрочных сталей является образование холодных трещин. Главными факторами их возникновения являются: наличие закалочных структур, сварочные напряжения и водород. Источниками поступления водорода при сварке являются: воздух, содержащий пары воды, влага из покрытия электродов, ржавчина, находящаяся на поверхности металла изделия и электродов. В основном металле содержание водорода незначительное, в сравнении с тем количеством водорода, который поступает в сварной шов непосредственно при сварке. Повышенное содержание водорода негативно сказывается при сварке: увеличивается разбрызгивание, повышается вероятность появления холодных трещин, флокенов, раковин и других дефектов [1]. При кристаллизации сварочной ванны атомарный водород переходит в молекулярный и не успевает выйти из сварного соединения, оставаясь внутри шва в различных дефектах структуры. Распределение концентрации водорода как в сварном шве, так и в зоне термического влияния неоднородно. В связи с этим при прогнозировании поведения сварного соединения необходимо располагать знаниями о распределении концентрации водорода по всему сечению сварного соединения и в любой момент времени.

*Цель работы* – изучение влияния сварочных напряжений на кинетику диффузии водорода при сварке высокопрочной стали S690QL.

*Физическая и математическая модели диффузии водорода*

Физическая модель диффузии водорода при сварке имеет следующие допущения:

- водород находится в металле только в растворенном состоянии, микро- и макроловушки, а также химические соединения водорода отсутствуют;
- диффузия водорода осуществляется только в растворенном состоянии;
- в любой момент времени и точке тела известны температура, микроструктура и временные напряжения.

На диффузию водорода главным образом влияют тип кристаллической решетки и температура. Определяется следующим уравнением:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right),$$

где  $D_0$  – множитель,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $Q_D$  – энергия активации,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;  $R$  – газовая постоянная,  $\text{Дж}/(\text{моль К})$ ,  $T$  – температура,  $\text{К}$ .

Растворимость водорода в отличие от коэффициента диффузии дополнительно зависит от гидростатических напряжений:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-Q_s + \sigma_h \nu}{RT}\right),$$

где  $S_0$  – множитель,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ;  $Q_s$  – энергия растворения,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;  $R$  – газовая постоянная,  $\text{Дж}/(\text{моль К})$ ,  $\sigma_h$  – гидростатическое (среднее нормальное) напряжение,  $\text{Па}$ ;  $\nu$  – парциальный молярный объем водорода  $\text{м}^3/\text{моль}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ .

Для  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe энергия активации (растворения) и множитель различны. В диапазоне структурных превращений при нагреве и охлаждении текущий коэффициент диффузии и растворимость определяются согласно соответствующим долям фаз. Наличие закалочных структур не влияет на диффузию.



Математическая модель диффузии водорода при сварке имеет следующие допущения:

- концентрация водорода на поверхности тела равна нулю (согласно закону Сивертса).
- значение начальной концентрации водорода в шве  $C_{\text{МШ}}^0$  и в основном металле  $C_{\text{ОМ}}^0$  постоянны;
- диффузионная задача решается относительно потенциала массопереноса  $P$ ;
- диффузия водорода рассматривается только по толщине свариваемого металла, т.е. постановка задачи одномерная.

При принятых допущениях формулировка диффузионной задачи имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( SD \frac{\partial P}{\partial x} \right),$$

где концентрация  $C$ , растворимость  $S$  и потенциал  $P$  связаны между собой:

$$C = SP$$

Температурная задача решалась методом источников. Расчетная тепловая схема: быстро движущийся нормально распределенный источник в плоском слое [2].

Диффузионная задача решалась методом конечных разностей по явной схеме. Конечноразностное уравнение имеет вид:

$$P_{i,k} = P_{i,k-1} + \frac{\Delta t}{S_{i,k-1} \Delta x^2} \left[ (SD)_{i+1/2,k-1} (P_{i+1,k-1} - P_{i,k-1}) - (SD)_{i-1/2,k-1} (P_{i,k-1} - P_{i-1,k-1}) \right] - \frac{S_{i,k} - S_{i,k-1}}{S_{i,k-1}} P_{i,k-1}$$

$$(SD)_{i+1/2,k-1} = \frac{(SD)_{i+1,k-1} + (SD)_{i,k-1}}{2}; \quad (SD)_{i-1/2,k-1} = \frac{(SD)_{i-1,k-1} + (SD)_{i,k-1}}{2}$$

При расчете текущих напряжений предполагалось, что полные продольные деформации равны нулю в любой момент времени (жесткая заделка), а напряженное состояние одномерное. В интервале структурных превращений предел текучести равен нулю (сверхпластичность).

*Пример.* В качестве примера рассмотрим сварку пластин из стали S690QL ( $C < 0.2$ ,  $Si < 0.8$ ,  $Mn < 1.7$ ,  $Cr < 1.5$ ,  $Cu < 0.55$ ,  $Mo < 0.7$ ,  $Ni < 2$ ,  $V < 0.12$ ,  $Zr < 0.15$ ,  $P < 0.02$ ,  $S < 0.01$ : EN 10025-6), толщина пластины 8 мм. Начальная концентрация водорода в металле шва  $C_{\text{МШ}}^0 = 1 \text{ ppm}$ , в основном металле примем  $C_{\text{ОМ}}^0 = 0$ . Режим сварки  $q/v = 285 \text{ Дж/мм}$ , при этом глубина проплавления составляет 3 мм (рассматривается последний проход). Теплофизические свойства стали:  $a = 8 \text{ мм}^2/\text{с}$ ,  $\lambda = 0.04 \text{ Вт/(мм}\cdot\text{К)}$ ,  $c\rho = 0.005 \text{ Дж/(мм}^3\cdot\text{К)}$  [2]. Температура плавления  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Начальная температура  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Температурные зависимости коэффициента диффузии и растворимости водорода принимались согласно данным работы [3]:  $D_0^\alpha = 0.24 \text{ мм}^2/\text{с}$ ,  $Q_D^\alpha = 17866 \text{ Дж}$ ,  $D_0^\gamma = 0.16 \text{ мм}^2/\text{с}$ ,  $Q_D^\gamma = 42630 \text{ Дж}$ ,  $S_0^\alpha = 21.4 \text{ мм}^2/\text{с}$ ,  $Q_S^\alpha = 27215 \text{ Дж}$ ,  $S_0^\gamma = 7.1 \text{ мм}^2/\text{с}$ ,  $Q_D^\gamma = 4321 \text{ Дж}$ .

В работе рассматривается два варианта технологий: 1) используются сварочные материалы, имеющие схожий химический состав с основным металлом (однородное сварное соединение) и 2) применяются аустенитные сварочные материалы (разнородное сварное соединение).

На рисунке 1а приведен характерный термический цикл, гидростатические напряжения и концентрация водорода в зоне термического влияния, как наиболее опасной зоны, где наиболее вероятно образование холодных трещин. Время охлаждения металла в диапазоне температур от  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 1.2 с, что приводит к образованию закалочных структур. При температуре  $M_S = 427 \text{ }^\circ\text{C}$  (700 К), т.е. начинается распад аустенита по

бездиффузионному механизму. Доля  $\alpha$ -фаза увеличивается, что приводит к ускорению диффузионных процессов, несмотря на уменьшение температуры. В результате чего концентрация водорода в рассматриваемой зоне начинает резко увеличиваться и достигает максимального значения 0.42ppm в случае однородного сварного соединения (F + F) и 0.09 ppm разнородного (A + F). Таким образом, доля водорода, попавшего из металла шва в зону термического влияния составляет  $\sim 40\%$  для однородного сварного соединения и достигается через 30 мин после сварки, что приведет к провоцированию холодных трещин. Для разнородного соединения концентрация водорода относительно невелика. Весь водород оказывается в металле шва, т.к. коэффициент диффузии для  $\gamma$ -фазы существенно ниже, чем для  $\alpha$ -фазы. Разница в коэффициентах диффузии при комнатной температуре достигает  $\sim 1000$  раз.

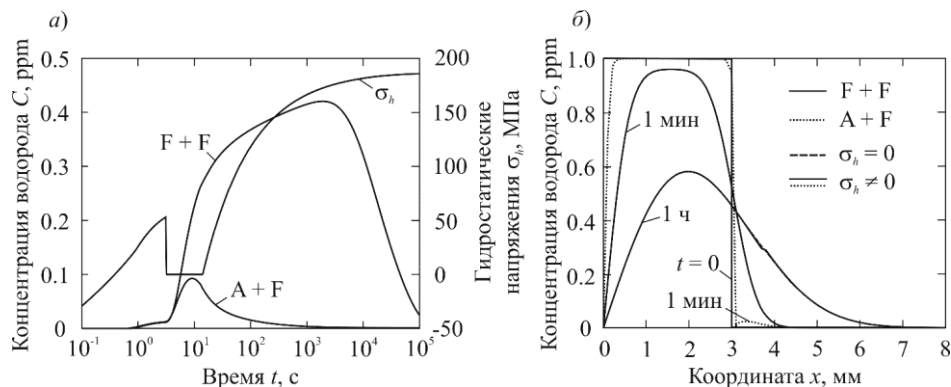


Рисунок 1. а – термический цикл, гидростатическое напряжение и концентрация водорода в зоне термического влияния для однородного (F + F) и разнородного (A + F) сварного соединения ( $x = 3.2$  мм); б – изменение концентрации водорода по толщине пластины в различные моменты времени

На рисунке 1б представлены результаты расчета концентрации водорода по толщине пластины без учета и с учетом сварочных напряжений. Влияние временных напряжений на перераспределение водорода незначительно.

#### Выводы

1. Максимальное содержание водорода в зоне термического влияния для однородного сварного соединения составляет 0.42, для разнородного 0.09.
2. Временные напряжения при сварке оказывают незначительное влияние на диффузию водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Lippold J. Welding metallurgy and weldability. – John Wiley and Sons, 2015, 400 p.
2. Кархин В.А. Тепловые процессы при сварке. – С.-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 571 с.
3. Lancaster J.F., Metallurgy of Welding. – Abington Publishing, 1999. – 464 p.

УДК 669.715.621.791.75

П.И. Зайцев

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОДВОДНОЙ СВАРКЕ ПЛАСТИН ИЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

*Введение.* В процессе сварки в металле происходит множество различных процессов. От того насколько полно они изучены, и насколько точно мы можем ими управлять зависит

итоговое качество сварного соединения. Имеется немалое количество освоенных и хорошо описанных процессов при сварке, где одним из них является процесс распространения теплоты от сварочного источника в металле. Моделирование тепловых процессов при сварке даёт нам возможность достаточно быстро, с помощью современной вычислительной техники спрогнозировать различные характеристики сварного шва (максимально достигнутая температура в интересующей области, скорости нагрева и охлаждения, глубину и ширину расплавленной зоны, размер ЗТВ и т.п.) применяя аналитические методы, в то время как получение необходимых сведений экспериментальным путём, требует трудоёмких специальных экспериментов. Меняя условия и режимы сварки, или, например, назначив дополнительное термическое воздействие до (после) сварки можно спрогнозировать, как изменятся температурные поля, и, как следствие, какие структурные изменения произойдут в определённых точках пластины и приведёт ли это к появлению закалочных структур, временных и остаточных напряжений, превышению допустимого количества остаточного водорода, что может стать основной причиной появления холодных трещин. Обычно холодные трещины образуются в металле с недостаточно высокой деформационной способностью, особенно границ зёрен, вызываемой закалкой и пластической деформацией при неравномерном охлаждении свариваемого изделия [1, с. 344].

*Целью работы* является разработка модели распространения тепла от сварочной дуги в свариваемых пластинах из высокопрочной стали в водной среде.

*Постановка задачи.* Модель источника – подвижный нормально распределённый ограниченный круговой источник теплоты с учётом поверхностной теплоотдачи. Многочисленные эксперименты свидетельствуют, что радиальное распределение плотности теплового потока дуги по плоскости поверхности тела, расположенной перпендикулярно оси дуги, удовлетворительно описывается кривой Гаусса (законом нормального распределения) [2, с. 37]. Теплота распространяется только по закону теплопроводности Фурье. Краевая задача линейна (в уравнении теплопроводности и граничных условиях  $c_p, \lambda, a, q_2, \alpha_1, \alpha_2$  не зависят от температуры, а плотность мощности  $q_2(T)$  – линейная функция температуры  $T$ ). Структурные и фазовые превращения происходят без выделения или поглощения теплоты. Свариваемый металл является однородным с неизменным химическим составом в любой рассматриваемой точке. Граничащей средой к любой точке поверхности металла является жидкая вода. При принятых допущениях формулировки задачи теплопроводности имеют следующий вид:

Уравнение теплопроводности в подвижной системе, связанной со сварочной ванной:

$$a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + v \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

Начальная температура  $T_0$  и температура среды  $T_\infty$  постоянны и равны друг другу:

$$T_0 = T_\infty \quad (2)$$

Граничные условия. Вдали от источника температура не изменяется (граничные условия I рода):

$$T(\pm\infty, y, z, t) = T(x, \pm\infty, z, t) = T(x, y, \pm\infty, t) = T_0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(x, y, 0) = \alpha_1(T - T_0) \text{ – теплообмен на верхней границе } z = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(x, y, h) = -\alpha_2(T - T_0) \text{ – теплообмен на нижней границе } z = h \quad (5)$$

*Решение задачи.* Температурная задача решалась аналитическим методом расчёта тепловых процессов при сварке, а именно – метод источников. Данный метод является

предпочтительным в силу своей наглядности, простоты учёта особенностей сварочных источников теплоты; вместе с тем он обладает математической строгостью.

Температурное поле от подвижного нормально распределённого ограниченного кругового источника теплоты с учётом поверхностной теплоотдачи на плоском слое описывается следующим выражением:

$$T(x, y, z, \infty) - T_0 = \frac{q_2}{4\pi^2 \lambda h} \int_0^{r_0} \exp(-Cr'^2) r' dr' \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n B_n(\xi) B_n(z) \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} \exp(-Cr'^2) \times \\ \times \exp\left(-\frac{v(x-r' \cos \varphi - \xi)}{2a}\right) \cdot K_0 \left( \frac{v \sqrt{[(x-r' \cos \varphi - \xi)^2 + (y-r' \sin \varphi - \eta)^2]}}{2a} \right) \cdot \sqrt{1 + \left(\mu_n \frac{2a}{vh}\right)^2} r' dr' d\varphi, \quad (4)$$

где  $q_2$  – вводимая источником теплота, Вт;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м К);  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – координаты точки, м;  $a$  – коэффициент температуропроводности м<sup>2</sup>/с;  $h$  – толщина плоского слоя, м;  $r_0$  – заданный радиус источника, м;  $C$  – коэффициент сосредоточенности теплового потока дуги, м<sup>-2</sup>;  $v$  – скорость источника м/с;  $K_0$  – модифицированная функция Бесселя второго рода 0-го порядка  $\xi$ ,  $\eta$  – координаты источника, если центр этого источника находится не в начале системы координат;  $\mu$  – положительные корни уравнения:

$$\operatorname{ctg}(\mu) = \frac{\mu^2 - Bi_1 Bi_2}{\mu(Bi_1 + Bi_2)} \quad (5)$$

где  $Bi_1$  и  $Bi_2$  – критерии Био:

$$Bi_1 = \frac{\alpha_1 h}{\lambda}; \quad Bi_2 = \frac{\alpha_2 h}{\lambda}, \quad (6)$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – коэффициенты поверхностной теплоотдачи.

*Пример.* Рассмотрим механизированную сварку под водой плавящимся электродом пластин толщиной 10 мм из стали Q235. Режим сварки: среднее значение тока 185 А, среднее значение напряжения 27.5 В, КПД теплопереноса дуги 0,55, скорость сварки  $v = 250$  мм мин<sup>-1</sup>, температура среды  $T_0 = 300$  К,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 2080$  Вт мм<sup>-2</sup> К<sup>-1</sup>. Свойства стали:  $a = 13,5$  мм<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>,  $c\rho = 0,0041$  Дж мм<sup>-3</sup> К<sup>-1</sup>,  $T_s = 1773$  К,  $C = 0,1$ . Отношение эффективной мощности  $q_2$  к полной мощности 5087,5 Вт определяет тепловую эффективность источника (эффективный кпд процесса нагрева),  $\eta_h = 2798/5087,5 = 0.55$ .

Исследуемый экспериментальный шлиф [3], сваренных под водой пластин, сравнивается с результатами выдвигаемой к проверке модели, описывающей распределение максимальных температур в этих пластинах при данных условиях сварочного процесса. Для исследования температурных полей на металл была наложена модельная сетка с шагом между узлами 0,1 мм. В результате решения температурной задачи в каждом узле, было получено распределение максимальных температур секущей плоскости  $YZ$  сварного соединения, с наложенным на него экспериментальным снимком шлифа [3] на рисунке 1а (штриховой линией на рисунке шлифа обозначена граница плавления металла). Рисунок 1б показывает, что моделируемые скорости нагрева и охлаждения в точке с координатой  $y = 7.6$  мм,  $z = 0$  мм хорошо согласуются с экспериментальными данными [3].

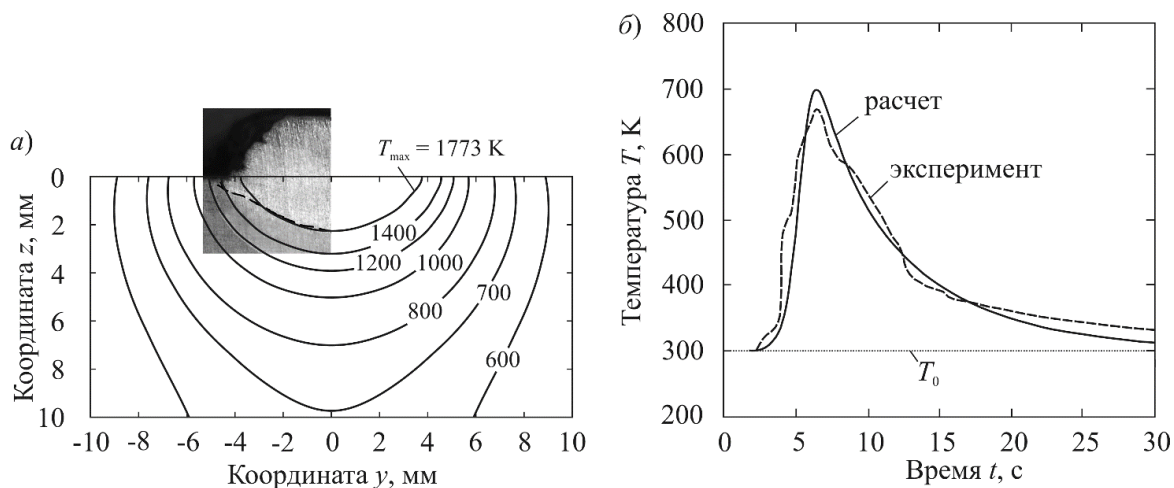


Рисунок 1. *a* – распределение максимальных температур в плоскости  $YZ$ ; *б* – термические циклы в точке  $y = 7.6$  мм,  $z = 0$  при однопроводной сварке пластин из стали Q285 толщиной 10 мм

*Выводы.* Разработанная модель распространения тепла от сварочной дуги в пластинах с учётом поверхностной теплоотдачи удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными и поэтому может быть применена и к пластинам из высокопрочной стали; изменяются лишь исходные данные модели (теплофизические свойства металла). Наибольшие отклонения изолинии плавления между расчётом и экспериментом наблюдаются по ширине шва на границе раздела двух фаз. Это связано с тем, что в реальных условиях в зоне горения дуги образуется газовый пузырь, который резко снижает коэффициент поверхностной теплоотдачи данной области. Данная модель не учитывает образования газового пузыря, соответственно, коэффициент поверхностной теплоотдачи не меняется на всей поверхности раздела фаз (металл – вода).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Петров Г.Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов (с основами физической химии). Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. М., «Высш. школа», 1977. – 392 с.
2. Кархин В.А. Тепловые процессы при сварке / В.А. Кархин. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 572 с.
3. Zhao B., Chen J., Jia C., Wu C. Numerical analysis of molten pool behavior during underwater wet FCAW process // Journal of Manufacturing Processes. – 2018. – № 32. P. 538–552.

УДК 621.762.04

С.Д. Игошин, Д.В. Масайло

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ АДДИТИВНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

*Введение.* На сегодняшний день аддитивные технологии широко применяются в аэрокосмической и машиностроительной отраслях для изготовления мелкосерийных изделий сложной конфигурации из полимеров и металлических сплавов. Под сложной конфигурацией подразумевается такая геометрия изделия, получить которую трудно или невозможно другими классическими методами обработки материала: литьем, ковкой, фрезерной обработкой и другими.

Одно из перспективных направлений развития аддитивных технологий – синтез функционально-градиентных материалов [1]. В процессе аддитивного выращивания возможно контролировать множество параметров осаждения материала за счёт чего осуществляется контроль над структурой, химическим составом и плотность выращенного объёма материала [2-4]. Размер структурных составляющих определяется плотностью энергии, затраченной на осаждение материала, ширины ванны расплава, условий охлаждения. Каждый из этих параметров можно контролировать, в той или иной степени [4]. Химический градиент создаётся за счёт применения различных порошковых материалов в процессе построения единого массива материала. Градиент по плотности обеспечивается степенью заполнения материалом. Выращивая образец, можно добиться плотности материала или наоборот создать пористый (сетчатый) материал.

Такой контроль за параметрами изделия имеет следующие положительные качества:

- Рациональный расход дорогостоящий порошковый материал и эффективное применение свойств материала в локальных областях;
- Снижение массы изделия за счёт топологической оптимизации и применения сетчатых структур.

В работе продемонстрированы возможности получения градиентного материала методами газопорошкового прямого лазерного выращивания (ГПЛВ) и селективного лазерного плавления (СЛП). Особенность технологии ГПЛВ заключается в подаче порошкового материала непосредственно в зону наплавления. По технологии СЛП сначала наносится слой порошка, который затем сплавляется согласно сечению САД-модели. Преимущества ГПЛВ: скорость осаждения, простота замены порошкового материала, размер рабочей зоны. Преимущества СЛП: точность геометрии, возможность создавать навесные элементы и внутренние полости, малый размер структуры.

*Цель работы.* Изучение возможно получения функционально-градиентных материалов методами ГПЛВ и СЛП.

*Оборудование и материалы.* Лабораторная установка ГПЛВ на базе 5-и осевого робота. Коммерческая установка СЛП «SLM 280 HL». Порошковые сплавы Inconel 625, AISI 316L, H13 и другие с гранулометрическим составом 50-120 мкм для установки ГПЛВ и 20-60 мкм для СЛП.

*Экспериментальная часть и обсуждение.* Выращенный объем материала с градиентной структурой, полученный методом СЛП представлен на рисунке 1. Образец был изготовлен с использованием двух лазеров с разным диаметром пятна: светлая область – 83 мкм, темная – 800 мкм (рисунок 1 а). Формирование градиентной структуры происходит за счет различных скоростей охлаждения в каждой зоне (рисунок 1 б).



Рисунок 1. Образец с градиентной структурой, полученный методом СЛП. Материал Inconel 625, где а – внешний вид образца, б – микроструктура полученная на оптическом микроскопе, где сверху – пятно 800 мкм, снизу – 83 мкм

Наблюдается значительная разница в размере структурных составляющих и четкая линия раздела между двумя режимами. Твердости структурных составляющих соответствуют 330 HV для пятна 83 мкм и 285 HV для пятна 800 мкм.

Образец с градиентным химическим составом, полученный методом СЛП представлен на рисунке 2. Первая половина образца изготовлена из титанового порошка марки ВТ1-0, вторая половина изготовлена из титанового сплава ВТ6.



Рисунок 2. Образец с градиентным химическим составом, полученный методом СЛП, где а – образец, б – микроструктура на оптическом микроскопе, в которой ВТ1-0 (сверху) и ВТ6 (снизу)

После химического травления видна четкая граница разделения двух сплавов, что говорит о низкой степени диффузии элементов. В тоже время, размер и направленность структурных составляющих для двух сплавов приблизительно одинаковы.

Образец с градиентной плотностью, полученный методом СЛП представлен на рисунке 3. Градиентная плотность была достигнута за счёт использования сетчатых структур.



Рисунок 3. Образец с градиентной плотностью из сплава ВТ6, полученный методом СЛП, где а – образец, б – микроструктура сетки на оптическом микроскопе

В сетке заметны наличие пор и видно, как зерна имеют ориентацию вдоль перемычек ячеек сетки по направлению теплоотвода.

Внешний вид образцов и структура образцов с градиентным химическим составом и градиентной структурой, полученных методом ГПЛВ, представлены на рисунке 4.

Данные образцы выращены с резкими градиентными переходами от одного параметра к другому имеют четкую границу раздела. Особенностью технологии ГПЛВ является возможность получения плавного перехода между различными материалами, изменяя количество подающегося порошкового материала или наращивая ширину лазерного пятна. Полученные результаты будут представлены в следующих работах.



Рисунок 4. Образец с градиентными свойствами, полученный методом ГПЛВ, где а – пример внешнего вида образцов, б – микроструктура, в которой Inconel 625 (сверху) и AISI 316L (снизу), в – микроструктура наплавки Inconel 625 широким диаметром лазерного пятна (сверху) и малым диаметром лазерного пятна (снизу)

Образец с градиентной плотностью, полученный методом ГПЛВ представлен на рисунке 5. Градиентная плотность была достигнута за счёт зигзагообразного заполнения середины образца.



Рисунок 5. Образец с градиентной плотностью, полученный методом ГПЛВ. Материал Inconel 625

Заполнение зигзагом имеет качественный контакт с боковыми стенками каркаса образца, что говорит о эффективности использования такого метода для заполнения объёма.

*Выводы.* В работе показаны примеры получения градиентных свойств методами аддитивных технологий: газопорошкового прямого лазерного выращивания и селективного лазерного плавления. За счёт изменения параметров работы установки и рабочего порошка можно точно контролировать свойства материала и получать требуемые функциональные качества материала в локальных областях изделия.

*Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0245.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. P.R. Halani, Y.C. Shin, In situ synthesis and characterization of shape memory alloy nitinol by laser direct deposition, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43 (2012) 650–657. doi:10.1007/s11661-011-0890-x.
2. V.S. Sufiiarov, A.A. Popovich, E. V. Borisov, I.A. Polozov, Selective laser melting of titanium alloy and manufacturing of gas-turbine engine part blanks, *Tsvetnye Met.* (2015) 76–80. doi:10.17580/tsm.2015.08.11.
3. A.A. Popovich, V.S. Sufiiarov, E. V. Borisov, I.A. Polozov, D. V. Masaylo, A. V. Grigoriev, Anisotropy of mechanical properties of products manufactured using selective laser melting of powdered materials, *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 58 (2017) 389–395. doi:10.3103/S1067821217040149.
4. D.V. Masaylo, A.V. Orlov, S.D. Igoshin, Effect of Heat Treatment on the Structure and Phase Composition of a High-Temperature Nickel Alloy Obtained by Laser Cladding, *Met. Sci. Heat Treat.* 60 (2019) 728–733. doi:10.1007/s11041-019-00347-9.



## КОНТАКТНАЯ ТОЧЕЧНАЯ СВАРКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Термически не упрочняемые сплавы системы алюминий – магний (от АМг1 до АМг6) со средней прочностью и хорошей свариваемостью достаточно широко применяются в народном хозяйстве. В России в качестве свариваемого конструкционного материала для разнообразных конструкций наиболее распространен сплав АМг5, а для летательных аппаратов АМг6. Однако создание новой техники предъявляет и новые требования к сплавам, главными из которых являются повышение прочности во всем диапазоне рабочих температур. Для специальных конструкций требуются сплавы с повышенными механическими характеристиками при криогенных температурах. Высокие технические характеристики изделий в основном достигаются за счет снижения общей массы конструкции, следовательно, важной проблемой является не только повышение прочностных свойств, но также и снижение плотности сплавов.

*Цели исследования* – проанализировать литературные источники и изучить состав и свойства перспективных алюминиевых сплавов, в том числе высокопрочных, и выявить особенности их контактной точечной сварки (КТС).

Д.П. Юдаев в 2014 г. провел эксперименты по получению сварных соединений листов из сплавов 1151 системы Al – Cu – Mg и 1545K системы Al – Mg – Sc методом КТС на трехфазной машине постоянного тока МТВ 8002ВП электродами марки Мц5Б. В сравнении со сплавом АМг6, 1545K имеет более широкий диапазон рабочих температур и обладает лучшими механическими характеристиками [1].

По сравнению с листами из сплавов АМг6 и Д16, листы из сплавов 1151 и 1545K отличаются более высокими значениями предела прочности и предела текучести [2], следовательно, для получения качественных сварных соединений необходимо увеличение сварочного и ковочного усилий. Остальные параметры режима были найдены опытным путем, и представлены в таблице 1 [1].

Таблица 1. Экспериментальные режимы контактной точечной сварки листов из сплавов 1151 и 1545K, [1]

Сплав	Толщина листа, мм	Состояние поставки	Сварочное усилие, кН	Ковочное усилие, кН	Сварочный ток, кА
1151	3	Закалка и естественное старение	7	35	70
1545K	4	Нагартованное	20	35	100
	4,5	Отожженное	6	15	112

Процесс точечной сварки прошел стабильно, в соответствии с ГОСТ 15878-79, без образования внутренних выплесков. Отпечатки точек получились рельефные, правильной формы и с четкими границами. Разрушение образцов при испытании на отрыв происходило с образованием вырыва – круглого отверстия на одной из пластин. Вырывы при разрушении, отсутствие выплесков и непроваров говорит о высокой стабильности и высоком качестве сварных соединений [1].

Также опытным путем было выявлено, что при уменьшении длительности импульса сварочного тока происходит уменьшение диаметра отпечатка и диаметра литого ядра

сварной точки. Этот факт объясняется тем, что при уменьшении энергозатрат в зону сварки диаметр ванны с расплавом уменьшается.

Геометрические параметры точечных соединений сплавов 1151 и 1545К в сравнении с АМг6 в соответствии с требованиями отраслевого стандарта [3] приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры точечных соединений листов из сплавов 1151 и 1545К в сравнении с получаемыми при сварке листов сплава АМг6, [1]

Сплав	Состояние материала	Толщина листа, мм	Мин. Диаметр отпечатка, мм	Мин. Диаметр литого ядра, мм	Величина проплавления, %
АМг6	Отожженное	3	12	7	50 – 60
		4	15	8	
		4,5	16	8,5	
1151	Закалка и естественное старение	3	16	12	50 – 60
1545К	Нагартованное	4	19	14	50 – 60
	Отожженное	4,5	21	13	

Из таблицы 2 следует, что по своим размерам сварные точечные соединения сплавов 1545К и 1151 близки по своим значениям к сплаву АМг6 и удовлетворяют требованиям отраслевых стандартов [3, 4].

При проведении металлографического исследования структуры сварных точек (рисунок 1) было выявлено, что она плотная, без трещин, пористостей и несплошностей, что свидетельствует о хорошей свариваемости листов из сплавов 1151 и 1545К контактной точечной сваркой.

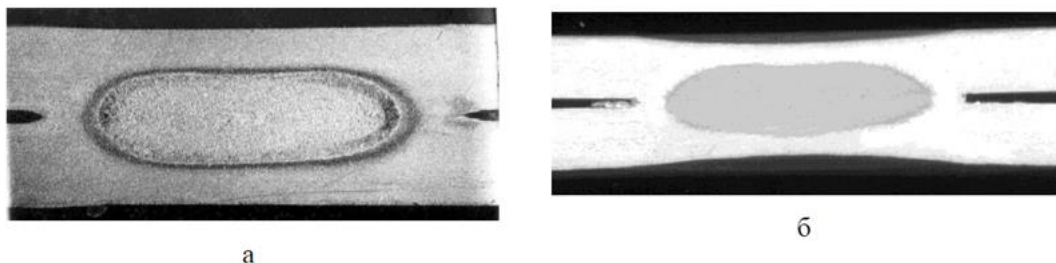


Рисунок 1. Макроструктура сварной точки.

а – сплав 1151 толщиной 3 мм в состоянии закалки с посл. естественным старением, б – сплав 1545К толщиной 4,5 мм в отожженном состоянии

Таким образом, установлены режимы КТС таких перспективных марок сплавов, как 1151 системы Al – Cu – Mg и 1545К системы Al – Mg – Sc, отличающиеся от режимов сварки предыдущих поколений сплавов более высокими токами (более 100 кА), приложением более высоких сварочного (до 20 кН) и ковочного (до 35 кН) усилия и меньшим временем сварки.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Юдаев Д.П. Влияние технологических и эксплуатационных воздействий на структуру и свойства алюминиевых сплавов 1151 и 1545К и возможность изготовления из них конструкций перспективных ракет – носителей: дис. канд. техн. наук: 05.16.09 / Д.П. Юдаев. – Самара, 2014. – 143 с.
2. Алюминиевые сплавы. Справочник. / Под общей редакцией акад. И.Н. Фридляндера. – Киев: КОМИНТЕХ, 2005. – 365 с.

3. ОСТ 92-1114-80 Соединения сварные. Общие технические требования [Текст]. – Введ. 1981-01-07. – М.: Издательство стандартов, 1988 – 98 с.
4. ОСТ 92-1144-83 Сварка точечная и шовная контактная. Соединения сварные. Конструктивные элементы и основные размеры. – Введ. 1984-01-07. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 14 с.

УДК 621.791.92

М.И. Санников  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА РЕЖИМОВ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

*Введение.* Прямое лазерное выращивание (ПЛВ) — это технология аддитивного производства, которая может быть использована для ремонта и восстановления дорогостоящих поврежденных деталей, нанесения функциональных покрытий и изготовления 3D-изделий сложной формы [1]. ПЛВ включает в себя непрерывную подачу металлического материала в виде проволоки или порошка и доставку локализованного источника энергии высокой плотности для того, чтобы подогреть подложку и расплавить доставляемый в зону наплавки материал. С такой задачей хорошо справляется лазерный луч [2].

На данный момент метод ПЛВ является одной из самых распространенных технологий прямого осаждения материала из-за своей относительной простоты реализации и высоких показателей производительности, а также возможности получения изделий с высокими прочностными характеристиками [3].

Процесс ПЛВ представляет из себя послойную наплавку изделия из порошкового материала на металлическую подложку.

В ходе процесса ПЛВ металлический порошок из питателя (устройство, подающее порошок) через магистраль посредством газового переноса поступает в сопло, в котором происходит фокусировка газопорошковой (ГП) струи. После чего ГП струя направляется в зону наплавки, где металлический порошок нагревается и оплавляется с помощью сфокусированного лазерного излучения, в процессе чего осаждается на подложку.

Габариты наплавленного валика меняются в зависимости от выбранных параметров. Например, ширина валика зависит от следующих факторов: скорость процесса, мощность лазерного излучения и диаметр лазерного пучка, эти параметры ограничиваются возможностями используемого оборудования. На высоту валика влияет: количество порошка, поставляемое в зону наплавки, которое зависит от технического задания, то есть от требуемой толщины стенки и материала.

Подложка в разное время процесса может подниматься и опускаться на различную высоту. Для того чтобы установить устойчивый процесс выращивания, требуется подобрать определенное расстояние от среза сопла и правильно рассчитать расход питателя.

Максимальное количество порошка, попадающего в ванну расплава, будет приходиться на точку фокуса ГП струи и будет распределено по закону, близкому к нормальному. Здесь важно понимать, что, если фокус ГП отдалится от поверхности выращивания, то порошка, попадающего в ванну расплава, станет меньше, и с каждым новым слоем разрыв между соплом и поверхностью выращивания будет увеличиваться.

Для стабилизации процесса выращивания точку фокуса ГП струи помещают ниже поверхности выращивания, а порошка используют больше, чем нужно. Это позволяет высоте валика саморегулироваться в процессе выращивания, если подложка опустится, и высота валика будет ниже стандартной, то на следующем слое, порошка, попадающего в ванну расплава, будет больше, соответственно, валик будет выше, и наоборот.

Отсюда возникает проблема: расчет требуемого количества порошка, и его фокусировка в зону наплавки, что особенно актуально для изделий с толщинами стенки порядка нескольких миллиметров.

*Методика расчета.* Одним из основных инструментов для осаждения материала в ПЛВ является сопло, которое может быть коаксиально-щелевым, струйным или боковым. Каждое из видов сопел обеспечивает разную производительность, вариант наплавки и коэффициент захвата.

Коэффициент захвата порошка (КЗП) является основной характеристикой каждого сопла, он показывает, насколько хорошо сопло может сфокусировать ГП струю. Повышение коэффициента захвата, увеличивает количество материала, используемого при наплавке, и уменьшает количество материала, просыпанного мимо ванны расплава, т.е. снижается расход строительного материала. Это позволяет снизить расходы на порошок и себестоимость изготовления изделия.

Требования к соплу: подача порошка, обеспечение устойчивости процесса, защита оптики, надежность (охлаждение), осесимметричность струи.

Коэффициент используемого материала (КИМ) является основной характеристикой процесса ПЛВ. Он показывает процентное соотношение массы изделия к массе порошка, потраченного на процесс ПЛВ, и рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{КИМ} = \frac{\text{Вес изделия}}{\text{Вес потраченного порошка}} \leq 100\% \quad (1)$$

Увеличение значения КИМ, увеличивает экономичность процесса ПЛВ.

Для увеличения КИМ необходимо уменьшить массу потраченного порошка, для этого нужно проанализировать из каких составляющих состоит масса потраченного порошка ( $M_p$ ).  $M_p$  рассчитывается по следующей формуле:

$$M_p = M_i + M_{\text{laserOn}} + M_{\text{laserOff}} + M_{\text{stop}} \quad , \quad (2)$$

где  $M_i$  - порошок, который входит в изделие;  $M_{\text{laserOn}}$  - порошок, который просыпался мимо изделия во время включенного лазера в ходе наплавки;  $M_{\text{laserOff}}$  - порошок, который просыпался мимо изделия во время выключенного лазера;  $M_{\text{stop}}$  - порошок, который просыпался во время незапланированных остановок.

$M_{\text{laserOn}}$  имеет наибольшее влияние на потери порошка при ПЛВ, так как правильно подобранные параметры ПЛВ, снижают  $M_{\text{laserOff}}$  и  $M_{\text{stop}}$  до нуля.  $M_{\text{laserOn}}$  характеризуется коэффициентом эффективности процесса (КЭП), который рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{КЭП} = \frac{M_i}{M_i + M_{\text{laserOn}}} = \frac{\text{КЗП}}{\text{КЗУ}} \quad (3)$$

Коэффициент запаса устойчивости (КЗУ) используется для поддержания устойчивости процесса ПЛВ при изменении высоты наплавляемого слоя при подъеме подложки.

Из формулы (3) можно понять, что для увеличения КЭП можно увеличивать КЗП или уменьшать и контролировать КЗУ.

Для повышения КЗП можно увеличить диаметра ванны расплава (толщины стенки) или улучшить параметры сопла (КЗП).

Самым простым способом увеличения КЗП является увеличение толщины стенки изделия (если это возможно по техническому заданию), для этого требуются знать, как правильно рассчитать расход питателя.

Для того, чтобы узнать количество материала, которое требуется для процесса выращивания с данными параметрами, необходимо использовать следующую формулу:

$$d_{\text{валика}} * \Delta z * U * \rho = P \quad , \quad (4)$$

где  $d$  – ширина ванны расплава, мм;  $U$  – скорость перемещения инструмента, мм/мин;  $\Delta z$  – высота наплавляемого валика, мм;  $\rho$  – плотность наплавляемого материала, г/мм<sup>3</sup>;  $P$  – производительность процесса, г/мин.

Расход питателя для поддержания стабильного процесса, рассчитывается по формуле:

$$Q_m = \frac{P \cdot K_{ЗУ}}{K_{ЗПд}}, \quad (5)$$

где  $Q_m$  – расход питателя, г/мин;  $K_{ЗПд}$  –  $K_{ЗП}$  для ванны расплава данного диаметра.

Регулировка  $K_{ЗП}$  при помощи изменения конструкций и конфигурации сопла является наиболее сложным решением изменения  $K_{ЭП}$ . Для этого необходимо следующее: точная и быстрая методика замера  $K_{ЗП}$  (так как со временем различные материалы-вставки деградируют, что сильно снижает показатель  $K_{ЗП}$ ); возможность опробовать различные конструкции и конфигурации сопел (данное решение в большей мере упирается в материальную часть).

$K_{ЗУ}$ , требуемое для процесса, можно выявить только экспериментальным путем.

Соответственно, фокусировка  $\Gamma\Pi$  струй является важнейшей задачей, поскольку это определяет эффективность сопла.

*Экспериментальная часть.* Для исследования  $K_{ЗП}$  сопла собирался исследовательский стенд, состоящий из приёмной коробки, имеющей пластину с отверстиями разных диаметров, приёмной банки, в которую собирался порошок, промышленный робот с установленным инструментом в виде шестиструйного сопла.

В таблице 1 отображены результаты измерений коэффициента захвата порошка при разной  $Z$  от среза сопла до поверхности пластины.  $K_{ЗП}$  – Коэффициент захвата порошка рассчитывается по формуле:

$$\frac{\text{deltM}}{m_3} = K_{ЗП} \quad (6)$$

Таблица 1. Определение точки максимума  $K_{ЗП}$

$z$	0	1	2	3	-1
$m_3$	140.5	140.5	140.5	140.5	141.4
$m_1$	230.5	241.7	247.6	245.5	203.7
$\text{deltM}$	112.0	123.2	129.1	127.0	85.2
$K_{ЗП}, \%$	79.7	87.7	91.9	90.4	60.3

где  $m_3$  – расход порошка за 3 минуты, рассчитанный через массовый расход порошка;  $m_1$  – масса приемной банки с порошком через 3 минуты после начала опыта;  $\text{deltM}$  – масса порошка, попавшего в приемную банку за 3 минуты;

*Выводы.* Использование данной методики расчета режимов процесса ПЛВ позволяет оптимизировать КИМ и улучшить общую экономичность процесса в среднем на 20-30%.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сомонов В.В., Туричин Г.А., Земляков Е.В., Бабкин К.Д., Климова-Корсмик О.Г. Прямое лазерное выращивание изделий из порошковых материалов: принцип, оборудование и материалы // Буки-Веди, 2016. — С. 34-38.
2. Г. Туричин, О. Климова, Е. Земляков, К. Бабкин, В. Сомонов, Ф. Шамрай, А. Травянов, П. Петровский, Технологические основы высокоскоростного прямого лазерного выращивания изделий // Фотоника. 2015. №4. с.68–83.
3. Г.А. Туричин, Е.В. Земляков, О.Г. Климова, К.Д. Бабкин, Ф.А. Шамрай, Д.Ю. Колодяжный, прямое лазерное выращивание — перспективная аддитивная технология для авиадвигателестроения // Сварка и Диагностика. 2015. № 3. с. 54–57.

КОНТАКТНАЯ ТОЧЕЧНАЯ СВАРКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ КУЗОВОВ  
АВТОМОБИЛЕЙ

В работе рассмотрено устройство кузова современного автомобиля и свойства преимущественно TRIP-сталей, применяемых при производстве деталей кузова автомобиля и особенности их контактной точечной сварки.

*Целью работы* является анализ литературных данных по устройству кузова автомобиля и применению высокопрочных сталей в элементах кузова автомобилей, выявление их преимуществ и недостатков.

На сегодняшний день несколько крупнейших металлургических компаний ведут разработку современных высокопрочных сталей, применяемых при производстве деталей кузова автомобиля. Причиной этого является повышение требований безопасности пассажиров и водителей. Кроме высокой прочности, данные стали должны обладать хорошими штампуемостью и свариваемостью. Иначе их будет сложно применять в процессе производства автомобиля, где широко применяются холодная и горячая штамповка листовых деталей, а также контактная точечная сварка.

ISI (International Iron and Steel Institute – Международный Институт Железа и Стали) разработал несколько программ для создания сверхлегких автомобилей, обеспечивающих безопасность для пассажиров и окружающей среды. Эти программы направлены на получение легкого кузова, обладающего высокими прочностными свойствами, благодаря которым увеличивается безопасность пассажиров, а также получение более легких дверей, капотов, а также деталей подвески.

В результате этих программ были разработаны несколько типов высокопрочных сталей, обладающих хорошей штампуемостью для их применения в автомобильной промышленности. Это достигается благодаря их микроструктуре. Она представляет собой смесь мартенсита, бейнита и аустенита.

Применение высокопрочных сталей в автомобильной промышленности на данный момент затруднено из-за ряда их недостатков, устранение которых до сих пор не реализовано. TRIP – стали (Transformation Induced Plasticity — стали, пластичность которых вызвана превращением) имеет такую микроструктуру, что детали, изготовленные из данных сталей, сложно ремонтировать. У TWIP-сталей (Twinning Induced Plasticity – пластичность, вызванная двойникованием) недостатком является низкая коррозионная стойкость, влекущее за собой понижение износостойкости. К тому же на данный момент такие стали весьма дорогие, поэтому их применяют для отдельных элементов кузова.

TRIP – стали — это стали, обладающие высокой прочностью (1500-1700 МПа) и пластичностью (30-60%). Высокая пластичность является следствием разных температур начала мартенситного превращения и начала образования мартенсита деформации [1]. Характеристика TRIP - сталей приведена в таблице 1.

Данные стали из-за высокого содержания легирующих веществ склонны к закалке. В работе [3] на примере КТС оцинкованной стали HCT690T+Z приведены данные о том, как использование дополнительного импульса подогрева (рисунок 1) с оптимизированными параметрами (ток и время дополнительного подогрева, а также время паузы между основным и дополнительным сварочными импульсами) устраняет данный дефект, а также повышает пластичность сварного соединения. Повышение пластичности будет достигнуто благодаря частичному распаду мартенсита уже на стадии нагрева. При этом полученные температуры

при нагреве дополнительным импульсом тока не должны превышать температуру начала фазового перехода в аустенит. Это необходимо для исключения повторной закалки при охлаждении, так как скорость охлаждения по-прежнему держится выше критической.

Таблица 1. Характеристика TRIP-сталей [2]

Особенности микроструктуры	Штампуемость	Типичные легирующие элементы	Свариваемость
Не менее 5% остаточного аустенита, бейнит и мартенсит.	Отличная.	Углерод и кремний.	Необходим контроль параметров для получения требуемого сварного соединения.

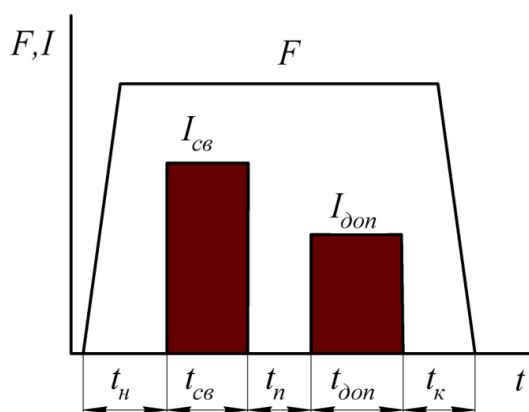


Рисунок 1. Циклограмма процесса контактной точечной сварки с дополнительным импульсом

Размеры полученного литого ядра должны соответствовать ГОСТ 15878-79. Также необходимо минимизировать выгорание цинка с поверхности, так как из-за этого ухудшится коррозионная стойкость стали, что также необходимо для деталей кузова автомобиля.

Данная сталь используется в элементах кузова, которые в момент ДТП не должны сминаться и способствуют пассивной безопасности находящихся в автомобиле пассажиров. Поэтому важно повысить пластичность данных деталей, при этом прочностные свойства оставив на прежнем уровне. Химический состав и механические свойства оцинкованной стали НСТ690Т+Z с приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Химический состав стали НСТ690Т+Z

С	Mn	Al	Si	Cr	Ni	P	Mo	S
0,21	1,7	1,02	0,34	0,025	0,02	0,01	0,005	0,001

Таблица 3. Механические свойства стали НСТ690Т+Z

Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
450-550	690-705	23-24

Автор выбрал следующие параметры основного импульса: время предварительного сжатия деталей  $t_n$  и проковки  $t_k$  составило 0,5 с, ковочное усилие 7 кН, сила тока 9,0 кА, а

время его протекания 0,2. Исходя из приведенных испытаний, были приняты следующие параметры дополнительного импульса при КТС:  $t_{п}=700$  мс,  $I_{доп}=5,0$  кА,  $t_{доп}=800$  мс. При этих параметрах был получен сварной образец. Его механические свойства сравнили с аналогичным, но полученным без использования дополнительного импульса (таблица 4).

Таблица 4. Механические свойства сварной точки

Циклограмма	Сила на срез, Н	Сила на отрыв, Н	Отношение силы на отрыв к силе на срез
Одноимпульсная	17618	5703	0,32
Двухимпульсная	17203	8712	0,51

Использование дополнительного импульса тока в цикле сварки способствует устранению твердой хрупкой структуры, так как при нем происходит дополнительная термическая обработка. Пластичность полученного сварного соединения возрастает в полтора раза. Увеличивается длительность цикла, однако это не повлияет на производительность. Ввиду того, что в современной автомобильной промышленности реальный темп контактной точечной сварки в условиях роботизированных линий не превышает 10-15 точек в минуту. Это связано с ограничением скорости исполнительской части робота, которое в свою очередь связано с ограничением инерционных нагрузок.

#### ЛИТЕРАТУРА:

- 1.Высокопрочные ТРИП (TRIP) или ПНП-стали // URL: <https://heattreatment.ru/vysokoprochnye-trip-trip-ili-pnp-stali.html>
2. Carrie M. Tamarelli «AHSS 101: The Evolving Use of Advanced High-Strength Steels for Automotive Applications» Materials Science and Engineering University of Michigan, 2011
3. Терехов А.А. «Повышение пластичности сварных соединений TRIP-стали с использованием дополнительного импульса нагрева при контактной точечной сварке» электронный научно-технический журнал «Наука и Образование», МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.



УДК 620.178.38

М.С. Лукасов, Е.А. Тихомирова  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

*Введение.* В современных условиях развития техники особую роль стали играть термоциклические испытания (ТЦ). Они нашли применение для различных отраслей промышленности, так, например, обязательно проводится термоциклирование электронных устройств, материалов и объектов атомных станций, термоциклирование сварных конструкций из однородных и разнородных материалов, климатическое термоциклирование композиционных материалов и конструкций из них.

*Целью работы* является разработка методики проведения термоциклических испытаний, имитирующей реальные условия эксплуатации сопловых лопаток газотурбинного двигателя.

*Актуальность.* Термическая усталость является частой причиной снижения ресурса деталей газотурбинных двигателей. Сопловые лопатки ГТД в процессе своей работы испытывают многократные теплосмены. Циклические нагревы-охлаждения приводят к образованию в них трещин термоусталостной природы. Так за период одного рабочего цикла лопаток (выход на рабочий режим, работа на режиме, переход на другой режим) число теплосмен может составлять до 10-100 циклов. Неравномерность распределения температуры и нестационарность температурных градиентов на пере лопаток вызывают в них локальные стеснения свободной термической деформации  $\varepsilon_0$ , которые компенсируются упругой и пластической деформацией их материала ( $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{пл}$ ). Вследствие возникающей деформации в циклах нагрева и охлаждения происходят необратимые изменения субструктуры и свойств материала, которые оказываются причиной зарождения и развития усталостных трещин и, как результат, преждевременного разрушения конструкций [1, 2].

Установленная Л.Ф. Коффиным [3] экспериментально зависимость о связи долговечности  $N$  (число термических циклов до разрушения) с величиной пластической деформации в цикле  $\varepsilon_{пл}$ , имеющая вид:

$$\varepsilon_{пл} N^k = \text{const},$$

где  $N$  - количество циклов до разрушения легла в основу метода термоциклических испытаний (ТЦ).

Методика ТЦ-испытаний состоит в выполнении циклических нагревов стесненных различными способами образцов с изменением от одного испытания к другому величины  $\varepsilon_{пл}$  в цикле с последующим построением кривых термической усталости – зависимостей вида  $N$  от  $\varepsilon_{пл}$ . Варьирование  $\varepsilon_{пл}$  принято осуществлять изменяя термический диапазон цикла (рисунок 1а) [3] - максимальную  $T_{max}$  или минимальную температуру  $T_{min}$  и, тем самым,  $\Delta T = T_{max} - T_{min}$  и  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{пл} = \alpha_{ср} \Delta T$  ( $\alpha_{ср}$  – средний в диапазоне нагрева  $\Delta T$  коэффициент термического расширения материала) либо варьируя жесткость системы стеснения свободной термической деформации  $\Delta\varepsilon \leq \varepsilon_0$  (рисунок 1б) [4], вследствие чего (при  $\Delta T = T_{max} - T_{min} = \text{const}$  и  $\Delta\varepsilon = \text{const}$ ) изменяется температурный диапазон протекания упругой деформации  $\varepsilon_{упр}$  до начала пластической деформации и тем самым пластическая деформация в цикле  $\varepsilon_{пл}$ .

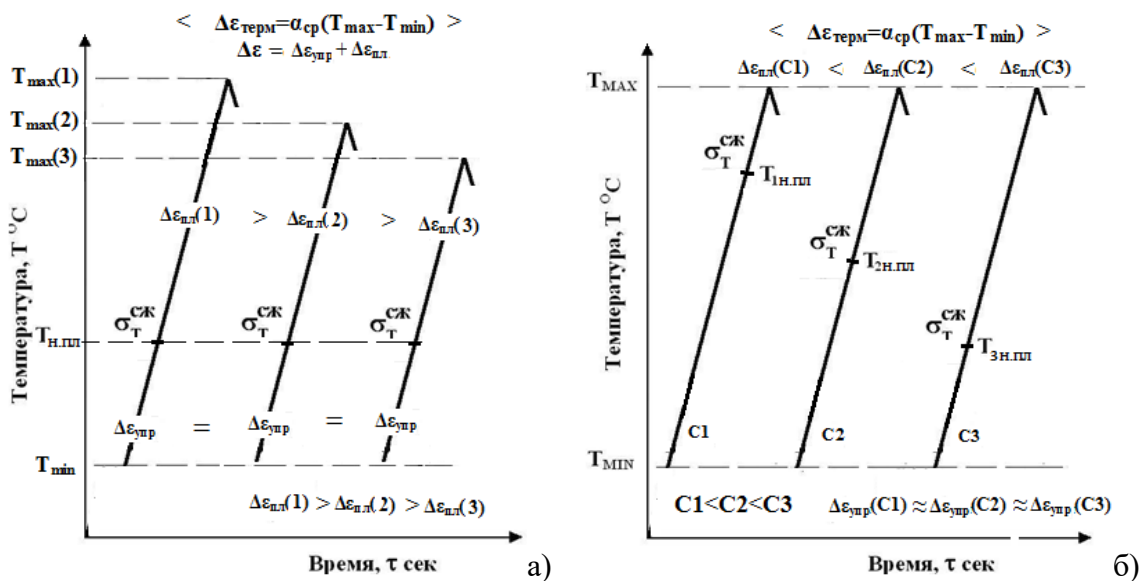


Рисунок 1. Два способа регулирования упругопластической  $\Delta \epsilon$  и пластической деформации  $\Delta \epsilon_{пл}$  в цикле испытаний: а) посредством изменения температурного диапазона ( $T_{min} \leftrightarrow T_{max}$ ), б) с помощью упругих элементов различной жесткости (C1, C2, C3).

Для выяснения природы зарождения и развития трещин термической усталости и учета в эксперименте по результатам анализа термоциклических испытаний имитаторов изделий (сопловые лопатки) из работы [6] были выявлены следующие факты:

- пластическая деформация развивается иначе при циклических нагревах реальных изделий по сравнению с образцами, это обусловлено тем, что, как указывал Л.Ф. Коффин [3,1], в изделиях сложной формы стеснение возникает самопроизвольно из-за неравномерности температуры по объему тела или вследствие различий коэффициентов теплового расширения сопряженных участков;
- в имитаторах лопаток (рисунок 2), которые использовали в работе, неравномерность распределения температуры (Т) возникает сразу же как только начинает изменяться Т, что обусловлено локальной неоднородностью массы.

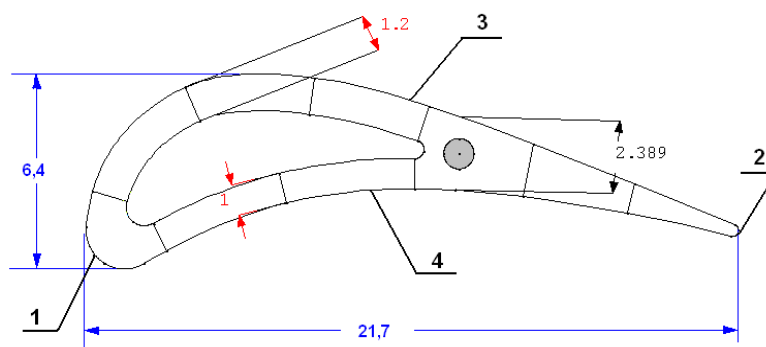


Рисунок 2. Поперечное сечение лопатки-имитатора, где 1 – входная кромка, 2 – выходная кромка, 3 – спинка, 4 – корыто. Длина лопатки  $l=30$  мм

Предлагается выполнять исследование, моделируя сопловые лопатки трубчатыми образцами со смещенными осями внешнего и внутреннего цилиндров, как показано на примере рисунок 3.

Толщина стенки трубки неодинакова, поэтому в ней по-разному происходит нагрев и охлаждение в различных точках окружности, вследствие чего возникает стеснение свободной термической деформации и в зоне с наименьшей толщиной стенки должна развиваться упругопластическая деформация материала. Варьирование величины смещения осей позволяет изменять картину развития деформации в области наименьшей толщины стенки, сохраняя тепловые условия испытаний. В испытаниях внутреннюю полость образца необходимо заполнить асбестом, чтобы исключить нагрев и охлаждение образца изнутри. К внутренней стенке на интересующих участках привариваются спаи термопар. Циклический нагрев образца осуществляется в печи, куда он вводится и откуда извлекается подающим механизмом, работающим в соответствии с заданной программой. Появление трещин на внешней поверхности образца контролируется под микроскопом в моменты его нахождения на воздухе, не производя его демонтаж.

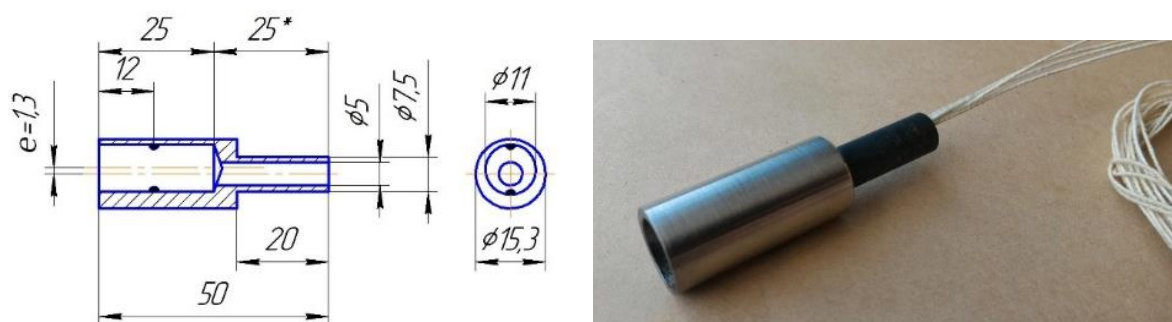


Рисунок 3. Эскиз образца (а) и образец, подготовленный к термоциклическим испытаниям (б)

Таким образом, проведенная серия контрольных испытаний показала, что предложенная конструкция образца позволяет реализовать циклический нагрев, обеспечивающий неравномерность изменения температуры по контуру цилиндрического образца, в результате чего создаются условия для стеснения свободной термической деформации в локальной зоне достаточные для развития упругопластической деформации. Важно отметить, что для проведения ТЦ-испытаний необходимым условием является конструктивное подобие образца и реального изделия.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Баландин Ю.Ф. Термическая усталость металлов в судовом энергомашиностроении. С.-Пб.: Изд. Судостроение. 1967. 272 с.
2. Дульнев Р.А., Котов П.И. Термическая усталость металлов. М.: Машиностроение. 1980. 200 с.
3. Коффин Л.Ф. О термической усталости сталей /В сб.: Жаропрочные сплавы при изменяющихся температурах и напряжениях. М. – Л.: Госэнергоиздат. 1960. С. 188 – 258.
4. Будиновский С.А. Экспериментально-расчётные исследования ионно-плазменных теплозащитных покрытий для лопаток турбин из интерметаллидных никелевых сплавов/ С.А. Будиновский, П.В. Матвеев, А.А. Живушкин, Е.А. Тихомирова, Л.А. Беляева, С.М. Балакин// Электротехнология. 2017, №2, С.16-25.
5. Тихомирова Е.А. Эвристический подход для оценки термоусталостной долговечности материалов – метод ТЦ-карт. /Сборник, Климовские чтения, 2015, С. 240-249).
6. В.В. Манейкин, А.С. Колесникова, С.А. Кушманов, К.В. Зинин Термоциклические испытания макетов поглощающих элементов перспективной конструкции для реакторов типа ВВЭР //2013, С.7 (источник gidropress.podolsk.ru).

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ КУЗНЕЧНОГО МОЛОТА НА ПРИНЦИПАХ  
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО УСКОРИТЕЛЯ

*Введение.* Ковка - это древнейший метод обработки металлов давлением. Основным вектором развития кузнечного оборудования было стремление избавиться от тяжёлого ручного труда. Уже в Средние Века применялись водяные молоты. С широким использованием паровых машин, а затем электричества кузнечное дело перешло на новый, куда более качественный уровень. Ковка является одним из главных основных видов обработки металла. Крупные заводы с кузнечным оборудованием используют разнообразные станки, которые могут изготавливать детали в несколько тонн. Небольшие цеха тоже используют современные машины и инструменты.

В зависимости от типа применяемого энергоносителя различают следующие виды описываемых агрегатов:

1. Паровоздушный молот, который использует энергию перегретого пара.
2. Пневматический молот, энергоносителем у которого выступает сжатый воздух.
3. Гидравлический молот, деформирующий заготовку силой потока рабочей жидкой среды (воды или масла).
4. Гидровинтовой молот, где, наряду с энергией жидкости применяется и механическая энергия.
5. Механический молот, для которого реализован принцип непосредственного преобразования потенциальной энергии/работы в кинетическую.
6. Электромагнитный молот, в котором рабочим телом является электромагнитное поле.

Наиболее популярными моделями считаются первые пять видов кузнечных молотов. Электромагнитные молоты имеют ограниченное производство в металлургии и в основном применяются в горном деле и строительстве. Электромагнитный молот, в основном, представляет собой металлический боёк, имеющий вставки ферромагнетика, движущегося в трубе, выполненной из немагнитного материала, на котором установлены электромагниты. В статье будет рассмотрен электромагнитный молот, выполненный по схеме электромагнитного ускорителя масс.

*Цель работы:* рассмотрение конструкции электромагнитного ускорителя масс (ЭМУМ) для использования в роли кузнечного молота.

*Методика исследований:* для расчёта соленоидов использовалась программа FEMM 4.2, испытательный стенд включающий в себя: импульсный блок питания, мощностью 450 Вт, катушка индуктивности ( $L_1=1,23$  мГ,  $Q=0,42$ ), шесть конденсаторов 470 мФ, 200 В, два светодиода, тиристор, отладочная плата STM32F411E-DISCO, цилиндрический снаряд 6x40 мм.

Ёмкостные машины отличаются от электромеханических преобразователей тем, что в них используется эффект не электромагнитной, а электростатической индукции [1]. ЭМУМ представляет собой соленоид, внутри которого может находиться направляющая, сделанная из диэлектрического материала, внутрь которого помещается снаряд из ферромагнетика. При протекании электрического тока в катушке возникает электромагнитное поле, разгоняющее снаряд, втягивающее его внутрь соленоида. При затягивании ферромагнетика на нем создаются полюса, положительные или отрицательные в зависимости от полюсов на катушке. Одно из решений этой проблемы имеет следующий вид: когда снаряд пролетит половину длины соленоида, у него меняются полюса на противоположные, и на него

начинает действовать тормозящая сила (обратная первоначальной). Чтобы ферромагнитный снаряд вылетал из катушки с требуемой скоростью, нужно не подавать ток в катушку после того, как ферромагнетик окажется посередине соленоида, а убрать магнитное поле. Для этого используют короткий сильный импульс, создаваемый конденсатором с большими ёмкостью и входным напряжением. Параметры ускоряющих катушек, снаряда и конденсаторов должны быть согласованы таким образом, чтобы при выстреле к моменту подлета снаряда к соленоиду индукция магнитного поля в соленоиде была максимальна, но при дальнейшем приближении снаряда резко падала [2].

Для расчёта параметров работы ЭМУМ использовались следующие формулы: 1 (кинетическая энергия снаряда) и 2 (энергия, запасаемая в конденсаторе):

$$E = \frac{mv^2}{2}; \quad [1]$$

где:  $m$ - масса снаряда;  $v$ - скорость снаряда,

$$E = \frac{CU^2}{2}; \quad [2]$$

где:  $U$ - напряжение конденсатора;  $C$ - ёмкость конденсатора.

Можно выделить однокатушечные и многокатушечные схемы ЭМУМ. Однокатушечная (рисунок 1) схема, как более простая в сборке и управлении, была использована для проведения эксперимента. Как видно из представленной схемы ЭМУМ имеет достаточно простую конструкцию, включающую в себя блок питания, соленоид, блок конденсаторов, обеспечивающий быстрый разряд и цепь управления на основе тиристора VS1. В эту схему добавлены две оптопары, измеряющие скорость и микроконтроллер для управления получившимся устройством.

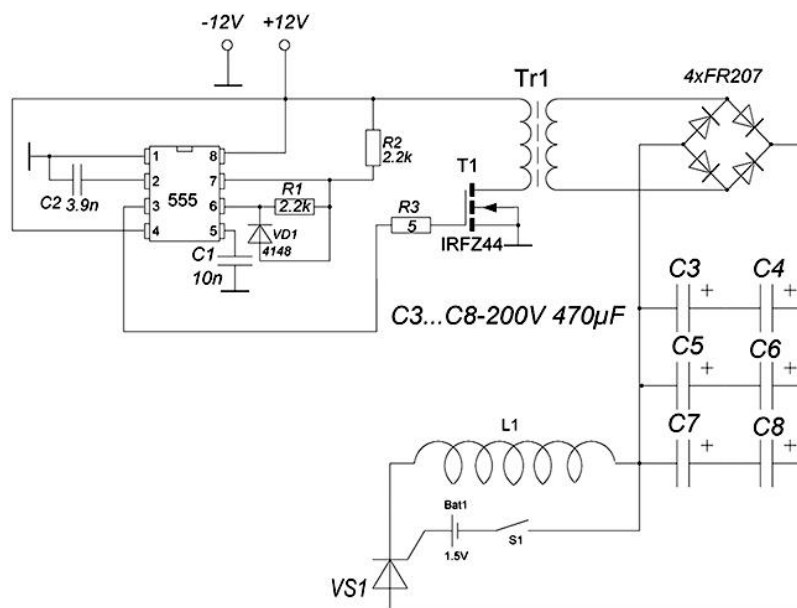


Рисунок 1. Схема однокатушечного ускорителя [3]

*Результаты:* проведённый эксперимент показал КПД равное 1,63 %, что достаточно мало для кузнечного молота, но в целом конструкция подтвердила свою работоспособность. Для дальнейшей работы выбрана многокатушечная схема ЭМУМ. Для создания кузнечного молота не подходят классические схемы ЭМУМ так как они рассчитаны на однократный “выстрел” снаряда в одном направлении. Для работы кузнечного молота необходимо менять

полярность блока катушек индуктивности, что потребует усложнения схемы устройства путём включения дополнительного блока конденсаторов.

К преимуществам описываемого устройства можно отнести:

- отсутствие трения между молотом и стенками направляющей во время удара и соответственно большая износостойкость и надёжность;
- возможность выбора первоначальной скорости и энергии удара за счёт изменения тока и высоты подъёма молота.

*Выводы:* рассмотрены принципы действия ЭМУМ и перспектива создания кузнечного молота базе этой технологии. Исследована однокатушечная схема ЭМУМ, выявлен низкий КПД использованной схемы, для продолжения работы решено использовать многокатушечный вариант ЭМУМ.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Бут Д.А. Основы электромеханики /Д.А. Бут. — М.: Издательство МАИ, 1996. — 365 С.
2. Писарев Э.В. Пушка Гаусса [Электронный ресурс] / ВНКФС – Электрон. текстовые дан. – Томск.: 2019 – Режим доступа: [http://asf.ural.ru/VNKSF/Itogi/re\\_v24/Nauka/Presentation/08/pisarev.pdf](http://asf.ural.ru/VNKSF/Itogi/re_v24/Nauka/Presentation/08/pisarev.pdf), свободный.
3. Электромагнитный ускоритель Гаусса [Электронный ресурс]/ Сайт-ПАЯЛЬНИК 'схем.net' – Электрон. текстовые дан. – М.: 2019 – Режим доступа: <https://схем.net/tesla/tesla24.php>, свободный.

УДК 669.245:621.735.6:620.186

А.В. Батасов, Г.Е. Коджаспиров  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

*Введение.* Жаропрочные сплавы системы «никель–хром–железо», разработанные в конце 1940-х годов, хорошо зарекомендовали себя в двигателестроении и впоследствии непрерывно совершенствовались, главным образом за счет легирования тугоплавкими металлами (Nb, Mo и др.) [1]. Никелевые жаропрочные сплавы находят широкое применение в разных отраслях промышленности в настоящее время.

*Цели и задачи работы.* Целью настоящей работы является построение математической модели пластического течения никелевого жаропрочного сплава в условиях горячей деформации.

*Материалы и методики.* Заготовки для проведения исследований вырезали из отожженных поковок, предоставленных производителем сплава. Для исследования кривых течения образцы нагревали до температуры 1200°C, выдерживали в течение 6 минут с целью получения однородной структуры, и затем ускоренно охлаждали до температур деформации, 1020°C, 950°C и 900°C, и подвергали деформации кручением. Испытания на кручение осуществляли по двум режимам с различной скоростью деформации: 0,1 с<sup>-1</sup> и 5 с<sup>-1</sup>.

Химический состав исследуемого сплава: 53,4 Ni; 19 Cr; 17,3 Fe.

*Результаты исследования.* Анализ кривых истинное напряжение – истинная деформация свидетельствует о том, что понижение температуры деформации увеличивает напряжение течения при обоих испытаниях (0,1 с<sup>-1</sup> и 5 с<sup>-1</sup>) (рисунок 1).

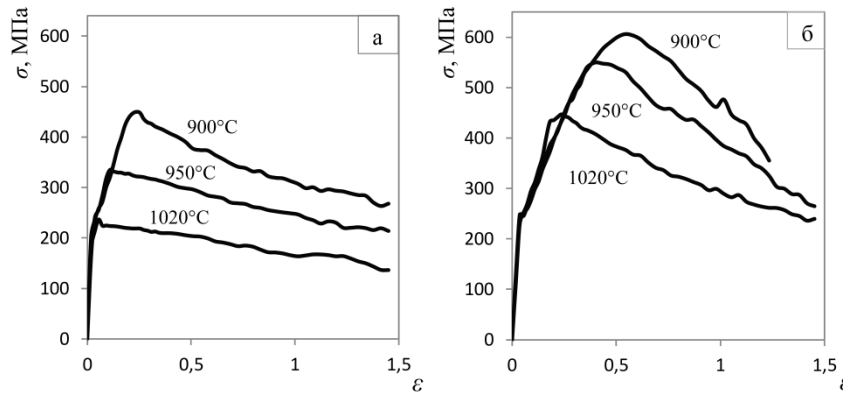


Рисунок 1. Истинные кривые напряжения-деформации при скорости деформации а)  $0,1 \text{ с}^{-1}$  и б)  $5 \text{ с}^{-1}$

Для вычисления энергии активации сплава использовали параметр Зинера-Холломона, в соответствии с методикой, описанной в работе [2, 3].

Параметр Зинера-Холломона может быть выражен функцией напряжений:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = f(\sigma) \quad (1)$$

где  $Z$  – параметр Зинера-Холломона,  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации,  $\text{с}^{-1}$ ;  $Q$  – энергия активации горячей деформации,  $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ );  $T$  – температура деформации,  $\text{К}$ .

Использование для аппроксимации гиперболического синуса, предложенное Селларсом и Тегартом [4] позволяет осуществлять описание в широком диапазоне температур и скоростей деформации:

$$Z = f(\sigma) = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (2).$$

При подстановке выражений (2) в уравнение (1) и после логарифмирования получаем:

$$\ln \dot{\epsilon} + \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right) = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (3).$$

Параметр  $\alpha$  является параметром аппроксимации, который обеспечивает линейность зависимости  $\ln \dot{\epsilon}$  от  $\ln [\sinh(\alpha\sigma)]$ , а также параллельность ряда этих прямых [2]:

$$\alpha \approx \frac{\beta}{k} \quad (4),$$

где  $k = \left[ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sigma_p]} \right]_{T=\text{const}}$ ,  $\beta = \left[ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_p} \right]_{T=\text{const}}$ .

Из уравнения (2), энергия активации в пиковом напряжении кривых потока может быть получена как:

$$Q = R \cdot n \cdot q \quad (5)$$

где  $n = \left[ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]} \right]_{T=\text{const}}$ ,  $q = \left[ \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}=\text{const}}$ .

Полученное среднее значение энергии активации составляет  $427,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ , что превышает значение энергии активации чистого никеля примерно в  $1,44$  раза, которое составляет  $297 \text{ кДж}/\text{моль}$  [4].

Используя полученное значение энергии активации сплава, рассчитали параметры Зинера - Холломона  $Z$  для всех экспериментальных мод и построили зависимость  $\ln(Z)$  от  $[\sinh(\alpha\sigma_p)]$  (рисунок 2).

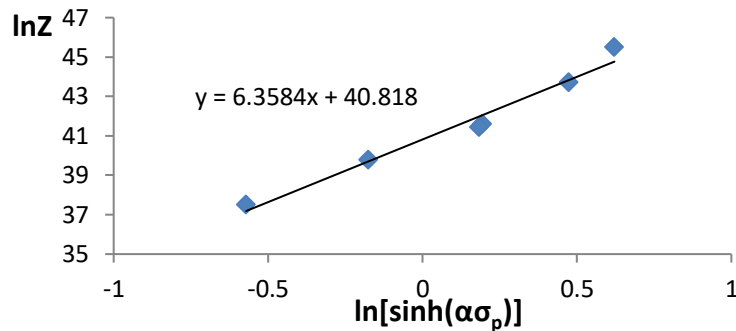


Рисунок 2. График нахождения постоянной  $A$

В полном соответствии с выражением (3) экспериментальные точки располагаются на прямой линии, что указывает на применимость модели [4] для описания деформационного поведения исследуемой стали в условиях горячей деформации. Пересечение линии с осью ординат определяет значение последней искомой постоянной  $A = 5,33 \cdot 10^{17}$  в выражении (2).

Оценочный параметр, полученный из графического анализа, не претендует на высокую точность, поскольку ограниченные наборы экспериментальных данных использовались для определения материальных постоянных  $\alpha$ ,  $n$  и энергии активации  $Q$ .

Из уравнения (2) соотношение между  $A$ ,  $\dot{\epsilon}$  and  $T$  можно выразить как:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot [\sinh(\alpha \cdot \sigma_p)]^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

таким образом, напряжение течения может быть выражено как  $\sigma_p = \frac{1}{\alpha} \cdot \left[ \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\dot{\epsilon}}{A}\right)^{1/n} \right]$  (6).

Заполняя полученные параметры материала ( $\alpha$ ,  $n$ ,  $Q$  and  $A$ ) в уравнение (6), уравнение гиперболического синуса для эффективной скорости деформации и пикового напряжения исследуемого сплава получается следующим образом:

$$\dot{\epsilon} = 5.33 \cdot 10^{17} \cdot [\sinh(2.277 \cdot 10^{-3} \sigma_p)]^{6.778} \cdot \exp\left(-\frac{427.8 \cdot 10^3}{RT}\right)$$

$$\sigma_p = \frac{1}{2.277 \cdot 10^{-3}} \cdot \left[ \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\dot{\epsilon}}{5.33 \cdot 10^{17}}\right)^{1/6.778} \right]$$

Результаты расчета напряжений  $\sigma_p$  вместе с их экспериментальными значениями для разных значений параметра  $Z$  представлены на рисунке 3.

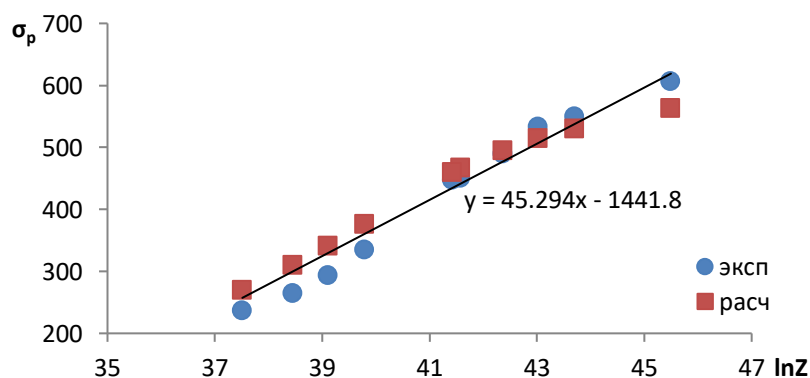


Рисунок 3. Значения максимальных напряжений течения в зависимости от значения параметра Зинера – Холломона

Зависимость  $\sigma$  от  $\ln(Z)$  с высокой точностью носит линейный характер и может быть аппроксимирована следующим, удобным для инженерных расчетов, выражением:

$$\sigma_p = -1441.8 + 45.294 \ln(Z) = -1441.8 + 45.294 \left( \ln \dot{\epsilon} + \frac{51.48 \cdot 10^3}{T} \right) \quad (7).$$



Следует подчеркнуть, что математическое описание отношения в уравнении (7) относится исключительно к диапазону 900-1020 °С.

*Выводы.* Полученная модель пластического течения никелевого сплава в условиях горячей пластической деформации может использоваться для построения полной модели деформационного поведения сплава, позволяющей предсказывать вид кривых течения, а также размер динамически рекристаллизованного зерна [5, 6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг В.М. Основы жаропрочности металлических материалов. М.: Metallurgia, 1973. 324 с.
2. Mirzadeh H., Najafizadeh A., Moazeny M. Flow Curve Analysis of 17-4 PH Stainless Steel under Hot Compression Test // Metallurgical and Materials Transactions A. 2009. v.40. №12. P. 2950-2958.
3. G.E. Kodzhaspirov, M.I. Terentyev. Modeling The Dynamically Recrystallized Grain Size Evolution Of A Superalloy Materials Physics And Mechanics 13 (2012) 70-76.
4. Sellars C. M., Tegart W.J.M. La relation entre la résistance et la structure dans la deformation à chaud // J. M. Mem. Sci. Rev. Metallurgie. 1966. Vol. 63. P. 731-746.
5. .A. I. Rudskoi, G. E. Kodzhaspirov, and M. I. Terent'ev Evolution of the Structure and the Properties of the Ni–29Cr–9Fe Alloy during High Temperature Plastic Deformation: Experiment and Simulation Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2014, No. 10, pp. 832–836.
6. Рудской А.И., Коджаспиров Г.Е., Батасов А.В. Исследование Эволюции Микроструктуры Жаропрочного Сплава Системы Ni-Cr-Co-Nb-Ta-Mo При Горячей Пластической Деформации С Использованием Физического Моделирования. Деформация и разрушение материалов. 2019. №9. С. 20-24.

УДК 621.762

В.С. Балышева, С.А. Котов  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ  
ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Редкоземельные элементы (РЗЭ) применяются в изготовлении высокотехнических изделий повсеместно в производстве: магнитов, полирующих порошков (полиритов), батарей и в многих других отраслях промышленности (от металлургии до нефтепереработки). Примечательно, что в России примерно 75% РЗЭ используется для создания продукции военного назначения, при этом необходимое сырье (в виде оксидов, сплавов и соединений) полностью импортируется из Китая и Казахстана. Это создает зависимость производства от экономической политики в редкоземельной области других стран, поэтому развитие собственных месторождений и предприятий по переработке руды уже давно является государственной задачей (с 2013 года). При этом с развитием потребления (особенно гражданского) перспективы неясны и полностью определяются экономической выгодностью и инициативой предпринимателей.

Одной из областей применения РЗЭ является ядерная промышленность. Три элемента: гадолиний  ${}_{64}\text{Gd}$ , самарий  ${}_{62}\text{Sm}$ , европий  ${}_{63}\text{Eu}$  имеют выраженную способность к захвату тепловых нейтронов, что используется для обеспечения радиационной безопасности. Рассеяние нейтронов, понимаемое как взаимодействие элементарных частиц с веществом, характеризуется глубиной проникновения ввиду их электрической нейтральности. Защита обеспечивается путем упругого соударения нейтронов с водородсодержащими молекулами (за счет чего происходит их замедление). В дальнейшем они поглощаются ядрами с высокими показателями ядерного эффективного сечения (для каждого типа ядерной реакции он свой), к которым относятся Gd, Sm, Eu (для естественных смесей изотопов:  $\sigma_c = 49; 5,7; 4,6 \cdot 10^3$  барн [1]).

В частности, использование этих элементов возможно не только в реакторостроении, но и при создании транспортных упаковочных контейнеров (ТУК) для отработавшего ядерного топлива. Сейчас ТУК изготавливаются в основном из свинца и хромистых сталей с 2-3% бора (для изотопа  ${}^{10}\text{B}$ :  $\sigma_c = 3,8 \cdot 10^3$  барн [1]). Именно такое содержание считается оптимальным, так как при его повышении происходит ухудшение механических свойств. Отмечается [2], что получаемые изделия слишком массивны, а коэффициент полезной нагрузки не превышает и 10%. На их фоне механически легированный алюминий с добавками РЗО благодаря легкости и теплопроводности, а также тому, что поглощает нейтроны в 7-8 раз эффективнее традиционных сталей, выглядит более рационально.

*Целью* работы является определение технологических свойств и процессов формирования порошковых материалов на основе алюминия с добавками оксидов редкоземельных металлов (РЗО), полученных методом механического легирования.

Исследуемые материалы были получены путем механического легирования в ИХТРЭМС КНЦ РАН (Апатиты). В гравитационной барабанной мельнице происходило смешивание порошков алюминия ПА-4 со смесями оксидов заданного состава РЗО (30 и 35 масс.% от общей массы смеси) в течение 100 часов в нейтральной газовой среде (аргон) с фактической скоростью вращения 71 об/мин. За счет этого (а также соблюдением других

необходимых для легирования параметров) обеспечивается одновременно два противоположных процесса: измельчение частиц и их агрегация путем холодной сварки. В результате получается композит, гомогенная смесь, в которой составляющие исходных порошков (частицы металлов, интерметаллиды, дисперсоиды) равномерно распределяются внутри слоев.

Получаемые частицы мелкие: согласно их гранулометрическому составу 69% смеси Al-30%PЗО и 66,2% Al-35%PЗО меньше 50 мкм (неожиданно, но доля крупной фракции оказалась больше в порошке с 35% PЗО. Это противоречит отмеченной [3] закономерности, что с увеличением содержания PЗО увеличивается количество наименьшей фракции). Средняя насыпная плотность и плотность утряски порошка с 30% PЗО меньше, чем у материала с 35% ( $\rho_{\text{нас}} = 1,17$  и  $1,28$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{утр}} = 1,56$  и  $1,70$  г/см<sup>3</sup>) что связано с утяжелением самой частицы при незначительном изменении гранулометрического состава, т.к. доля более плотных добавок растет.

Для определения уплотняемости (способности порошка уменьшаться в объеме под действием давления) образцов прессование проводилось в цилиндрической пресс-форме (смазанной стеаратом цинка), односторонним сжатием без нагрева на гидравлическом прессе [4]. На рисунке 1 представлены кривые уплотняемости шести образцов. Из этих данных можно видеть, что уплотняемость незначительно лучше у композиций с 35% PЗО, то есть для деформации частицы нужно приложить меньшее давление. Это согласуется с известным фактом [5], что уплотняемость порошковых материалов с большей насыпной плотностью лучше, чем у материалов с меньшей насыпной плотностью.

Для определения формуемости (способности сохранять форму) образцов проводились испытания на осадку (по ГОСТ 8817-82). Результаты исследования приведены на рисунке 2. Из него видно, что несмотря на большую плотность прессовок у порошка Al-35%PЗО разрушение наступает раньше (то есть при меньшем давлении), чем у Al-30%PЗО и это также подтверждает другие опытные наблюдения [5], что формуемость лучше у тех порошковых материалов, у которых меньше насыпная плотность.

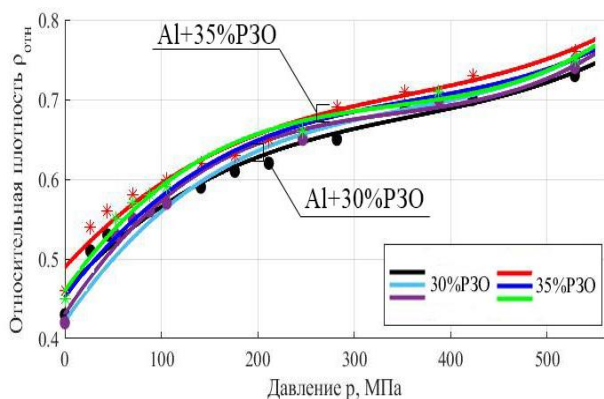


Рисунок 1. Кривые уплотняемости механически легированных порошков Al-30%PЗО и Al-35%PЗО, полученные в ходе трех испытаний

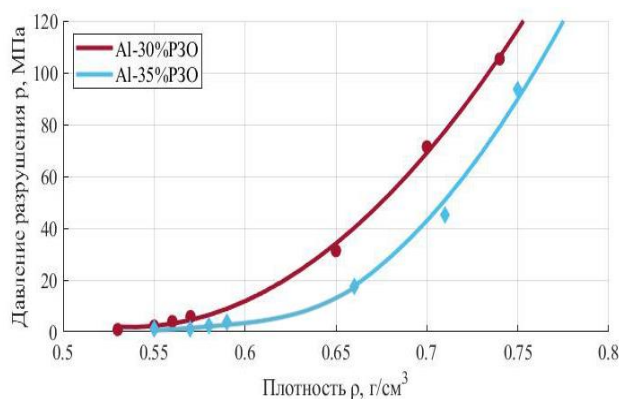


Рисунок 2. Давления разрушения при осадке для прессовок Al-30%PЗО и Al-35%PЗО

**Выводы.** В результате проведенных исследований можно сказать, что с повышением доли редкоземельной добавки с 30% до 35% увеличивается уплотняемость неспеченных заготовок, но уменьшается их прочность (то есть формуемость).

Чтобы более точно определить прессуемость данных композиций, необходимо провести дополнительную серию испытаний — пока что полученные результаты лишь

примерны. Для дальнейших исследований представляет интерес поведение композиций после спекания, а также прочность спеченных образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Радиационный захват нейтронов: Справочник /Т.С. Беланова, А.В. Игнатюк, А.Б. Пашенко, В.И. Пляскин. – М.:Энергоатомиздат, 1986. – 248с.: ил.
2. Механическое легирование / Ю. В. Кузьмин, И. Г. Колесникова, В. И. Сербя, Б. М. Фрейдин. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 20014. – 179 с.: ил.
3. Бурлова, А. Н. Исследование и разработка методов изготовления элементов конструкций из композиционных материалов для защиты от нейтронного излучения: вып. квалифик. раб. магистра: 20.06.2018 / А.Н. Бурлова; СПб политехн. ун-т Петра Великого, Каф. Технология и исследование материалов. – СПб: [б.и.], 2018. – 173 с.
4. ГОСТ 25280-90. Порошки металлические. Метод определения уплотняемости [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-25280-90>. Дата обращения: 10.10.2019. – Загл. с экрана.
5. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия: Учебник для техникумов / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – 3-е изд., перераб. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.

УДК 621.762:621.791

С.К. Чупиков, П.А. Кузнецов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СОСТАВНЫХ СПЕЧЁННЫХ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК СЛОЖНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ СВАРКИ ТРЕНИЕМ

В настоящее время порошковая металлургия находит все большее применение в промышленности. Это обусловлено высоким коэффициентом использования металла, рециклируемостью материала, возможностью получения и обработки труднодеформируемых и малопластичных материалов, обработка которых обычными методами невозможна [1].

Одной из проблем порошковой металлургии является трудности получения деталей сложной формы с равномерной плотностью. Для получения таких деталей необходимо дорогое специальное оборудование: многоплунжерные прессы, прессы с боковым давлением, прессы для изостатического прессования в жидких средах и др [1].

Возможным решением задачи получения изделий сложной формы является изготовление составных изделий из заготовок простой формы. При этом решающим фактором является создание условий для надежного соединения между простыми по форме спечёнными заготовками из одноименных и разноименных порошковых материалов. При использовании составных изделий не требуется дорогостоящее, сложное оборудование. Кроме того, возможно получение биметаллических деталей со специальными свойствами.

Получение составных изделий возможно различными способами. Одним из простых и эффективных способов является сварка трением. Этот процесс обладает высокой технологичностью и производительностью, а также позволяет выполнять соединения, которые нельзя получить иными способами [2].

Достаточно широко известна сварка трением заготовок из компактных материалов [3]. Только отдельные работы посвящены исследованию сварки трением порошковых материалов [4, 5]. Сварка трением спеченных порошковых заготовок мало изучена и требует дальнейших исследований.

*Целью работы* является исследование и разработка технологии получения составных спечённых порошковых заготовок сложной формы методом сварки трением.

Принципиальная схема сварки трением приведена на рисунке 1.

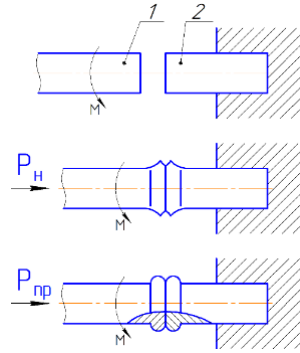


Рисунок 1. Принципиальная схема сварки трением 1 – вращающаяся заготовка, 2 – неподвижная заготовка

Сваркой трением (СТ) называют технологический процесс в получения неразъемного соединения, осуществляемый за счет использования теплоты, образующейся на поверхности контакта двух заготовок, прижатых одна к другой усилием нагрева ( $P_n$ ) и участвующих в относительном движении ( $M$ ). После прерывания или полного прекращения относительного движения СТ завершается приложением усилия проковки ( $P_{пр}$ ). Как и при других способах сварки давлением, сварное соединение при СТ образуется в результате совместного пластического деформирования приконтактных объемов свариваемых заготовок [2].

Методами сварки трением можно получать из заготовок простой формы составные заготовки достаточно сложной формы. Некоторые варианты составных заготовок сложной формы представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Виды сварных составных изделий сложной формы, получаемых из заготовок простой формы

		Форма исходной заготовки (неподвижной)		
		стержень	диск	втулка
Форма исходной заготовки (вращающейся)	стержень			
	диск			
	втулка			

Исходные заготовки простой формы – стержни, диски, втулки, можно прессовать даже на универсальных гидравлических прессах. Последующая сварка позволяет получать изделия типа ступенчатых валиков и втулок, фланцев, катушек и др.

Для опытной сварки были использованы цилиндрические заготовки Ø25мм из порошка АНС.100.29 с относительной плотностью 0,83%. Согласно рекомендациям [3] были определены необходимые технологические параметры процесса: скорость вращения 1200 об/мин, усилие нагрева 25 кН, усилие проковки 50-75 кН. Сварка проводилась на опытной оснастке, схема которой приведена на рисунке 2а. На рисунке 2(б) представлены сваренные образцы.

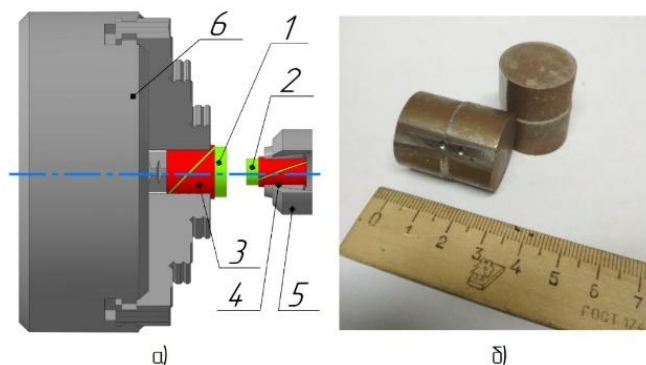


Рисунок 2. Опытная оснастка (а), сваренные образцы (б) 1 – вращающаяся заготовка, 2 – неподвижная заготовка, 3 и 4 – разрезные обоймы, 5 - сверлильный патрон, закрепленный в задней бабке, 6- трехкулачковый патрон

В работе показана принципиальная возможность сварки трением спечённых порошковых материалов на основе железа, что является основанием для проектирования и разработки технологии получения составных заготовок и изделий. Эксперимент показал, что необходимы дальнейшие исследования данного метода с целью исследования возможностей получения профилированных заготовок для объёмной штамповки, а также биметаллических изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Федорченко И. М., Францевич И.Н., Радомысльский И.Д. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения // Справочник. - Киев, Наукова Думка, 1985, 552 с.
2. Специальные методы сварки: учеб. пособие / Ю. М. Тыткин, Д.Н. Трушников, В. Я. Беленький. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012.– 86 с.
3. В.И. Вилль. Сварка металлов трением. Изд-во «Машиностроение», 1970, 176 стр.
4. А. Е. Капустян, А. В. Овчинников, И. А. Вакуленко. Получение сварных изделий из спеченных титановых сплавов ISSN 2307-3489 Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніропетровського національного університету залізничного транспорту, 2014, № 3 (51)
5. K. Jayabharath, M.Ashfaq, P.Venugopal, D.R.G.Achar. Investigations on the continuous drive friction welding of sintered powder metallurgical (P/M) steel and wrought copper parts. Materials Science and Engineering: AVolumes 454–455, 25 April 2007, Pages 114-123

УДК 621.762.4

К.И. Богданова, С.Д. Другачук, Т.О. Кравченко  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ МАРОК ПМС-1 И ПМР

*Введение.* Изделия, изготовленные из порошковых материалов (в данном случае – металлов), применяются во всех отраслях промышленности. Это – подшипники скольжения, втулки, вкладыши, подпятники, фильтры и т.д. [1]. Порошковые материалы, даже

одинакового химического состава, могут значительно различаться по своим физико-химическим свойствам (гранулометрический состав, форма частиц, упруго-пластические свойства), которые формируются на стадии производства порошкового материала. Именно эти свойства порошков определяют свойства конечных изделий, изготовленных различными методами формования, поэтому на начальных этапах производства порошковых изделий уделяется тщательное внимание подбору материала.

*Целью работы* было сравнение технологических свойств (прессуемость и формуемость) медных порошков (ПМС-1 и ПМР), полученных различными способами: электролитическим и методом распыления расплава, при обработке давлением путём холодного одностороннего прессования на прессе ПСУ-50 в закрытой пресс-форме.

*Актуальность.* В настоящее время широко используются пористые изделия (фильтры, пористые самосмазывающиеся подшипники и т.д.), основным материалом для изготовления которых являются металлические порошки. Необходимые свойства получаемых изделий (например, упруго-пластические свойства подшипников и пропускная способность фильтров) определяются методами производства порошковых материалов, из которых они изготовлены. Таким образом, возникает потребность в изучении следующих технологических свойств порошков: уплотняемость (в т.ч. прессуемость) и формуемость, которые зависят от физико-химических свойств порошка.

*Результаты работы.* Эксперимент проводился на двух образцах порошковой меди с дендритной формой частиц (марка ПМС-1) и сферической (марка ПМР). Гранулометрический состав у обоих порошков находился в пределе 50-63 мкм.

Формование является технологической операцией, в результате которой металлический порошок приобретает заданные форму, размеры и плотность [2]. Самой распространенной операцией формования является прессование. *Формуемость* рассматривается как способность сохранять форму при уплотнении и согласно ГОСТ 25280-90 она определяется минимальной плотностью, при которой после снятия давления и извлечения из пресс-формы образец сохраняет свою форму. *Уплотняемость* представляет собой способность порошка изменять плотность под действием давления или вибрации (прессуемость - способность порошка изменять плотность под действием только давления). *Уплотняемость* как технологическая оценка свойств также определяется по ГОСТ 25280-90 и представляется в виде зависимости относительной плотности прессовки от приложенного давления [3].

Данные экспериментальные зависимости относительной плотности от сжимающего давления для порошков марок ПМР и ПМС-1, характеризующие прессуемость порошка, приведены на рисунке 1.

Эксперимент показал, что насыпная плотность у меди ПМР почти в 3 раза выше, чем у меди ПМС-1. Это связано с тем, что у меди ПМР сферическая форма частиц, обусловленная способом получения – распылением расплава. Сферические частицы упаковываются более плотно на начальном этапе прессования при небольших давлениях за счёт структурной деформации, связанной с перемещением частиц друг относительно друга и стремлением обеспечить плотную упаковку.[4] Форма частиц у ПМС-1 является дендритной, что является следствием электролитического способа получения порошка этой марки. Данная кривая показала, что порошки уплотняются, однако приведенный график не может охарактеризовать формуемость. Так как прессование производилось в закрытой пресс-форме, то для проверки формуемости материалов было проведено их извлечение. Из чего стало возможным сделать вывод, что медь марки ПМР не формуется, в отличие от ПМС-1. Это связано с большим процентом пористости у сферической меди, так как дендритные частицы лучше схватываются друг с другом, результаты расчета пористости приведены в таблице 1. Соответственно, для получения изделий из порошков марки ПМР необходима

дополнительная технологическая операция – спекание, либо применение более интенсивных методов формования (например, РКУП).

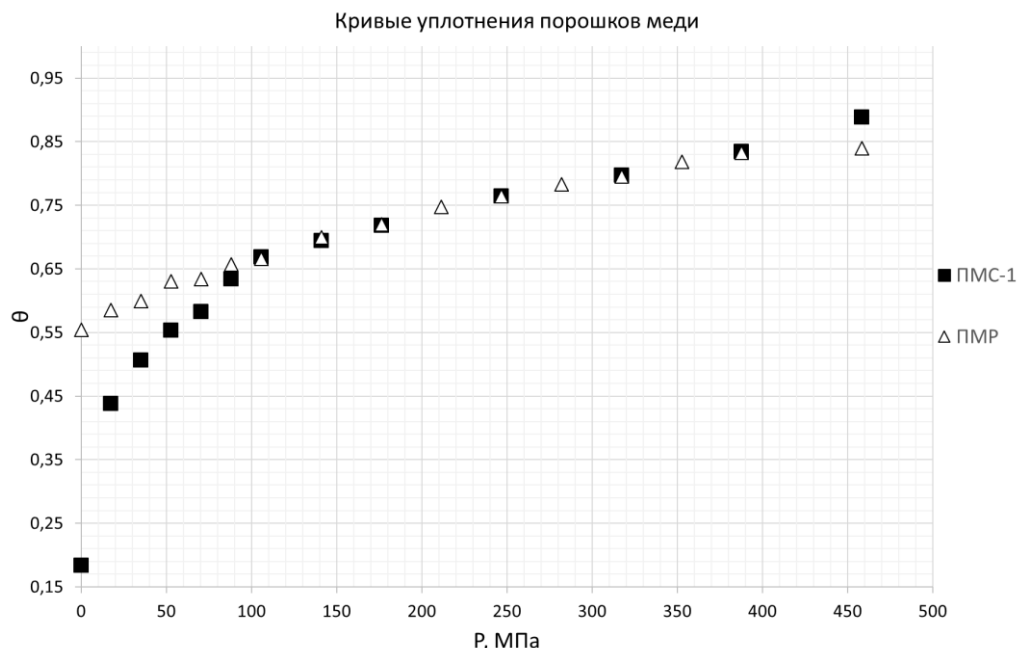


Рисунок 1. Зависимость относительной плотности от сжимающего давления для порошков меди марок ПМС-1 и ПМР

Таблица 1. Зависимость относительной плотности и пористости прессовок от давления

P, МПа		0,00	17,63	35,26	52,89	70,53	88,16	105,79	141,05	176,32	246,84	317,37	387,90	458,42
	ПМР	$\theta = \rho / \rho_{\text{ком}}$	0,55	0,59	0,60	0,63	0,63	0,66	0,67	0,70	0,72	0,76	0,80	0,83
П, %		44,60	41,48	40,05	36,99	36,58	34,26	33,37	30,06	28,02	23,56	20,48	16,78	16,08
ПМС-1	$\theta = \rho / \rho_{\text{ком}}$	0,18	0,44	0,51	0,55	0,58	0,63	0,67	0,69	0,72	0,76	0,80	0,83	0,89
	П, %	81,66	56,15	49,33	44,63	41,72	36,58	33,11	30,54	28,19	23,60	20,25	16,55	11,19

**Вывод.** На свойства конечных изделий, произведённых методами порошковой металлургии (плотность, пористость), влияют физико-химические свойства порошковых материалов, из которых изделия производятся. Эти свойства в первую очередь определяются способом получения порошковых материалов и могут значительно различаться у порошков одного химического состава.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Радомысельский И.Д., Ясь Д.С., Павленко В.И. Производство и использование порошковых деталей в легкой промышленности. – К.; «Техніка», 1982. – 213 с.
2. Рудской А. И. Рыбин Ю. И. Цеменко В. Н. Теория и моделирование процессов деформирования порошковых и пористых материалов. – М.; «Наука», 2012. – 416 с.
3. ГОСТ 25280-90 Порошки металлические. Метод определения уплотняемости.



4. Цеменко В. Н. Процессы порошковой металлургии теория и физические основы уплотнения порошковых материалов. –СПб, 2005. – 126 с.

УДК 621.762.4

А.А. Мельников, П.А. Кузнецов, В.П. Третьяков  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛИ "ВКЛАДЫШ" ИЗ СПЕЧЕННОГО ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА

Порошковая металлургия является одним из наиболее развивающихся методов изготовления деталей. Получение изделий из порошков применительно к условиям мелкосерийного и опытного производства сдерживается высокой стоимостью оснастки и трудоемкостью технологического процесса. Расширение номенклатуры порошковых деталей, технологических возможностей этого метода и снижение трудоемкости является одной из приоритетных задач современного производства [1, 2].

Целью данной работы является анализ возможных методов получения, выбор рационального способа и разработка технологии изготовления детали "вкладыш" (рисунок 1а), применяемой в пресс-форме для прессования пластмассовых изделий (элементы пресс-формы изображены на рисунке 1б).

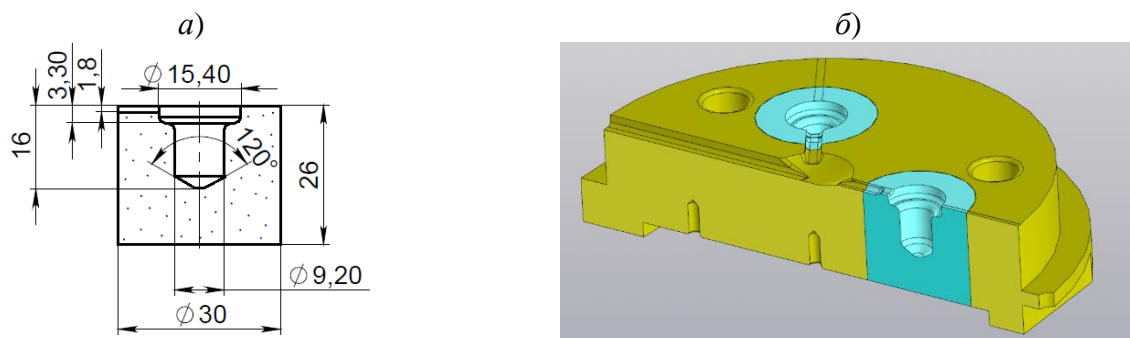


Рисунок 1. Деталь "вкладыш" (а) и элемент пресс-формы (б) для получения пластмассовых изделий

Для изготовления детали "вкладыш" можно применять механическую обработку, различные способы литья, электроэрозионную обработку, холодное выдавливание, аддитивные и другие технологии. Каждый из этих методов обладает недостатками: механическая и электроэрозионная обработка требуют изготовления специального инструмента, литье не обеспечивает нужной шероховатости и механических свойств. Для селективного лазерного плавления характерны низкая производительность и дороговизна технологии.

Основными преимуществами холодного выдавливания по сравнению с указанными выше способами изготовления данной детали является высокая производительность процесса и возможность применения типовой штамповой оснастки. При деформировании компактных материалов формообразующий пуансон испытывает значительные удельные усилия, что приводит к ограничениям по достигаемой глубине выдавливаемой полости и её сложности [3].

Применение в качестве исходных заготовок спеченных металлических порошков существенно расширяет технологические возможности холодного выдавливания [4, 5], что

позволяет получить требуемый рельеф изделия при снижении удельных усилий и повышении коэффициента использования материала. Кроме того, рабочие поверхности детали могут иметь повышенные механические и эксплуатационные характеристики. Так при использовании в качестве исходных материалов порошков железа, хрома и молибдена, а в качестве легированных элементов – порошков высоколегированных сталей марок ПХ30, ПХ13М2 можно получить следующие характеристики готовых изделий [2]: остаточная пористость – 2...3%; поверхностная твердость – 62...65 HRC и предел прочности при сжатии – 2080...2160 МПа.

Технологический процесс получения детали "вкладыш" методом холодного выдавливания спеченных заготовок будет включать в себя:

- подготовку порошковых материалов;
- прессование исходной цилиндрической заготовки в жесткой матрице при удельном давлении 600...700 МПа;
- спекание заготовки в защитно-восстановительной среде;
- холодное выдавливание полости при удельном давлении 1800...2000 МПа;
- химико-термическая обработка (цементация, закалка, отпуск);
- финишная обработка (при необходимости).

Для исследования была спроектирована опытная оснастка, показанная на рисунке 2, с использованием универсального штампового блока [4]. Выдавливание полостей проводится следующим образом. Исходная цилиндрическая заготовка из спеченного порошкового материала устанавливается в полость разъемной матрицы 4. Пуансон 2 производит выдавливание полости в получаемом изделии 6. Перемещение пуансона вдоль оси обеспечивается направляющей втулкой 3. Пуансон может иметь сменные наконечники с различной геометрией формообразующей части. При необходимости процесс выдавливания после смены на пуансоне наконечника повторяется для получения окончательного рельефа.

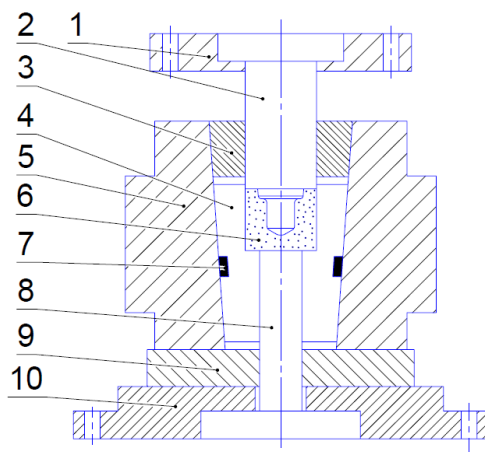


Рисунок 2. Оснастка для изготовления детали "вкладыш"

1 – пуансонодержатель, 2 – пуансон, 3 – направляющая втулка, 4 – разъемная матрица, 5 – обойма, 6 – изделие, 7 – пружина, 8 – выталкиватель, 9 – плита опорная, 10 – основание

При выдавливании со сменой пуансонов глубоких полостей обычно проводится промежуточный отжиг. Альтернативным вариантом изготовления данной детали является получение на этапе прессования порошковой заготовки предварительной полости, которая при допрессовке принимает требуемые размеры и форму. В этом случае снижаются усилия деформирования на конечном этапе получения детали, но требуется физический

эксперимент или компьютерное моделирование для определения оптимальной геометрии полости в исходной заготовке.

*Вывод.* Предлагаемая технология получения детали "вкладыш" с применением холодного выдавливания полости в спеченных порошковых заготовках позволит реализовать технологические возможности этого метода и расширить номенклатуру деталей со снижением себестоимости их изготовления при использовании типового штампового блока.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ковка и штамповка: справочник в 4 т. / Под ред. Е.И. Семенова. – 2-е изд., перераб. и доп. Т. 3: Холодная объемная штамповка. Штамповка металлических порошков / [Е.Г. Белков и др.]; под ред. А.М. Дмитриева. – М.: Машиностроение, 2010. – 348 с.
2. Объемная штамповка порошковых материалов / В.М. Горохов [и др.]; ред. Е.А. Дорошкевич. – Минск: "Навука і тэхніка", 1993. – 272 с.
3. Лясников А.В. Образование полостей пресс-форм и штампов выдавливанием. – СПб. : Внешторгиздат, Санкт-Петербургское отд-ние, 1993 – 312 с.
4. Исследование последовательного комбинированного выдавливания полостей сложной формы в спеченных заготовках / А.А. Мельников, П.А. Кузнецов, В.П. Третьяков // Неделя науки СПбГПУ: материалы научной конференции с международным участием. Институт металлургии, машиностроения и транспорта. Ч. 2. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – с. 263-265.
5. Холодное выдавливание полостей пресс-форм в спеченных порошковых заготовках с активным прижимом / А.А. Мельников, П.А. Кузнецов, В.П. Третьяков // Материали за XV международна научна практична конференция, Ключови въпроси в съвременната наука – 2019, 15-22 април 2019 г. Строителство и архитектура. Математика. Технически науки. Физика. – София, «Бял ГРАД-БГ» – с. 76-78.

УДК 621.039-78

А.А. Пермикин, М.С. Кузнецов  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВ-СИНТЕЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БОРСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СМЕШАННОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Использование атомной энергетики неразрывно связано с ионизирующим излучением (ИИ), которое присутствует на всех этапах ядерно-топливного цикла. Ионизирующее излучение подразделяется на четыре группы:

- тяжёлые положительно заряженные частицы: осколки деления и  $\alpha$ -частицы;
- лёгкие заряженные частицы: электроны и позитроны;
- фотонное излучение: фотоны различных энергий;
- нейтронное излучение: тепловые, промежуточные и быстрые нейтроны [1].

В качестве наиболее эффективного средства защиты от ИИ используют экраны, уменьшающие интенсивность излучения. Первые две группы ИИ, имеют малую длину пробега в любых конденсированных средах, поэтому вопрос о защите от этих частиц обычно не рассматривается. Фотонное и нейтронное излучения, напротив, имеют большие длины пробега практически во всех веществах. Выбор материалов для экранов зависит от типа налетающих частиц, так для защиты от фотонов используют материалы, содержащие химические элементы с большим атомным номером, такие как свинец, вольфрам и различные стали. Для защиты от нейтронного излучения применяют водородосодержащие среды: вода, полиэтилен, парафин и др., так же возможно использование элементов, сильно поглощающих нейтроны, таких как бор и кадмий [2].

Обычно нейтронное излучение сопровождается фотонным, поэтому для защиты от них применяются комбинации различных материалов или композиты. Одним из таких материалов является борид вольфрама (WB). Наличие в соединении вольфрама позволяет использовать данный материал для защиты от фотонного излучения, а бора – от нейтронного. К тому же, данное соединение обладает высокой плотностью, порядка  $16 \text{ г/см}^3$ , что положительно сказывается на его защитных свойствах [3].

Бориды вольфрама получают прямым синтезом из элементов, карботермическим восстановлением оксидов металлов и бора, боротермическим восстановлением оксидов металлов. Однако наиболее перспективной материаловедческой технологией для получения WB можно считать методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4].

СВ-синтез – технология, основанная на способности ряда химических элементов и их соединений вступать в экзотермические реакции.

СВС включает в себя следующие этапы:

- к заготовке, состоящей из смеси порошков, точно подводится тепло;
- тонкий слой реагентов нагревается и вступает в экзотермическую реакцию;
- посредством теплопроводности соседний слой образца нагревается до температуры инициации синтеза и реагенты вступают в химическую экзотермическую реакцию;
- волна реакций распространяется по всему образцу.

Синтез осуществлялся на экспериментальном стенде пирометрических исследований закономерностей процесса СВС. Установка представлена на рисунке 1. Подогрев образца и инициирование реакции синтеза производилось с помощью вольфрамовой нити, подключенной к линейному преобразователю тока. Регистрация температурных режимов проводилась с помощью вольфрам-рениевых термопар с записью данных персональным компьютером.

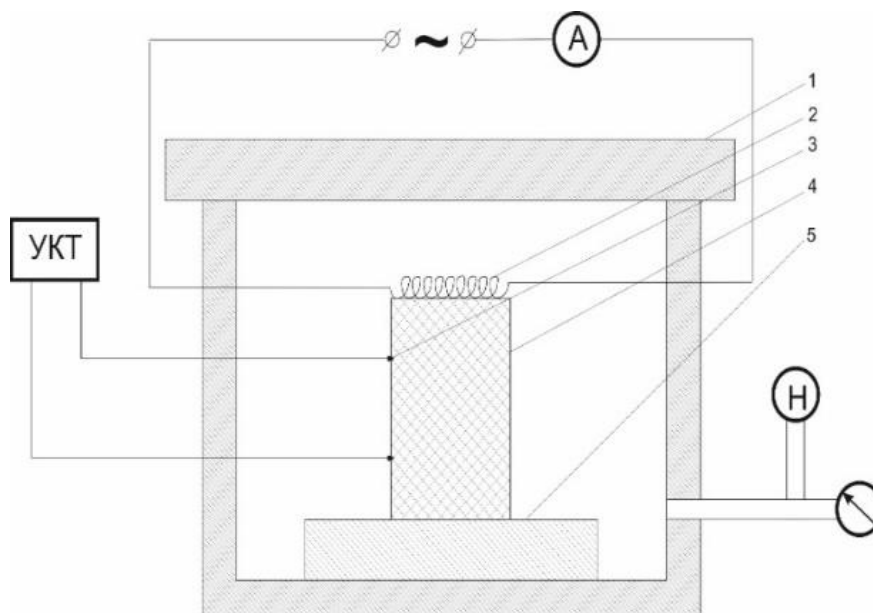


Рисунок 1. Экспериментальная установка для получения СВС материалов:  
1 – крышка; 2 – нагревающий элемент; 3 – комплекс термопар; 4 – синтезируемый образец;  
5 – несгораемая подставка

Большое влияние на свойства конечного продукта в процессе синтеза оказывают условия подготовки шихты: давление прессования порошков, соотношение количества

исходных реагентов, предварительный подогрев образца и другое. В связи с этим возникает необходимость построения математической модели распространения волны горения в процессе СВ-синтеза для прогнозирования свойств полученных материалов.

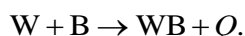
Простейшие математические модели прохождения СВ-синтеза базируются на уравнении теплопроводности:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta u + f(\vec{r}, u, \eta),$$

где  $c$  – удельная теплоёмкость образца;  $\rho$  – плотность образца;  $u$  – температура;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности образца;  $f(\vec{r}, u, \eta)$  – функция тепловых источников;  $\vec{r}$  – радиус вектор;  $t$  – время;  $\eta$  – массовая доля продукта химической реакции.

Удельная теплоёмкость, плотность, коэффициент теплопроводности, функция тепловых источников и массовая доля продукта химической реакции в общем случае являются функциями координат, времени и температуры. Сама же температура зависит от времени и координат.

Для верификации построенной модели были проведены эксперименты по синтезу данного соединения по реакции:



СВ-синтез бориды вольфрама включает в себя несколько этапов. На начальном этапе смешивание порошков исходных реагентов производится в кубическом смесителе марки AR 403 All-Purpose Equipment. Затем осуществляется прессование шихты с помощью гидравлического пресса модели P338.

После прессования инициировался СВ-синтез материала путем локального подвода тепла. Синтез осуществлялся в среде технического вакуума на экспериментальном стенде пирометрических исследований закономерности процесса СВ-синтеза, включающем в себя СВС-реактор (рисунок 1).

Процесс синтеза контролировался по средствам комплекса вольфрам-рениевых термопар. Температурный режим протекания синтеза и результаты математического моделирования приведены на рисунке 2.

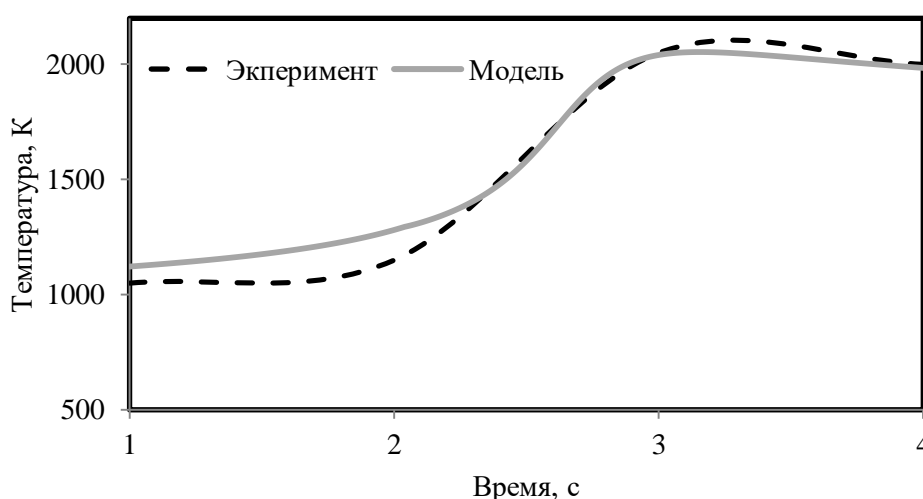


Рисунок 2. Температурный режим протекания синтеза

Из рисунка 2 видно, что построенная модель и реальный процесс СВС совпадают по максимальной температуре синтеза, характеру его протекания и остыванию образца. Но в эксперименте наблюдается менее бурная реакция, что выражается в более растянутом во

времени нагреве образца. Это связано с фазовыми переходами или прохождением химических реакций отличных от реакции.

После реализации СВ-синтеза полученные материалы были подвергнуты рентгенофазовому анализу, проведённому на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, результаты анализа представлены на рисунке 3. Анализ фазового состава проводился с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.5.

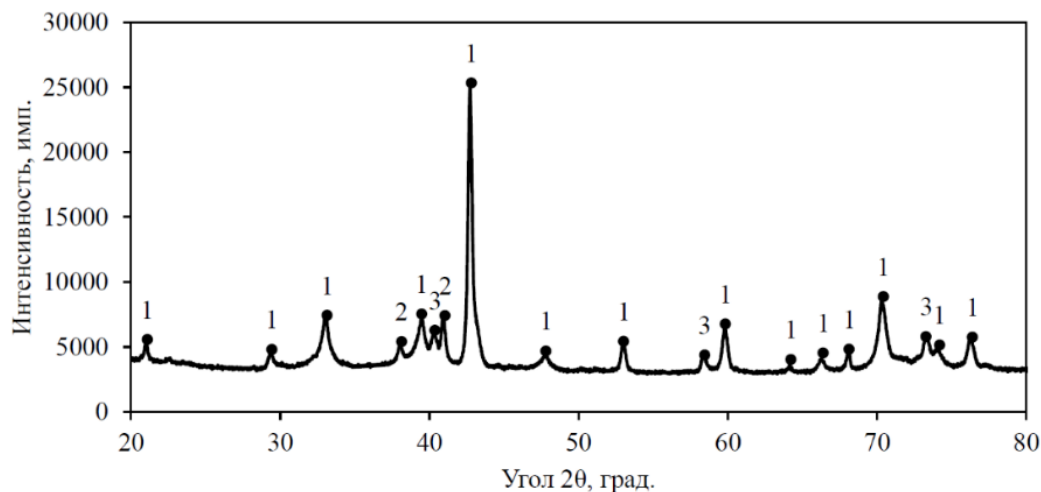


Рисунок 3. Рентгенограмма синтезированного вещества: 1: WB – 82 %; 2: WB<sub>2</sub> – 10 %; 3: W – 8 %

#### *Выражение благодарности.*

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-43-703022/19.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Беспалов В.И. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом: учебное пособие / В.И. Беспалов; Томский политехнический университет. – 5-е изд., доп. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. – 427 с.
2. Голубев, Б.И. Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений: учебник для вузов / Б.И. Голубев; под ред. Е.Л. Столяровой. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 464 с.
3. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
4. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1979. – №. 3. – С. 212-222.

УДК 655.3.021.3

В.А. Ровный, В.В. Ваганов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПЕЧАТНОЙ КРАСКИ

*Актуальность.* Исходя из дороговизны зарубежных красок и возможным их дефицитом из-за санкций, предлагается альтернативная, кустарная технология производства красок для трафаретной печати на основе кукурузной муки и кофейного порошка.

Такие экологически чистые краски, основанные на полностью безопасных, органических соединениях, могут быть пригодны для производства пищевой и противоаллергенной упаковки и этикетки, выпускаемой малыми тиражами, так же возможной сферой применения может быть трафаретная печать на текстиле.

*Цель исследования.* В этой статье обсуждается возможность изготовления печатных красок на основе кофейного порошка, кукурузной муки и воды.

*Задачи исследования.* Изготовить печатную краску, подобрать пропорции компонентов, исследовать красящий слой на адгезию по стандарту ASTM D3359, провести проверку на истирание по стандарту ASTM D5264, а также исследовать изменение спектральных характеристик на протяжении 30 дней, после нанесения краски.

Печатная краска состоит из красящего вещества, связующего, растворителя, наполнителя, различных добавок и необходима для передачи информации с оригинал макета на запечатываемый материал [1]. Трафаретные краски не исключение:

1. Красящее вещество – пигменты (обычно нерастворимые в воде) или красители (обычно растворимые).
2. Связующие – обычно смола, растворенная в минеральном масле.
3. Растворитель – растворяет твердые вещества для образования жидкой среды.
4. Добавки – улучшает печатные свойства красок.

Краски на основе кукурузной муки и кофейного порошка уменьшают угрозу для потребителей. Это также уменьшает использование химикатов, которые вредны для окружающей среды. На данный момент уже предпринимались попытки использовать экологически безопасные материалы, для производства печатной краски, дабы снизить экологическую нагрузку окружающей среды, но попытки частично провалились [2]. При условии, что попытка создания чернил из кукурузной муки и кофейного порошка для коммерческого использования будет успешной, тогда возможно улучшение экологичности полиграфического производства и как следствие, снижение налоговой нагрузки на отрасль, но все это в теории.

*Ход исследований:*

1. Нахождение наилучшей пропорции кукурузной муки и воды, которые играют роль связующего и растворителя, чтобы изготовить основу для введения красящего вещества. Точкой отсчета выбрана вода, объемом 100 миллилитров, при исследовании 3 различных пропорций: кукурузная мука 10 грамм (соотношение 1:10), кукурузная мука 15 грамм (соотношение 1,5: 10), и кукурузная мука 20 грамм (соотношение 2:10). Составы были доведены до кипения и оставлены остывать до комнатной температуры. После остывания все три состава нанесены на бумагу, результаты записаны.
2. Найдя наилучшее соотношение муки и воды, проведен поиск наилучшей пропорции кофейного порошка. Замешаны три смеси в пропорциях: 2:1.5:10, 2.5:1.5:10 и 3:1.5:10. Смеси доведены до кипения, после этого охлаждены до комнатной температуры и нанесены на бумагу. Результаты записаны.
3. Проведены исследования на адгезию и сопротивление истиранию полученных изображений.
  - a. Проверена адгезия по стандарту ASTM D3359, при помощи полиграфической ленты №600 [3]. Лента пореза на кусочки и прикреплена к отпечатанной поверхности, затем лента снята естественными усилием.
  - b. Запечатанные поверхности проверены на истирание по стандарту ASTM D5264, на оборудовании RubTester [4]. Испытания проводились по трем циклам истирания: 50, 100, 150.
4. Последним этапом проверена устойчивость к обесцвечиванию. На протяжении 30 дней, при помощи спектрофотометра, велась запись значений  $L^*a^*b$  и  $\Delta E$ .

*Результаты исследования:*

1. Найдена наилучшая пропорция воды и муки.
  - a. Пропорция 1:10 получилась низковязкая. Поверхность изображения гладкая, границы нечеткие, расплывчатые.
  - b. Пропорция 1.5:10 получилась средневязкой. Появилась липкость, края изображения резкие, поверхность гладкая.
  - c. Пропорция 2:10 имеет вязкость выше, чем 1.5:10, но не является высоковязкой или густой. Повышенная липкость, края четкие, поверхность гладкая. Появилась возможность регулировать толщину красящего слоя.  
В результате выбрана третья пропорция, как наиболее подходящая к трафаретной печати по своим свойствам.
2. Найдена наилучшая пропорция смеси воды, муки и кофе (рисунок 1)
  - a. Соотношении 2:2:10 формирует нечеткий цвет, присутствует зернистость. Кроме того, покрытая краской поверхность довольно шероховатая.
  - b. Пропорция 2.5:2:10 имеет оттенок темнее предыдущей. Тон равномерный, без зернистости, поверхность шероховатая.
  - c. Соотношение 3:2:10 имеет все параметры идентичные предыдущему соотношению, из чего можно сделать вывод, что идеальная пропорция – 2.5:2:10.



Рисунок 1. Соотношение кофе:мука:вода

3. Результаты физических характеристик красочного слоя.
  - a. Испытания липкой лентой №600, по стандарту ASTM D3359, показали, что состав 2.5:2:10 имеет прекрасные адгезионные характеристики – на ленте не обнаружено ни одной, видимой глазом, частицы пигмента.
  - b. Тест на истирание, по стандарту ASTM D5264, был успешно пройден. Красочный слой не потрескался, не обнаружено выпадения частиц краски.
4. Спектрофотометр показал значение  $\Delta E = 1.71$  на второй день испытания. По прошествии 30-ти дней результаты показали, что минимальное значение  $\Delta E$  равно 1.08. Разница  $\max$  и  $\min \Delta E < 1$ , это означает, что различия в цвете не заметны для человеческого глаза. Показания спектрофотометра на протяжении 30-ти дней приведены в таблице 1.



Таблица 1. Показания спектрофотометра на протяжении 30-ти дней

Day	L*	a*	b*	ΔE
1	66.31	12.50	38.56	0.00
2	64.64	12.35	38.22	1.71
3	65.15	12.69	38.30	1.20
4	65.20	12.85	38.56	1.16
5	65.36	12.97	38.75	1.08
6	65.85	13.39	39.19	1.18
7	65.67	13.17	39.28	1.17
8	65.62	13.27	39.16	1.20
9	65.98	13.47	39.38	1.31
10	66.16	13.56	39.43	1.34
11	66.16	13.56	39.43	1.38
12	66.23	13.59	39.42	1.39
13	66.26	13.55	39.41	1.35
14	66.31	13.54	39.43	1.36
15	66.32	13.57	39.40	1.36
16	66.35	13.56	39.44	1.38
17	66.33	13.59	39.45	1.41
18	66.34	13.54	39.46	1.38
19	66.35	13.58	39.43	1.39
20	66.36	13.54	39.44	1.36
21	66.30	13.56	39.45	1.38
22	66.32	13.54	39.46	1.38
23	66.37	13.57	39.44	1.39
24	66.34	13.57	39.42	1.37
25	66.36	13.56	39.45	1.38
26	66.35	13.59	39.47	1.42
27	66.36	13.56	39.43	1.37
28	66.31	13.57	39.44	1.39
29	66.36	13.59	39.46	1.41
30	66.34	13.55	39.45	1.38

*Выводы.* На основе кукурузной муки, кофейного порошка и воды изготовлена краска для трафаретной печати из, фактически, подручных средств. Главное качество данной краски – это экологичность и доступность производства.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ваганов В.В. Печатные краски. Состав, получение и применение / В.В. Ваганов, Г.В. Ваганов, Ф.О. Брюс. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 253 с.
2. Apinya Mungaomklang and Weera Chotithammabhorn, “Production of screen printing water-based ink binder from tapioca starch”, Printing technology program, Faculty of Industrial technology, Suan Sunandha Rajabhat University, (2015), p.22.
3. Thanarak Baipruktong, “Design of beverage container for visually-disabled people. Master of Sciences research project”, Printing technology program, Faculty of Industrial Education and Technology, KMUTT, (2011), p.61.
4. Krairop Charoensopa and Wat Ploysri, “Production of Offset Printing Ink with Vegetable Oil Based for Environment”, Printing Industry Department, Faculty of Industrial technology, Suan Sunandha Rajabhat University, (2015)p.42.

РАДИАЛЬНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СТРУКТУРЫ ЭКСТРУДИРОВАННОГО  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Bi-Sb-Te

*Введение.* Полупроводниковые бинарные соединения  $A_2^V B_3^{VI}$  и твёрдые растворы на их основе получили широкое распространение при создании термоэлектрических преобразователей энергии. Типичным и по совокупности наиболее изученным соединением данного класса является теллурид висмута  $Bi_2Te_3$ , на примере которого можно рассмотреть строение и других представителей этой группы.

Несмотря на то, что комплексные исследования электрофизических и оптических свойств теллурида висмута начались в пятидесятых годах прошлого века, его зонная структура остается дискуссионной [1].

Кристаллическая решётка  $Bi_2Te_3$  относится к ромбоэдрической сингонии с пространственной группой  $D_{3d}^5$  ( $R\bar{3}m$ ) [2]. Однако для удобства описания структуры используется и гексагональная элементарная ячейка с параметрами, приведёнными в табл. 1. Структуру  $Bi_2Te_3$  можно представить в виде набора квинтетов, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка и связанных между собой относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса с длиной связи 3.57 Å. Из-за подобного слоистого строения  $Bi_2Te_3$  легко скалывается по плоскостям (0001) [2-3].

Стоит отметить, что путём варьирования отклонения от стехиометрического состава и параметров технологии синтеза удаётся получать образцы  $Bi_2Te_3$  как с дырочным, так и электронным типом проводимости с концентрацией носителей тока до  $1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [4]. В то же время наибольшего распространения в термоэлектрической отрасли достигли не бинарные соединения  $A_2^V B_3^{VI}$ , а твёрдые растворы на их основе, в частности,  $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ .

$Sb_2Te_3$  является полупроводниковым соединением с устойчивым дырочным типом проводимости, кристаллической структурой аналогичной  $Bi_2Te_3$  и концентрацией дырок  $p \sim 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [4,5]. Параметры элементарной ячейки  $Sb_2Te_3$  приведены в табл. 1.

Теллуриды висмута и сурьмы образуют непрерывный ряд изоморфных твёрдых растворов благодаря аналогичному классу симметрии и сходным параметрам решётки. Параметр  $a$  твёрдого раствора уменьшается при переходе от  $Bi_2Te_3$  к  $Sb_2Te_3$  в согласии с правилом Вегарда [2]:

$$a_{Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3} = x a_{Bi_2Te_3} + (1 - x) a_{Sb_2Te_3}, \quad (1)$$

где  $x$  – мольная доля  $Bi_2Te_3$ . Для состава 20% $Bi_2Te_3$  – 80% $Sb_2Te_3$  величина параметра  $a$  равняется 4.288 Å. Параметр  $c$  меняется по составу твёрдого раствора нелинейно [2].

Таблица 1. Параметры решётки  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  [6]

Соединение	Параметры решётки, Å	
	$a$	$c$
$Bi_2Te_3$	4.384	30.450
$Sb_2Te_3$	4.264	30.458

*Целью работы* является анализ радиальной неоднородности структуры экструдированного термоэлектрического материала путем изучения серии рентгеновских спектров.

*Методика эксперимента.* Тройной твёрдый раствор состава 20% $Bi_2Te_3$  – 80% $Sb_2Te_3$

был синтезирован путём непосредственного сплавления исходных компонентов (Bi, Sb, Te) высокой степени чистоты в индукционной литейной машине Indutherm. Полученный гранулированный материал подвергался холодному компактированию и затем экструдировался в атмосфере аргона при температуре  $T \sim 420$  °С. Коэффициент редукции равнялся 10.

Рентгенографические исследования поперечного сечения экструдата, представляющего собой цилиндрический образец диаметром 25.4 мм, проводились с помощью дифрактометра AXS D8 Advance фирмы Bruker. Для съёмки использовалось излучение Cu  $K_{\alpha}$  с длиной волны 1.54178 Å; точной фокусировкой удалось добиться съёмки в областях образца размером 3×3 мм.

*Обсуждение результатов.* На рисунке 1 представлена серия рентгеновских спектров, снятых в различных областях поперечного сечения образца.

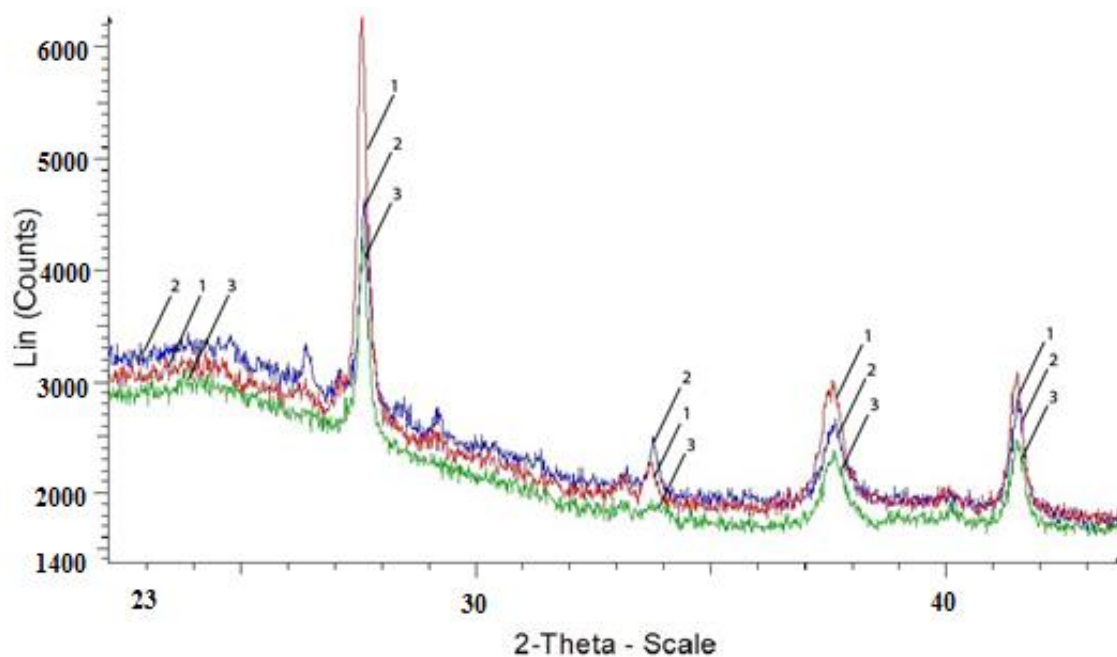


Рисунок 1. Рентгеновские спектры трёх областей экструдированного термоэлектрического материала состава 20%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – 80%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Линия 1 – центральная область экструдата (область №1); линия 2 – область на расстоянии  $\sim \frac{1}{2}$  радиуса от центра экструдата (область №2); линия 3 – область у поверхности экструдата (область №3)

Важной проблемой при изготовлении термоэлектрических материалов методом экструзии остаётся оптимизация их по техническим характеристикам - термоэлектрическим и механическим свойствам. Радиальная неоднородность структуры, отражённая на рисунке 1 в виде изменения интенсивности и расположения рефлексов, является причиной соответствующей неоднородности свойств в поперечном сечении экструдированного материала [7].

Снижение интенсивности рефлексов при движении к поверхности экструдата может свидетельствовать о постепенном отклонении преимущественной ориентации базисных плоскостей от оси экструзии. В то же время в направлении периферийных слоёв, подвергшихся в процессе горячей экструзии интенсивным сдвиговым деформациям, увеличивается количество структурных дефектов - как линейных (дислокации), так и точечных (прежде всего, донорного типа [8]). Влияние данных факторов приводит к заметному увеличению параметров решётки (см. таблицу 2).

Таблица 2. Расчетные параметры решётки для различных областей экструдата

Область	Параметры решётки, Å	
	<i>a</i>	<i>c</i>
1	4.2953	30.490
2	4.2978	30.536
3	4.3007	30.537

*Заключение.* Полученная в данной работе серия рентгеновских спектров дополняет результаты работы [7] в описании неоднородности структуры и свойств экструдированного термоэлектрического материала состава 20%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – 80%Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Радиальное изменение параметров решётки вкуче с изменением интенсивности и расположения рефлексов наглядно демонстрируют результат неоднородного напряжённо-деформированного состояния материала в процессе экструзии.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Nemov S.A., Ulashkevich Yu.V., Rulimov A.A. et al. 2019 *J. Semiconductors* 53(5) 603-606 p.
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. 1972 Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Изд-во «Наука».
3. Lee D-H, Lee J-U, Jung S-J et al. 2014 *J. of Electronic Materials* 43(6) 2255-2261 p.
4. Немов С.А., Благих Н.М., Иванова Л.Д. 2014 *ФТТ* 56(9) 1696-1701 p.
5. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Сидоров Ю.А. 1999 *Неорганические материалы* 35 44 p.
6. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22.
7. Рулимов А.А., Немов С.А., Петрова А.В. 2018 Материалы научной конференции с международным участием Неделя Науки СПбПУ. В сб. Лучшие доклады. Изд-во ФГАОУ ВО СПбПУ Петра Великого. С. 62-65.
8. Hyun D-B, Hwang J-S and Shim J-D 2001 *J. of Materials Science* 36 1285-1291 p.

УДК 621.762

В.В. Екимов, Т.В. Углунц

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### ПОЛУЧЕНИЕ ФОЛЬГИ ИЗ ПОРОШКОВ Ni И Al ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРОВЕДЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССА

*Введение.* Интенсивное развитие науки и техники невозможно без создания новых материалов, обладающих уникальными физико-химическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками. Одними из подобных перспективных материалов являются интерметаллические соединения на основе Ni-Al, полученные из порошков металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (далее СВС).

Получение данных соединений традиционными методами индукционной плавки металлов затруднено из-за их высокой температуры плавления, больших трудо- и энергозатрат, дорогостоящего оборудования, а также сложности получения данных материалов в чистом виде. Поэтому наиболее перспективным методом получения таких соединений является СВС, протекающий в режиме послойного горения, когда фронт горения состава самопроизвольно распространяется по всей системе, благодаря теплопередаче от горячих продуктов к ненагретым исходным веществам, в которых за счет переданной теплоты так же инициируется реакция [1]. Другими словами, практически вся теплота необходимая для протекания реакции образования интерметаллида выделяется в процессе

самой реакции, что существенно позволяет снизить стоимость синтеза, а при проведении его в атмосфере защитных газов чистота продуктов получается намного выше, чем при электродуговой плавке [2].

Сравнительно недавно появилось новая перспектива использования СВС процесса, вернее теплоты, выделяемой при контролируемом синтезе - изготовление начальной заготовки для синтеза в форме фольги с целью дальнейшего проведения СВС и использования теплового эффекта для точного и локального нагрева сложных электронных схем [3]. В данном случае конечный химический состав продуктов не важен, большее внимание уделяется тепловому эффекту и параметрам горения, что определяет цель проведения исследования и две основные задачи.

*Цель работы:* Получения фольги из смеси порошков Ni-Al для дальнейшего проведения контролируемого стабильного СВС процесса, сопровождающегося выделением теплоты, необходимой для стороннего локального нагрева.

*Задачи:*

1. Исследование некоторых физико-химических и технологических свойств смеси порошков и разработка методики изготовления фольги;
2. Стабилизация горения фольги, корректировка состава смеси с целью повышения стабильности процесса СВС.

Для проведения исследований были подобраны порошки алюминия и никеля марок ПА-4 и ПНК-0Т2, соответственно. Из порошков приготавливалась смесь Ni (68,5 масс. %) + Al (31,5 масс. %) в смесителе типа «пьяной бочки». Время смешивания – 1 час.

Ситовый анализ гранулометрического состава показал, что в порошке Al преобладают фракции размером «d» 0,100 мм (66,67%) и 0,063 мм (20,87%); Ni - фракции размером «d» 0,160 мм (21,48%) и 0,063 (68,34%) мм.

Исследование уплотняемости проводилось с помощью холодного прессования смеси на гидравлическом прессе ПСУ-50 без извлечения из пресс-формы, построена кривая уплотняемости (рисунок 1). Компактная плотность смеси найдена расчётным путём и составила 5 г/см<sup>3</sup>.

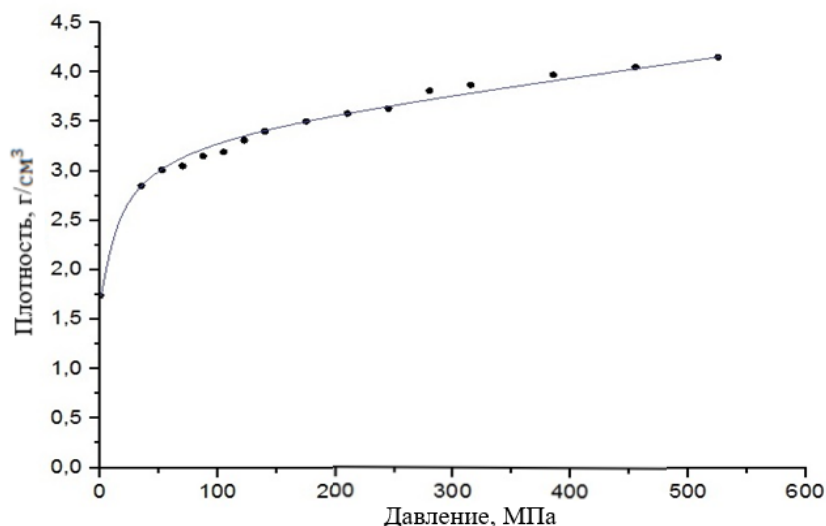


Рисунок 1. Кривая уплотняемости смеси Ni (68,5 масс. %) + Al (31,5 масс. %)

Предварительно спрессованными образцами являлись пластины различной плотности. Прокатка производилась на стане СПП-80 с малыми обжатиями, в её процессе проводились неоднократные замеры толщины получаемой заготовки. Перед экспериментами валки стана

заранее отшлифовывались. Ниже приведены таблицы с параметрами исходных прессовок (таблица 1) и результатами их прокатки с подробным описанием замеров толщины каждого прохода (таблица 2). Результаты прокатки представлены на рисунок 2.

Таблица 1. Параметры приготовленных образцов

Смесь Ni (68, 5 масс. %) + Al (31, 5 масс. %)			
Усилие прессования, Т	2,4	4,8	7,2
Масса, мм	1,0	1,0	1,0
Ширина, мм	8,7	8,7	8,7
Длина, мм	12,2	12,2	12,2
Толщина, мм	1,74	1,70	1,62
Толщина полученной ленты, мкм	25	30	25

Таблица 2. Параметры процесса прокатки образцов

№ прохода	Образец, сформованный при, Т		
	2,4	4,8	7,2
	Толщина, мм		
...	...	...	...
12	0,87	0,87	0,88
13	0,85	0,76	0,77
14	0,59	0,55	0,53
15	0,46	0,39	0,39
16	0,27	0,27	0,28
17	0,19	0,20	0,20
18	0,15	0,15	0,14
19	0,10	0,13	0,11
20	0,09	0,09	0,09
21	0,07	0,08	0,07
22	0,025 (25 мкм)	0,02 (20 мкм)	0,025 (25 мкм)



Рисунок 2 Результаты прокатки образцов

Однако, на практике при поджигании фольги обнаружилась следующая проблема: горение происходит в пульсирующем режиме с малой скоростью и часто может прекращаться до завершения синтеза. Таким образом, процесс горения фольги на данный момент является очень нестабильным. Частичное решение проблемы даёт предварительный нагрев образцов перед синтезом, однако это сложно реализуемо в условиях потенциального применения данной фольги. Для решения данной проблемы было предложено легировать одну порошковую смесь 5% масс. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> d ≤ 100 мкм, вторую – 5% масс. Zr d ≤ 100 мкм, третью – 5% масс. Cu d ≤ 100 мкм. Добавки Zr и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> несколько стабилизировали процесс

горения, так же возросла скорость горения; добавка Cu не внесла существенных изменений. В дальнейшем планируется провести ряд исследований по влиянию химически активных добавок в различной концентрации с целью определения оптимального химического состава фольги, отвечающего требуемым свойствам.

*Вывод:* Нами получена фольга из смеси порошков Ni – Al, определены некоторые физические свойства данной смеси, а также исследовано влияние различных химически активных добавок на стабилизацию процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез итерметаллических соединений. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. – 214 с.
2. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
3. Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. Пособие/ В.Л. Гиршов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. – 385 с.

УДК 620.762

В.В. Соколова, Е.А. Щербакова, Р.А. Паршиков  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКА МЕДИ

*Введение.* Среди процессов интенсивной пластической деформации равноканальное угловое прессование (РКУП) является наиболее простым и эффективным способом получения ультрамелкозернистой структуры в достаточно больших металлических заготовках [1]. Кроме того, этот метод может быть использован для компактирования порошковых материалов, при этом свойства получаемых изделий так же зависят от геометрических параметров матрицы [2], и консолидация порошка происходит за счет твердофазной диффузии в результате больших сдвиговых деформаций, образующихся при проходе заготовки через угол поворота канала.

Одним из главных условий консолидации порошковых материалов является наличие окисления на поверхности частиц, препятствующее твердофазной диффузии и их связыванию в случае компактирования при температурах ниже точки плавления компонентов. Минимизация окислов в порошковых материалах и реализация равномерных сдвиговых деформаций в данной технологии являются факторами, влияющими на компактность и бездефектность материала [3,4], что может также обеспечиваться использованием защитного газа и снижением трения за счет подвижных стенок канала или применения смазок.

*Целью данной работы* является исследование влияния распределения напряжений на степень и характер уплотняемости предварительно спеченных порошковых образцов в результате равноканального углового прессования.

*Материалы и методы.* В качестве исходного образцов был взят электролитический порошок меди ПМС-1, из которого на стане ПСУ-50 при нагрузке 20-40 тонн были спрессованы образцы для исследования пористости до и после спекания и два образца для проведения РКУП. Микрошлиф первой половины образца (без спекания) был исследован на микроскопе на наличие пористости. Вторая половина образца была подвергнута спеканию

вместе с остальными образцами. Спекание проводилось в камерной печи в воздушной атмосфере при температуре 950°C в течение часа. После спекания было произведена оценка пористости первого образца. РКУП образцов проводилось на гидравлическом прессе с максимальным усилием 125 тонн с использованием матрицы с квадратным сечением канала. На поверхность образцов и стенки канала для снижения контактного трения наносилась смазка. Порошковые образцы прессовались с последующим извлечением из пресс-формы путем ее разбора, чтобы предотвратить их разрушение, после чего образцы прошли внешний осмотр на наличие дефектов.

С целью определения пористости были подготовлены шлифы образцов, соответствующие этапам обработки: а) прессование, б) спекание, в) равноканальное угловое прессование. Подготовка для исследования выполнялась с помощью установки для горячей запрессовки образцов и полировального станка с использованием алмазных суспензий. Образцы, полученные в результате РКУП (рисунке 1, а), были исследованы на оптическом микроскопе в направлениях параллельном и перпендикулярном направлению прессования. Было взято четыре пробы в соответствии со схемой раскройки образца (1-4 на рисунке 1б).

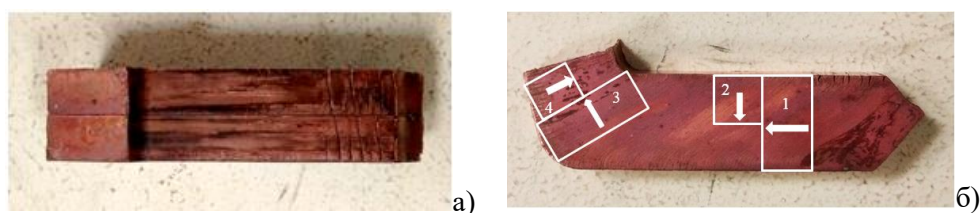


Рисунок 1. Образец после РКУП (а) и схема его раскройки (б)

*Обсуждение результатов.* Исследование пористости образцов, соответствующих состояниям до и после РКУП, проводившееся на основе снимков шлифов с помощью программного обеспечения ImageJ, показало увеличение плотности на каждом этапе (рисунки 2).

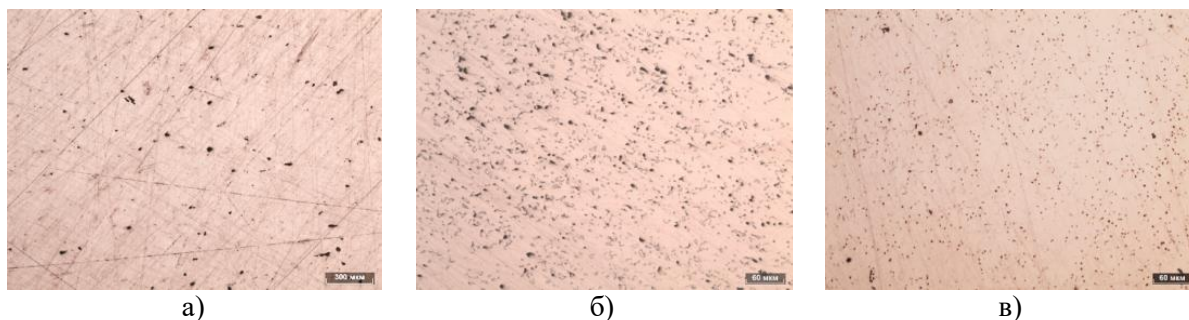


Рисунок 2. Пористость образца без термообработки (а, x50), после спекания (б, x200) и после РКУ прессования (в, x200)

Согласно анализу металлографических снимков, средняя пористость образца, подвергнутого РКУ прессованию, составила 0,5% (рисунки 2в). Она неравномерна, в отличие от пористости спекенного материала (рисунки 2б), равной 1,2% и равномерной во всем объеме, что также характерно для образца, не подвергнутого термообработке (1,3%, рисунки 2а).

В результате спекания на воздухе кроме газовых пор в объеме образца были обнаружены окислы меди, распространившиеся в результате диффузии в объеме материала. В меньшей степени они находятся в центре объема образца и распределены по границам зерен.



Наблюдается переход изменения пористости от края к центру объема образца за счет влияния действия сдвиговых деформаций, способствующих компактированию материала, а также движению пор в направлении к поверхности образца. Более того, происходит деление крупных пор на более мелкие и залечивание последних в центральной части. Крупные поры, оставшиеся в образце после отжига, в результате прессования уменьшились в размере. Их средний диаметр в первом случае составил 4,23 мкм, в то время как после РКУП равен 2,46 мкм, что на 37% меньше, чем неотожженном образце. При этом разница в размере пор между спеченным и не спеченным материалом составляет 0,26 мкм, что означает, что спекание практически не повлияло на изменение пористости.

На кафедре «Технологии и исследование материалов» СПбПУ было проведено с помощью программы DEFORM2D компьютерное моделирование процесса РКУП для компактной меди. На рисунке 3 представлены поля распределения интенсивности напряжений в заготовке. Видно, что распределение очень неравномерно. Прилегающие к внутренней стенке слои материала, находясь во входном канале, испытывают сжатие, а в выходном канале – растяжение.

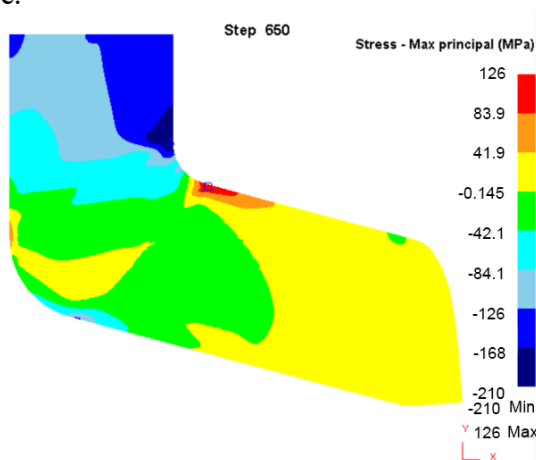


Рисунок 3. Распределение интенсивности напряжений в продольном сечении заготовки при РКУП

Это обстоятельство нашло свое отражение при рассмотрении шлифов, соответствующим перпендикулярному направлению сечения образца, когда в верхней части образца пористость ниже, чем в нижней, что соответствует областям распределения напряжений (и деформаций, соответственно) в рассчитанной модели. Также оно является причиной трещинообразования на расстоянии 1,5 см от правого конца образца (рисунок 1а).

При исследовании снимков микрошлифов в сечении, соответствующем направлению прессования также прослеживалось уменьшение пористости. Минимальная пористость наблюдалась в центральной части, как подвергшейся наибольшему деформированию. В данном случае пористость в области поворота канала составила 1,17% и 0,22% соответственно для приповерхностного слоя и центра. Пористость в сечении, параллельном направлению прессования, меняется от 0,68% до 0,14 от края к центру соответственно.

*Выводы.* В результате выполненной работы была выявлена возможность получения целостных образцов из порошковых материалов с незначительными дефектами поверхности и средней пористостью 0,5%. Такое состояние полученного материала дало возможность оценить распределение пористости. Распределение пористости неоднородно как в продольном, так и в поперечном направлении прессования со средними значениями 0,47% и 0,52% соответственно. Эти значения соответствуют ранее смоделированному распределению напряжений. Центральная часть образцов отличается максимальной плотностью при средней

плотности 99,5%. Можно также утверждать, что РКУП способствует уменьшению пористости на 38% по сравнению с прессовкой и на 42% со спеченной заготовкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Segal V.M. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation //Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Т. 271. – №. 1-2. – С. 322-333.
2. Molotnikov A. et al. Comparison of Different Extrusion Methods for Compaction of Powders //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2011. – Т. 667. – С. 57-62.
3. Valiev R.Z., Langdon T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement //Progress in materials science. – 2006. – Т. 51. – №. 7. – С. 881-981.
4. Kim H.S. et al. Equal channel angular pressing of metallic powders //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland, 2003. – Т. 437. – С. 89-92.

УДК 621.762

В.А. Дмитриев

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ВЛИЯНИЕ ПОМОЛА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

*Введение.* Во всех областях промышленности требуются материалы с уникальным сочетанием свойств, так, например, при производстве контактных вставок токоприемников электрифицированного транспорта и других скользящих электрических контактов, требуются так называемые электрощеточные материалы [1]. Их характеризуют высокая электропроводность, антифрикционные свойства и устойчивость к истиранию, а также, насколько это возможно, высокая твердость.

Свою нишу в данной области давно заняли материалы медь-графит (ГОСТ 26719-85), свойства которых позволяли им долгое время оставаться безальтернативными. Однако, проблема их низкой твердости и, как следствие, склонности к износу оставалась нерешенной до появления композиционных материалов на основе медного порошка с углеродными нанотрубками (УНТ) и нановолокнами (УНВ), показатели которых существенно превосходят показатели вышеупомянутых материалов медь-графит [2].

Хотя существует множество работ, исследующих воздействие углерода на механические и физические свойства медного порошка, эта тема по-прежнему заслуживает пристального внимания, так как изучение самого механизма упрочнения открывает возможности для получения материалов с оптимальными характеристиками в заданных условиях эксплуатации.

В данной работе будет рассмотрена технологическая цепочка получения компактных образцов из медного порошка со включениями углеродных наноструктур, прошедшего предварительный помол; приведены результаты физических и механических испытаний; проведен сравнительный анализ полученных значений с данными о свойствах компактирования без помола.

*Материалы.* Эксперименты проводились на сферическом порошке Cu-159 компании Praxair. Химический состав порошка: Cu >99,9%, Pb<0,001%, O2 <0,15% S <0,002%. Средний размер частиц -  $53 \pm 20$  мкм. В качестве углеродсодержащего газа использовали ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (ГОСТ 5457 – 75). Для восстановления поверхности меди от оксидов и установления необходимой концентрации углеродсодержащего газа использовали водород (H<sub>2</sub>). Продувка до и после синтеза осуществлялась инертным газом (Ar).

*Методика эксперимента.* Газофазный синтез углеродных наноструктур проводится на установке периодического действия. В открытый кварцевый реактор помещается керамическая лодочка, заполненная медным порошком, после чего реактор закрывается и включается подача аргона для продувки. По прошествии 15 минут начинается разогрев печи до температуры синтеза. Когда температура достигнет необходимого значения - 700°C, лодочка помещается в горячую зону печи, включается подача водорода, осуществляется восстановление поверхности порошка. После чего, не перекрывая подачу водорода, добавляют ацетилен, таким образом, чтобы соотношение ацетилен-водород составляло 1:8. Синтез продолжается 20 минут. По окончании процесса осуществляют продувку аргоном до остывания реактора, чтобы можно было безопасно извлечь лодочку.

Ключевым этапом изготовления порошка является механический помол в мельнице планетарного типа (Fritsch Pulverisette 7) в стаканах из нержавеющей стали, стальными шарами диаметром 10 мм с соотношением шары: порошок – 1:8. Для предотвращения окисления медного порошка помол проводили в защитной атмосфере аргона в несколько этапов. На первой стадии, для равномерного распределения углерода исходные компоненты смешивали при 200 об/мин в течение 60 минут. Для упрочнения медной матрицы углеродными наноструктурами порошки обрабатывали при большей скорости вращения - 600 об/мин в течение 60 минут.

Для компактирования образцов из приготовленного порошка используется метод горячего прессования, он также проводится в две стадии. На первой стадии осуществляется холодное прессование при давлении 400 МПа, затем проводится нагрев до температуры 750°C с выдержкой 1 час, после которого проводится горячее прессование при давлении 200 МПа. Полученные образцы представляют собой цилиндры высотой 2.5-5 и диаметром 40 мм.

*Методы исследования.* Исследование микроструктуры травленных компактных образцов проводится с использованием оптического инвертированного микроскопа Leica DMI 5000, при увеличениях X200, X500 и X1000. Изображения порошка получены при помощи сканирующего электронного микроскопа TescanMira 3. Замер твердости проводится по методу Бринелля с использованием установки ZWICK ZHU по ГОСТ 9012 - 59, диаметр шарика 1 мм, нагрузка 10 кгс, время выдержки 10с. Для измерения теплопроводности полученных компактных образцов используется установка TA Instruments DXF 200, проводящая измерение в режиме лазерной вспышки. Испытания по определению коэффициента трения проводятся на установке TA Instruments DHR-2. Схема трения - «кольцо - плоскость». Испытания компактных образцов проводятся при силе нормальной реакции 20 Н и угловой скорости 1 рад/с.

*Экспериментальная часть.* Исходный порошок изображен на рисунке 1(а). В результате синтеза был получен порошок с приростом по массе более 5%. Для дальнейших исследований проводится разбавление чистым медным порошком до концентрации 2 масс.%.

Углеродные образования не обволакивают частицу ровным слоем, а располагаются на ней «кустами», хотя в объеме порошка они распределены равномерно, что показано на рисунке 1(б).

После помола частицы принимают оскольчатую форму и сильно увеличиваются в размерах, следов нанотрубок не видно, рисунок 1(в). Известно, что помол мягких порошковых материалов, таких как медь, придает частицам «тарельчатую» форму. Из этого можно сделать вывод, что частицы значительно упрочнились в процессе помола.

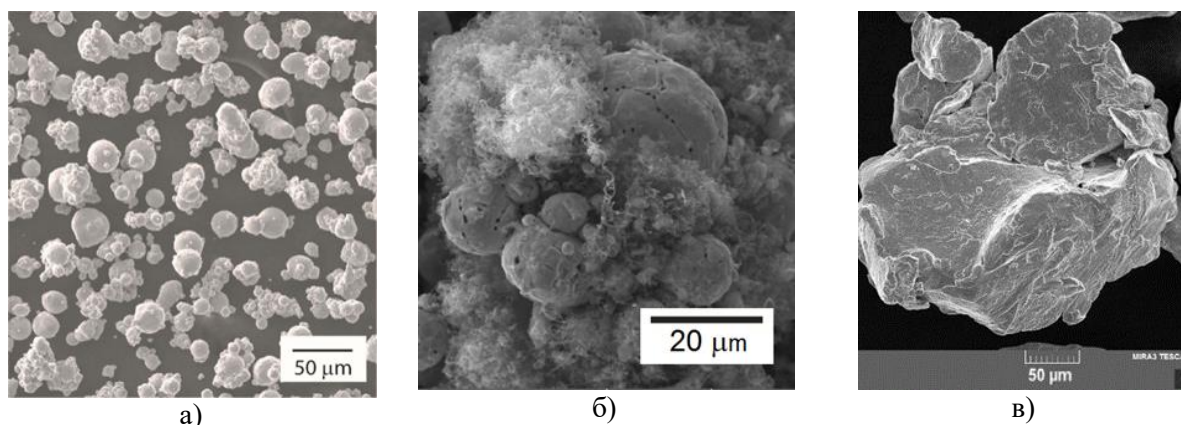


Рисунок 1. РЭМ-изображения порошка после синтеза без (а,б) и после помола (в)

Чтобы объяснить этот эффект рассмотрим микроструктуру шлифа компактированного образца из порошка до и после помола. Частицы до помола на рисунке 2(а) образуют структуру с отчетливыми медными зернами и границами из углеродных наноструктур. Структура материала представляет собой медные и углеродные полосы и завихрения, что показано на рисунке 2(б). Такая структура получается в результате многократного «намазывания» меди и углерода друг на друга в процессе помола.

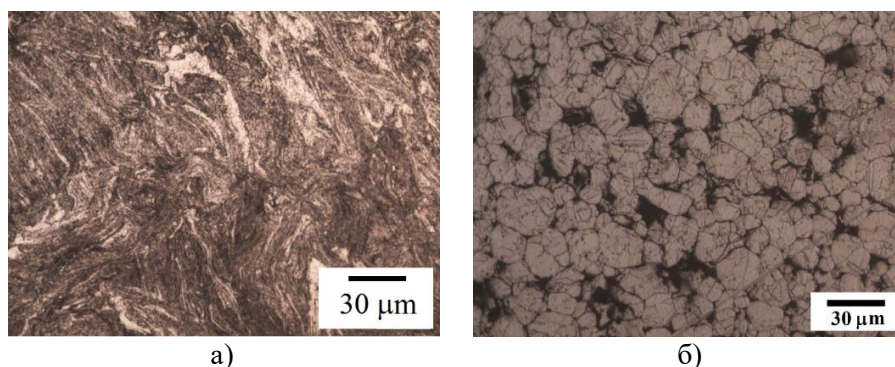


Рисунок 2. Микроструктуры материала медь – 2 масс.% УНВ

Результаты измерений физико-механических свойств приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства материала в зависимости от обработки

Образец	Твердость, НВ	Теплопроводность, Вт/м*К	Коэффициент трения
Без помола	60	240	0.25
С помолом	140	260	0.28

*Обработка экспериментальных данных.* Увеличение теплопроводности не критично, но может быть объяснено тем, что в такой структуре наблюдается большая площадь контакта медь-медь, а именно металл в данной системе отвечает за распространение тепла.

Увеличение коэффициента трения может быть связано с общим упрочнением структуры. Более дисперсно расположенный углерод не может столь же эффективно выступать как смазочный материал, как в случае с необработанным порошком. Среди представленных в литературе [3] моделей упрочнения металлов углеродными наноструктурами наиболее подходящими для данной системы являются: 1) модель «замедления сдвига». Очевидно, что такое распределение нановолокон создает высокие межфазные напряжения, что мешает продвижению дислокаций и, соответственно,

деформации; 2) модель упрочнения за счет измельчения зерна. Наклепанный в результате помола металл рекристаллизуется при спекании, а нанотрубки выступают в роли дисперсно расположенных центров кристаллизации, в то же время углеродная фаза препятствует росту зерна, что может являться основной причиной упрочнения по закону Холла-Петча.

*Заключение.* В ходе работы было установлено, что применение механического измельчения, или иначе, помола для медного порошка с УНТ и УНВ позволяет беспрецедентно повысить твердость компактного материала. Это может дать возможность получения технико-экономического выигрыша при использовании подобных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Что такое электрошётка? [Электронный ресурс]: Mersen – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <http://lfc554.ru/brush01.htm>, свободный
2. Кольцова Т.С. Синтез и свойства композиционных материалов медь-углеродные наноструктуры: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.-С., 2013.165-166 с.
3. А.Н. Скворцова, К.А. Лычева, А.А. Возняковский, Т.С. Кольцова, Т.В. Ларионова. Механизмы упрочнения и свойства композиционных материалов с углеродными нановолокнами. *Materials Physics and Mechanics* 25 (2016) 30-36 с.

УДК 621.45.038.77

Г.В. Демьянов, Е.В. Шалашов  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ЭКРАНИРОВАНИЕ ОТ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ МОДУЛЯМИ НА ОСНОВЕ КОМПАКТНОГО АЛЮМИНИЯ, ПОРОШКА ОБЕДНЕННОГО УРАНА И РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

Модернизация и совершенствование атомной промышленности является одной из главных задач современного государства. При всей пользе атома, существует проблема рационального и безопасного использования ионизирующего излучения. На сегодняшний день известно несколько десятков покрытий и материалов для экранирования. Применение альтернативных материалов для защиты людей и окружающей среды *актуальны* в сферах, использующих радиоактивные изотопы. К таким сферам относятся: военная промышленность, атомная энергетика, медицина, инженерия и др.

*Цель работы* – проектирование модулей на основе компактного алюминия, спрессованного порошка обедненного урана и реакторного графита, способных поглощать и рассеивать ионизирующее излучение ядерных элементов, ядерного топлива и радиоактивных объектов.

*Задачей работы* является расчёт необходимой толщины каждого материала защитной оболочки модуля и создание макета контейнера для транспортировки излучающих объектов.

*Методы исследования.* В работе приведен анализ экранирующих модулей. Расчетным путём получены минимальные значения толщины защитного слоя обедненного урана и реакторного графита, необходимые для поглощения ионизирующего излучения. При помощи средств САПР спроектирован прототип экранирующего контейнера.

Защита от ионизирующего излучения включает в себя поэтапное отсекание четырех видов излучения. Альфа-излучение представляет собой поток ядер гелия, защитной оболочкой от которого может стать лист бумаги, резина, картон. Бета-излучение – это электроны или позитроны, испускаемые в результате бета-распада. Защитой от данного типа излучения является плексиглас, тонкий слой металла, стекло. В нашем случае защитным

слоем от альфа- и бета-излучения является трёхмиллиметровый лист компактного алюминия. Гамма-излучение представляет собой поток фотонов, имеющих высокую энергию и чрезвычайно малую длину волны. Для экранирования от гамма-излучения используют тяжелые металлы (вольфрам, свинец, сталь). Поглощение гамма-излучения тем эффективнее, чем больше атомный номер  $Z$  материала. В данной работе роль поглотителя гамма-излучения возьмёт на себя слой спрессованного обеднённого урана [1]. Нейтронное излучение – это поток нейтронов – частиц, не имеющих электрического заряда. Оно обладает высокой проникающей способностью. Нейтроны активно рассеивают энергию на легких ядрах (вода, полиэтилен). В качестве экспериментального образца будет использован слой реакторного графита [2].

Гамма излучение. Интенсивность гамма-излучения, прошедшего через поглотитель, определяются по экспоненциальному закону Бугера [3]:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1),$$

где  $I$  – интенсивность  $\gamma$  - излучения до прохождения через поглотитель;  $I_0$  – интенсивность после прохождения через поглотитель;  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления

$$x = \rho_U d_\gamma \quad (2),$$

где  $\rho_U$  – плотность поглотителя (обедненный уран);  $d_\gamma$  – толщина защитного слоя для гамма-излучения

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho_U d_\gamma) \quad (3),$$

где  $\mu_m$  – массовый коэффициент ослабления.

$$d_\gamma = \frac{\ln y}{\mu_m \rho_U}, \text{ см} \quad (4),$$

где  $y$  – процент снижения интенсивности излучения. Полученные результаты расчёта приведены в таблице 1.

Таблица 1. Теоретический расчёт минимальной толщины поглотителя из обедненного урана, находящегося под действием нейтронного излучения.

Тип излучения	$y$ , %	$\mu_m$ , см <sup>2</sup> /г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$d$ , см
гамма-излучение	10	0,1238	18,4	1,01

Нейтронное излучение. Ослабление пучка нейтронов происходит по экспоненциальному закону [4]:

$$N = N_0 \exp(-\Sigma d_n), \text{ нейтрон}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \quad (5),$$

$N_0, N$  – значения плотности потока нейтронов до и после прохождения через защитный слой;  $d_n$  – толщина защитного слоя (реакторный графит); Полное макроскопическое сечение ослабления нейтронов в защите определяются по формуле:

$$\Sigma = \sigma n_j, \text{ см}^{-1} \quad (6),$$

Полное микроскопическое сечение ослабления нейтронов в защите рассчитывается по соотношению:

$$\sigma = \sigma_{pz} + \sigma_s, \text{ см}^2 \quad (7),$$

где  $\sigma_{pz}$  – микроскопическое сечение радиационного захвата;  $\sigma_s$  – микроскопическое сечение упругого и неупругого рассеяния. Число ядер в 1 см<sup>3</sup> вещества поглотителя:

$$n_{\text{я}} = \frac{\rho_C N_A}{A} \quad (8),$$

где  $\rho_C, A$  – плотность и атомный вес вещества поглотителя (реакторный графит) соответственно. Преобразовав уравнение (5), получаем формулу для расчета толщины слоя поглощающего материала:

$$d_n = \frac{\ln y A}{(\sigma_{\text{pz}} + \sigma_s) \rho_C N_A}, \text{ см} \quad (9),$$

Полученная в результате расчёта толщина поглощающего слоя приведена в таблице 2.

Таблица 2. Теоретический расчёт минимальной толщины поглотителя из реакторного графита, находящегося под действием нейтронного излучения.

Тип излучения	y, %	A, г/моль	$\sigma_{\text{pz}}, \text{ см}^2$	$\sigma_s, \text{ см}^2$	$\rho_C, \text{ г/см}^3$	d, см
нейтронное излучение	10	12	3,73E-27	4,75E-24	1,8	5,36

Макет защитной стенки, полученной в результате расчётной работы, приведён на рисунке 1.

Послойная штриховка на рисунке 1 указывает расположение поглощающих слоев в конструкции контейнера. Расположение слоев на рисунке 1 слева направо: компактный алюминий (3 мм), реакторный графит (53,6 мм), обеднённый уран (10,1 мм). Суммарная толщина защитного слоя – 69,7 мм.

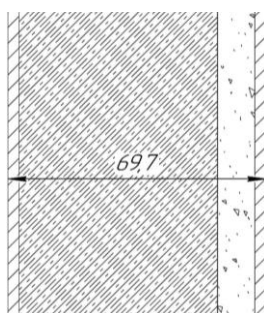


Рисунок 1. Спроектированный по средствам САПР макет стенки контейнера для транспортировки и хранения радиоактивных объектов.

**Выводы.** В результате проведенных расчётов был спроектирован контейнер, имеющий способность экранировать опасное для человека и среды ионизирующее излучение. Конструкция состоит из шести модулей, каждый из которых способен поглощать альфа-, бета-, гамма- и нейтронное излучение. Данные контейнеры могут быть использованы в качестве транспортировки и хранения радиоактивных объектов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Головкин В. Проблемы обеднённого урана (рус.) // Наука и техника: журнал. - 2015. - Сентябрь (т. 112, № 09). - С. 20-24.
2. Ю. С. Виргильев, А. Н. Селезнев, А. А. Свиридов, И. П. Калягина «Реакторный графит: разработка, производство и свойства» // Российский Химический Журнал. Том L (2006) № 1
3. В. Э. Дрейзин, Д. И. Логвинов, А. А. Гримов, Н. В. Сиделева «Физические основы регистрации ионизирующего излучения», учебное пособие, Курск 2013.
4. Машкович В.П., Панченко А.М. Основы радиационной безопасности: Учебное пособие для вузов. - М.: Энергоатомиздат, 1990. Химия и технология углеродных материалов.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОТБРАКОВКИ ОКСИДНО-ЦИНКОВЫХ ВАРИСТОРОВ

*Введение.* Варистор – это полупроводниковый высоконелинейный резистор, обладающий свойством резко уменьшать свое электрическое сопротивление при повышении напряжения. Основной задачей варистора является ограничение импульсных перенапряжений, которые являются одной из главных причин выхода из строя радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры.

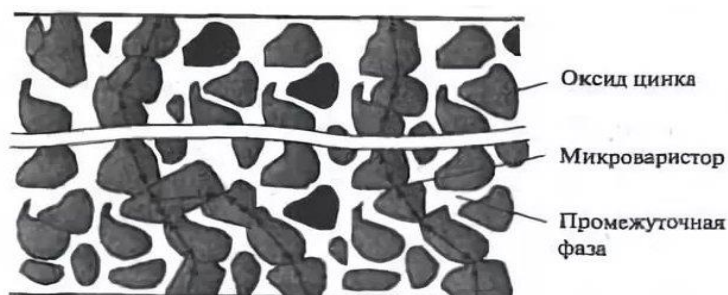


Рисунок 1. Схематичное изображение микроструктуры варистора [1]

Основу варисторной керамики составляют спечённые зёрна  $ZnO$  с низким удельным сопротивлением. Величина кристаллитов зависит от условий обжига и типа легирующих добавок и имеет средние значения от единиц до нескольких десятков мкм. Области границ зёрен обладают сильно выраженной нелинейной зависимостью электропроводности от приложенного напряжения: при изменении напряжения на десятки процентов электропроводность меняется на несколько порядков. Таким образом, межзёрненную границу можно рассматривать как единичный варисторный элемент (как две встречно включенные диодные структуры), а весь варистор – как последовательно-параллельное соединение множества таких элементов (см. рисунок 1). Подобная структура керамики обеспечивает практически равномерное рассеяние энергии импульсов перенапряжения во всём объёме керамического тела и позволяет варьировать свойства варистора в широких пределах путём изменения микроструктуры керамики и ее геометрических размеров [1].

Основными электрическими характеристиками оксидно-цинковых варисторов являются [см. рисунок 2 - ВАХ]:

- Классификационное напряжение  $U_{кл}$  – напряжение на варисторе при пропускании через него постоянного тока заданной величины, обычно 1 мА;
- Коэффициент нелинейности  $\alpha$  – показатель степени нелинейности ВАХ, рассчитываемый как:

$$\alpha \approx \frac{1}{\lg\left(\frac{U_2}{U_1}\right)} \quad (1)$$



Кроме указанных основных электропараметров, для разбраковки «годен/брак», используются следующие дополнительные характеристики:

- Токи утечки  $I_{УТ}$  обычно измеряют при  $\sim 0,8 U_{КЛ}$  на постоянном токе, что приблизительно соответствует максимально допустимому значению рабочего напряжения на варисторе.
- Максимально допустимая рассеиваемая энергия (Q) импульса заданной формы и амплитуды (задается для импульсов длительностью 1-2 мс).

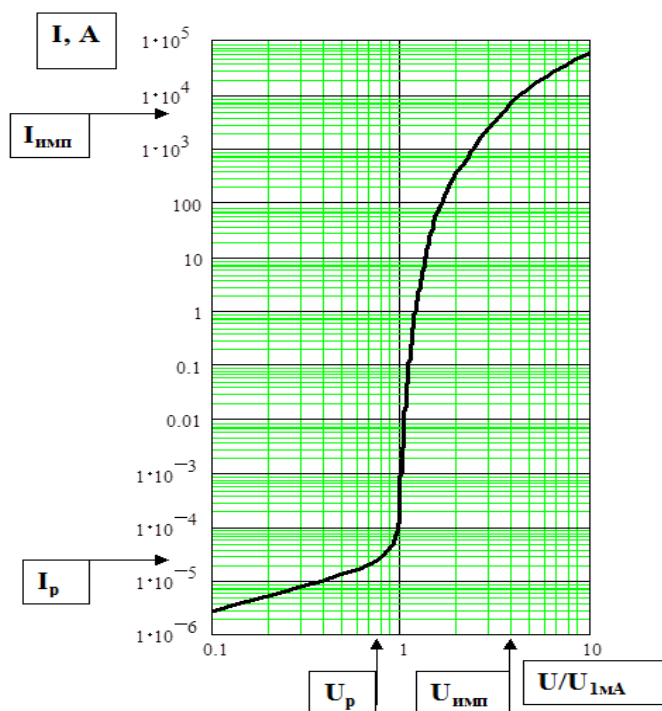


Рисунок 2. ВАХ варистора

Способность варистора выдерживать многократное воздействие импульса без пробоя или критического изменения вольт-амперной характеристики, называется пропускной способностью [2]. Данным параметром можно управлять путем изменения макропараметров образца, а именно его габаритных размеров и способов монтирования на электрическую схему, и микропараметрами: размером зерен и однородностью их распределения по объему. Увеличение размеров варистора ведет к увеличению вероятностью нахождения в его объеме различных дефектов, которые могут привести к неравномерному распределению тепла, в таком случае стоит также озаботиться улучшением теплоотвода образца.

В рабочем режиме результате воздействия на образец электрического тока он может подвергаться деградации, то есть искажению ВАХ в результате разрушения межзеренных границ в результате джоулевого перегрева или различными видами электрического пробоя.

Результаты исследования стабильности характеристик варисторов при воздействии импульсов тока показывают, что степень изменения их вольтамперных характеристик зависит от амплитуды импульса  $I_{max}$  и его длительности, от количества проходящих через варистор импульсов тока и частоты их следования

*Целью работы* является определение и анализ роли влияния различных факторов на пропускную способность варистора, а также разработка методики по отбраковке дефектных/некачественных образцов, с помощью контроля электрических параметров варистора.

*Методика эксперимента.* В работе использовались импульсы тока следующих форм: близкая к полусинусоидальной (длительность переднего фронта  $8 \pm 2$  мкс, длительность полуспада  $20 \pm 5$  мкс) (рисунок 3) и прямоугольной длительностью 2 мс имитирующие, соответственно, грозовые разряды и коммутационные процессы, возникающие в радиоэлектронной аппаратуре [3].

Перед проведением испытаний импульсной электрической нагрузкой, сформированы контрольные выборки. Для этого из партий дисковых и чип-варисторов, взятых с производственной линии, проводился отбор образцов: контроль их внешнего вида и электропараметров. Предполагая наличие возможности взаимосвязи коэффициента нелинейности варисторов и их пропускной способности, проведено также их распределение по значению  $\alpha$  в допустимых пределах для выбранного номинала варисторов.

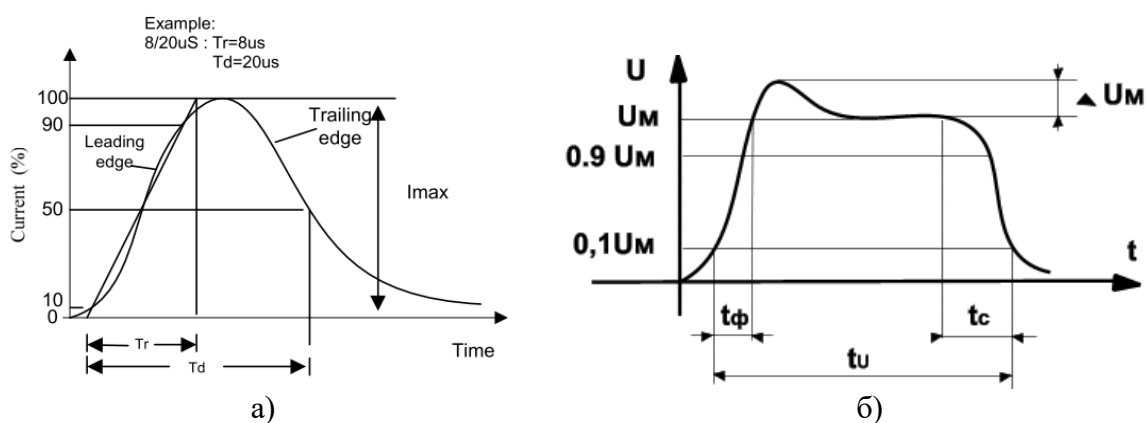


Рисунок 3. Пример импульсов: а) полусинусоидальной и б) прямоугольной формы

*Выводы.* В результате работы были обнаружены неустойчивые к воздействию импульсного тока места в конструкциях испытанных образцов. Определены вероятности отказа для различных варисторов в широких диапазонах испытательных токов различной формы и длительности. Было установлено, что чип-варисторы на 20% менее устойчивее к воздействию длинных импульсов и более чем на 400% более устойчивее при испытании короткими импульсами в сравнении с образцами в дисковом исполнении.

Была установлена слабая корреляция (коэффициент корреляции приблизительно равен 0,24) импульсной устойчивости ОЦВ с исходными значениями коэффициента нелинейности испытанных варисторов. Таким образом, изменение классификационного напряжения в области допустимых значений не оказывает сильного влияния на пропускную способность варистора и не может использоваться для оценки качества.

Также было обнаружено, что образцы варисторов даже при полном соответствии их основных электропараметров, существует вероятность того, что образцы могут подвергнуться различной степени деградации и вероятности разрушения: одни могут выдержать значительное количество импульсов тока без ощутимого изменения  $U_k$  и  $\alpha$ , тогда как у других наблюдалось значительное их изменение. Стоит отметить, что ВАХ таких образцов деградировала не равномерно, как предполагалось ранее, а ступенчато: наибольшее ее изменение зафиксировано в результате воздействия первых пяти импульсов, а в дальнейшем изменения были крайне малы или отсутствовали вовсе. При этом воздействие первого импульса оказывало значительное влияние на токи утечки  $I_{ут}$  образцов. Таким образом, дальнейшее развитие работы предполагает рассмотрение возможности отбраковки варисторов с помощью технологического импульса, не вызывающего деградацию основных электропараметров, но позволяющего выявить дефектные образцы по изменению токов утечки.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Грязнов, Ю. В. Оксидно-полупроводниковые варисторы. Применение. Система параметров. Свойства / Ю. В. Грязнов, Ф. К. Медведев, – М.: ЦНИИ «Электроника», 1989, вып. 2(1446).
2. Демьяненко, К. Б. Исследования импульсных характеристик оксидно-цинковых варисторов / К. Б. Демьяненко, Ф. К. Медведев // Электронная техника, Радиодетали и радиокомпоненты. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1989, вып. 1(74).
3. ГОСТ 30265-95. Варисторы. Метод испытания импульсной электрической нагрузки.

УДК 621.316.9, 666.3/.7

О.А. Дударова<sup>1,2</sup>, П.В. Никитин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup>АО «НИИ «Гириконд»

### РАЗРАБОТКА ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ (ПОЗИСТОРОВ) ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАЩИТЫ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕЙ

*Введение.* В электродвигателях, как и во многих других электротехнических устройствах, могут возникать аварийные ситуации. Наряду с защитой от коротких замыканий, необходима защита электродвигателя от тепловых перегрузок, которые могут возникать по технологическим причинам, а также при тяжелых условиях пуска. Тепловая защита также необходима для ограничения длительности пуска при пониженном давлении [1]. Принцип действия температурной защиты электродвигателей состоит в реагировании встроенных температурных датчиков на увеличение температуры наиболее нагретых частей двигателя, которые через устройства температурной защиты воздействуют на цепь управления, отключающую двигатель.

В качестве датчиков в схемах температурной защиты используют позисторы, которые встраивают непосредственно в обмотку статора [2]. Позисторы – это терморезисторы на основе полупроводникового титаната бария, имеющие значительный по величине положительный температурный коэффициент сопротивления (ПТКС) в некотором диапазоне температур. Титанат бария при комнатной температуре представляет собой сегнетоэлектрик. При температуре Кюри  $\sim 123$  °С он переходит в параэлектрическое состояние, что обуславливает появление позисторного эффекта (увеличение электрического сопротивления на несколько порядков в узком температурном интервале) в полупроводниковом титанате бария.

Титанат бария относится к группе оксидов с общей формулой  $ABO_3$ , где А – двухвалентный элемент, образующий оксиды типа АО, и В – четырехвалентный элемент, образующий оксиды типа  $BO_2$ . Эта группа оксидных соединений кристаллизуется в структурном типе перовскита. Выше температуры фазового перехода  $\sim 120^\circ\text{C}$   $BaTiO_3$  имеет кубическую структуру, в которой ионы  $Ba^{2+}$  располагаются в вершинах кубической ячейки, ионы  $O^{2-}$  – в центрах граней и ион  $Ti^{4+}$  – в центре куба, то есть в центре правильного октаэдра, образованного ионами кислорода [3]. Ниже температуры перехода структура «искажается» до тетрагональной, появляется асимметрия и спонтанная поляризация.

При тепловых перегрузках электродвигателей температура обмотки статора находится в пределах от  $140^\circ\text{C}$  до  $170^\circ\text{C}$  [1-3]. Позисторы, применяемые в качестве датчиков на такие температуры изготавливаются с применением добавки оксида свинца. Путем увеличения содержания в исходной шихте добавки оксида свинца, можно увеличить температуру фазового перехода и соответственно температуру проявления позисторного

эффекта. В области температур синтеза позисторной керамики оксид свинца обладает заметной летучестью, что серьезно влияет на стабильность технологического процесса.

Для применения позисторов в качестве датчиков температурной защиты обмотки статора при температурах, достигающих 170°C, необходимо разработать стабильный полупроводниковый материал с увеличенным содержанием свинца.

*Цель работы:* разработка позисторов для температурной защиты электродвигателей при высоких температурах работы (170°C).

*Материалы и методики.* В данной работе компоненты для получения полупроводниковых терморезистивных материалов были получены методом мокрого смешивания с одновременным измельчением (помолом) в шаровых мельницах, с последующим введением поливинилового спирта, сушкой, синтезом материала, прессованием и спеканием оксидной смеси для получения однофазной поликристаллической структуры.

Основная характеристика позистора для использования в качестве датчика – температурная зависимость сопротивления, измеряемая при мощности измерительного сигнала, не вызывающей дополнительного разогрева позистора – «нулевой» мощности.

Нами было исследовано влияние количества свинца на систему электрических параметров позисторов. Для исследования было взято три состава, в которых содержание свинца составляет: 3,5%/моль, 5,5%/моль, 7,5%/моль. Результаты измерения сопротивления, изготовленных нами позисторов, в диапазоне температур от 25 – 165°C, приведены на рисунке 1.

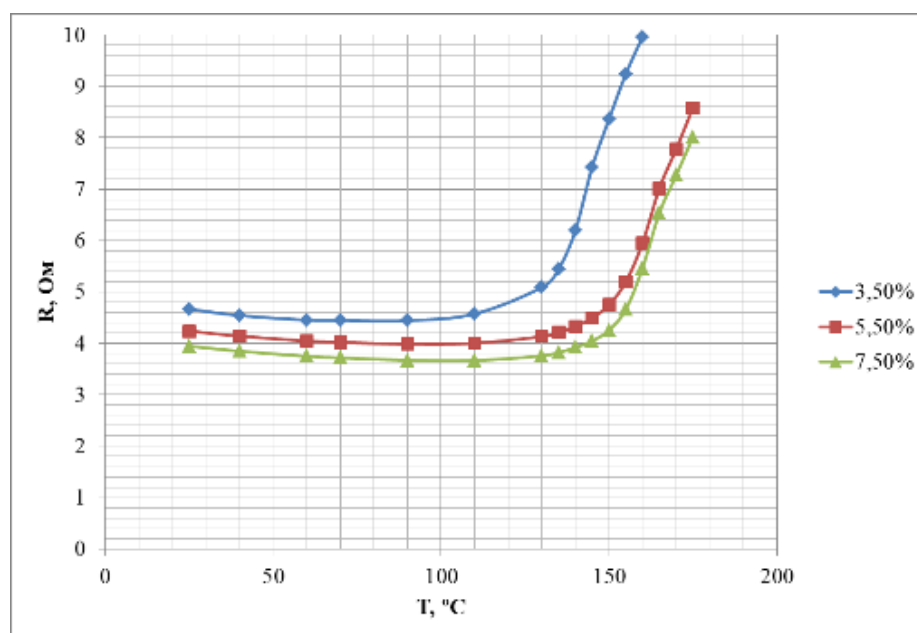


Рисунок 1. Температурная зависимость сопротивления образцов позисторов с различным содержанием оксида свинца

Видно, что чем больше содержание оксида свинца в материале позистора, тем выше температура переключения. Так как основной целью является разработка датчиков температуры на квалификационную температуру 170°C, то количество свинца должно составлять около 9,5%/моль.

Для оптимизации позисторных характеристик нами было изготовлено 4 серии образцов с содержанием свинца 9,5%/моль, которые отличались режимами термообработки: серия 1 – спекание в стандартных условиях 1310°C, 10 мин; серия 2 – синтез материала при 850°C в

течение 12 ч (без спекания); серия 3 - синтез при 800 °С в течение 12 ч и спекание при 1310°С; серия 4 - синтез при 1150°С в течение 3 часов, спекание при 1310°С в течение 10 мин. В качестве исходного материала была использована механическая смесь синтезированного  $Ba_{0,9635}Sr_{0,02}Ca_{0,01}Y_{0,0065}Ti_{1,005}O_3 + Mn_{0,0009} + 2\%SiO_2 + 9,5\%PbO + 8,5\%TiO_2$ .

Для контроля состава полученных материалов были проведены следующие исследования: рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (РСА; РФА); анализ поверхности образцов при помощи растрового электронного микроскопа SEM Supra в диапазоне увеличений от 100X до 500000X с приставкой микрорентгеноспектрального анализа (МРА).

Анализ проводился как на исходной спеченной керамике, так и на полученных растиранием в яشمовых ступках порошках. Для характеристики твердого раствора анализировались дифракционные линии (200) и (002). Определялись параметры, характеризующие тетрагональность кристаллической решетки:  $a$ ,  $c$  и отношение  $c/a$ . Полученные значения для порошковых и керамических образцов находятся в пределах  $a=(3,980-3,998), \text{Å}$ ;  $c=(4,022-4,047), \text{Å}$ ;  $c/a=(1,008-1,013)$ .

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что содержание свинца в составе полученных материалов зависит от условий предварительного синтеза и изменяется от 0,81 вес.% (серия 1) до 3,47 вес.% (серия 3), что меньше количества свинца изначально введенного в шихту. Карта распределения свинца на поверхности образцов представлена на рисунке 2. Столь существенные потери свинца в процессе высокотемпературного синтеза обусловлены тем, что оксид свинца, используемый в качестве исходного компонента, легко испаряется уже при температуре выше 1000°С, тогда как температура синтеза позисторной керамики заметно выше. По результатам анализа, исследуемые образцы однофазны, отдельной фазы  $PbTiO_3$  не образуется, свинец растворяется в титанате бария, что обуславливает повышение температуры Кюри, и соответственно температуры позисторного эффекта.

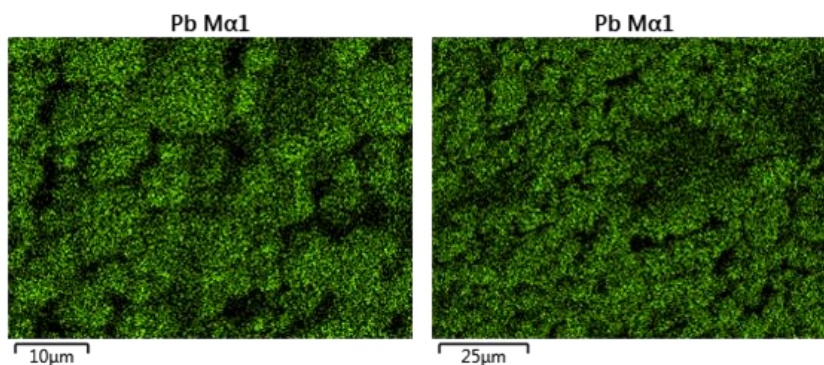


Рисунок 2. Карта распределения свинца по поверхности образцов серии 1 (слева) и серии 3 (справа)

**Выводы.** Была исследована температурная зависимость сопротивления ряда позисторных материалов и определено оптимальное количество оксида свинца в шихте при изготовлении разрабатываемых датчиков – 9,5%/моль. Был проведен рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (РСА; РФА) изготовленных материалов и анализ поверхности образцов при помощи растрового электронного микроскопа. Установлено, что содержание свинца в зерне керамики существенно меньше, чем вводимое в шихту. Для увеличения содержания свинца необходимо в дальнейшем более подробно исследовать режимы предварительного синтеза; возможно введение добавки свинца в виде предварительно синтезированного соединения  $PbTiO_3$  более эффективно для снижения потерь свинца в процессе высокотемпературного синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Защита электродвигателей [Электронный ресурс]: [сайт]. – Санкт-Петербург, 2018. – Режим доступа: <http://www.ruselprom.ru/support/biblioteka-polzovatelya/zashchita-elektrodvigatelya/> (15.09.19)
2. Шефтель И. Т. «Разработка серии терморезисторов с положительным ТКС для температурной защиты электродвигателей» - АО «НИИ Гириконд», 1973.
3. Мэклин Э.Д. Терморезисторы. Пер. с англ./ Под общей редакцией К.И. Мартюшова. – М.: Радио и связь, 1983. 195

УДК 621.316.825.2

И.Г. Ерзамаева<sup>1,2</sup>, П.В. Никитин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup>АО «НИИ Гириконд»

## РАЗРАБОТКА ПОЗИСТОРОВ ДЛЯ ИНГАЛЯТОРА В КАЧЕСТВЕ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

*Введение.* Позистор – резистор, характеризующийся экстремально большими значениями ПТКС в достаточно узком диапазоне температур. Важно, что зависимость  $R(T)$  обратимая. Такая специфическая зависимость  $R(T)$  определяет область использования позисторов: как датчиков температуры, например, в схемах защиты от перегрева, в качестве предохранителей – в схемах защитах по току и напряжению, а также в виде нагревателей.

Основой позисторных материалов являются сегнетоэлектрические твердые растворы полупроводникового титаната бария. Позисторные свойства в полупроводниковом титанате бария появляются в результате введения в состав многокомпонентной добавки.

Позисторный материал, обладающий полупроводниковыми свойствами, образуется в процессе высокотемпературного синтеза ( $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  относится к группе оксидов с общей формулой  $\text{ABO}_3$ , где А – двухвалентный элемент, образующий оксиды типа АО, и В – четырехвалентный элемент, образующий оксиды типа  $\text{BO}_2$ . Эта группа оксидных соединений кристаллизуется в структурном типе перовскита. В зависимости от температуры  $\text{BaTiO}_3$  существует в разных кристаллографических модификациях, которые определяют его электрические свойства. Выше примерно  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температура Кюри для «чистого» титаната бария – температура фазового перехода сегнетоэлектрик/параэлектрик)  $\text{BaTiO}_3$  имеет кубическую структуру: ионы  $\text{Ba}^{2+}$  располагаются в вершинах кубической ячейки, ионы  $\text{O}^{2-}$  – в центрах граней и ион  $\text{Ti}^{4+}$  – в центре куба, то есть в центре правильного октаэдра, образованного ионами кислорода [1]. При температуре  $\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  кубическая структура превращается в тетрагональную: атомы  $\text{Ba}^{2+}$  в параллельных плоскостях смещаются в одном направлении и несколько сближаются с друг другом, атомные плоскости несколько раздвигаются. При температуре ниже точки фазового перехода ( $T_{\text{пер}}$ ) имеющаяся энергия недостаточна для перемещения в какое-либо из шести положений, и атом титана фиксируется в определенном положении: ближе, к одному из атомов кислорода, образуя с ним диполь [1]. Значение температуры переключения ( $T_{\text{пер}}$ ) можно изменять в широком интервале температур, изменяя состав твердого раствора на основе  $\text{BaTiO}_3$ .

Основной характеристикой позисторов является температурная зависимость сопротивления при так называемой «нулевой» мощности, то есть при мощности измерительного сигнала не вызывающей дополнительного разогрева. Зависимость  $R(T)$  принято строить в полулогарифмическом масштабе.

В технических применениях важное значение имеет температурный коэффициент сопротивления [2].

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{T_2 - T_1} \dots (1),$$

где  $T_1$  (°C) — температура, при которой сопротивление увеличивается в два раза по отношению к  $R_{\min}$ ;  $T_2 = T_1 + 20$  °C, °C;  $R_1$  и  $R_2$  — сопротивление при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно, Ом.

Температура  $T_1$  находится ниже температуры фазового перехода сегнетоэлектрик/параэлектрик, а  $T_2$  в области перехода (см. рисунок 1). Данная зависимость  $R(T)$  при «нулевой» мощности важна для применений позисторов в качестве датчиков температуры.

С другой стороны (для других применений), важна другая характеристика позистора — статическая вольт-амперная характеристика (ВАХ), описывающая его поведение под воздействием электрической нагрузки в условиях теплового равновесия с окружающей средой (рисунок 2). Указанная характеристика представляет зависимость напряжения на позисторе от силы проходящего по нему тока в условиях теплового равновесия между позистором и внешней средой. Это значит, что при изменении силы тока через образец, измерения проводятся после установления теплового равновесия между образцом и окружающей средой.

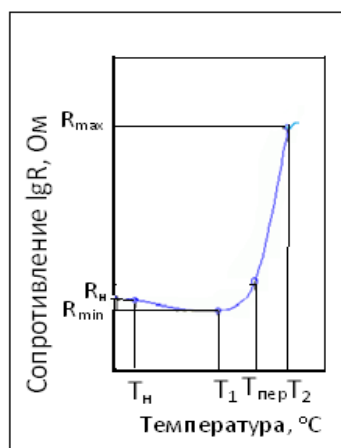


Рисунок 1. Зависимость сопротивления от температуры [2]

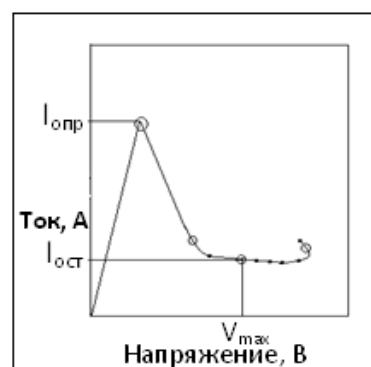


Рисунок 2. Статистическая ВАХ позистора [2]

Поведение позисторов в этом случае характеризуют следующие параметры (определяемые при температуре внешней среды 25 °C):

1. Ток опрокидывания  $I_{\text{опр}}$  — максимальный ток ВАХ, при котором выделяемая в позисторе мощность достаточна для его разогрева выше температуры фазового перехода;
2. Ток срабатывания  $I_{\text{сраб}}$ , допустимый ток при котором сопротивление позистора резко возрастает с увеличением температуры;
3. Максимальное напряжение  $V_{\text{макс}}$  или напряжение, которое может быть приложено к позистору в течение длительного времени;
4. Остаточный ток  $I_{\text{ост}}$  — ток позистора при максимальном напряжении;

Целью работы является создание позисторов для использования в качестве нагревательных элементов при постоянном напряжении 12 В, мощности нагревателя 2,5 Вт,  $I_{\text{опр}} \leq 1$  А и  $\text{ТКС} > 10$  °C<sup>-1</sup>. Температурой Кюри твердых растворов на основе титаната бария, а тем самым и температурой переключения соответствующего полупроводникового материала управляют путем изовалетного замещения бария на стронций, кальций, свинец или титана на олово или цирконий. В нашей работе использовались твёрдые растворы

состава (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. Поскольку проводимость этой группы материалов обусловлена присутствием в них разновалентных ионов титана Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>, то разбавление в подрешетке титана приводит обычно к увеличению удельного сопротивления материалов. В качестве примеси донорного типа использовала иттрий, который в валентном состоянии Y<sup>3+</sup> замещает ионы бария Ba<sup>2+</sup> в А – подрешетке. Для увеличения скачка сопротивления в области ПТКС в материал вводилась примесь марганца и для уменьшения варисторного эффекта в высокоомной области – кремний. Таким образом исследования проводились на материале, состав которого – Ba<sub>0.845</sub>Sr<sub>0.13</sub>Ca<sub>0.02</sub>Y<sub>0.0055</sub>Ti<sub>1.005</sub> + Mn<sub>0.0007</sub> + 2%SiO<sub>2</sub>. Позисторы изготавливали по общепринятой керамической технологии [3]. Изготовленные позисторы были опробованы и приняты потребителем.

Ток опрокидывания (рисунок 2) в первую очередь определяет технические характеристики позистора при использовании его в качестве нагревательного элемента. Помимо этого, (см. рисунок 2) максимальная мощность рассеяния позистора будет зависеть от приложенного напряжения. Для того, чтобы позистор работал, как нагревательный элемент, необходимо, чтобы его рабочая точка находилась правее точки опрокидывания (рисунок 2) При этом мощность рассеяния позистора рассчитывается по формуле:

$$P = I_{\text{опр}} (U_{\text{раб}} - U_{\text{опр}}) \quad (2)$$

Потребляемая в течение некоторого времени  $t$  энергия

$$Q = I_{\text{опр}} (U_{\text{раб}} - U_{\text{опр}}) \times t \quad (3)$$

Для примера оценим возможность использования позистора в качестве нагревателя для ингалятора, который должен распылять 2 мл водного раствора за две минуты с нагревом его от 20 до 45 °С. Тогда количество теплоты необходимое для нагрева:

$$Q = c \times m \times \Delta T \quad (4),$$

где  $c$  – удельная теплоёмкость воды - 4200 Дж/ (кг×°С)  $m$  – масса распыляемого вещества,  $\Delta T$  – разница температур при нагреве ингалятора

Подставив указанные значения в (4), получим,  $Q = 210$  Дж. В качестве нагревательного элемента планируется использовать позистор со следующими характеристиками:  $R_{25} = 39$  Ом,  $U_{\text{опр}} = 6,5$  В,  $I_{\text{опр}} = 0,133$  А., напряжение нагрева 12 В.

Подставив эти значения в (3), получим, что  $Q = 88$  Дж. Таким образом для обеспечения полного нагрева ингалятора потребуется применить три позистора.

*Выводы.* Проведен анализ требований к позисторам при их использовании в качестве нагревателей. В результате проведенных исследований физико-химических и электрических свойств выбран позисторный материал состава Ba<sub>0.845</sub>Sr<sub>0.13</sub>Ca<sub>0.02</sub>Y<sub>0.0055</sub>Ti<sub>1.005</sub> + Mn<sub>0.0007</sub> + 2%SiO<sub>2</sub>, обеспечивающий необходимый набор позисторных характеристик для использования в качестве нагревателя в ингаляторах. Экспериментально показана работоспособность изготовленного позистора.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Мэклин Э.Д. Терморезисторы. Пер. с англ./ Под общей редакцией К.И. Мартюшова. – М.: Радио и связь, 1983. – 195 с.
2. Шефтель И.Т. Терморезисторы. Монография. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука». 1973. – 416 с.
3. Окадзаки К. Технологических керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.



## РЕЛАКСАЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА В СТЕКЛАХ, ПОЛЯРИЗОВАННЫХ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА И АРГОНА

Известно, что термическая поляризация (полинг) силикатного стекла приводит к значительному изменению его структуры таким образом, что после полинга стекло демонстрирует свойства анизотропной оптической среды, в частности, генерацию второй гармоники и линейные электрооптические эффекты [1,2]. Такие свойства могут найти применения в микро- и нанофотонике, интегральной оптике и др. Однако, на сегодняшний день нет полного понимания механизмов формирования этих свойств. Одним из способов получения полезной информации о процессах, происходящих в процессе термической поляризации, является метод термостимулированных токов деполяризации (ТСТД).

Процедура поляризации состоит в приложении к нагретой стеклянной пластинке постоянного электрического напряжения. После определенного промежутка времени пластинку охлаждают до комнатной температуры под приложенным напряжением. Электрическое поле сдвигает положительные ионы щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующих в силикатном многокомпонентном стекле, в сторону катода, что приводит к изменению состава и структуры (а значит физических и химических свойств) прианодной области стеклянной пластинки [3]. Отрицательно заряженные атомы немоستيкового кислорода, оставшиеся в прианодной области и положительные катионы, удаленные из этой области, создают в ней внутреннее электрическое поле [4], которое после охлаждения до комнатной температуры не релаксирует из-за кинетических ограничений. Вторичный нагрев поляризованного стекла снимает кинетические ограничения на релаксацию внутреннего электрического поля, что приводит к обратному дрейфу положительных ионов в прианодную область, который можно характеризовать при помощи измерения соответствующего тока, называемого термостимулированным током деполяризации [5].

Пространственное распределение зарядов после поляризации зависит от многих факторов, в том числе от процесса проникновения в прианодную область ионов-компенсаторов  $H^3O^+/H^+$  из атмосферы. Исходя из этого целью настоящей работы было сравнение релаксации заряда в многокомпонентном силикатном стекле, поляризованном в различных атмосферах.

В исследовании использовалось стекло *Menzel*, закупленное в *AgarScientific*. Состав этого стекла представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав стекла *Menzel* в мол. % [6]

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$	$K_2O$	$MgO$	$CaO$	другие
72,2	1,2	14,3	1,2	4,3	6,4	0,33

Стекланный образец площадью  $25 \times 25$  мм<sup>2</sup> помещался в поляризационную ячейку и фиксировался с двух сторон графитовыми электродами площадью  $20 \times 15$  мм<sup>2</sup>. Собранный образец помещался в печь, нагретую до 300 °С. Затем к образцу прикладывалось различное постоянное напряжение в диапазоне от 250 В до 1,25 кВ с шагом 250 В в течении 20 минут. После этого поляризационная ячейка вынималась из печи и охлаждалась до комнатной температуры под приложенным напряжением. Схематическое изображение установки для поляризации представлено на рисунок 1.

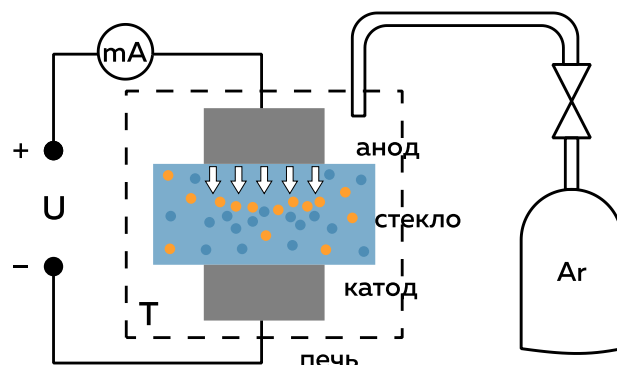


Рисунок 1. Схематическое изображение установки для поляризации

Поляризация проводилась в атмосферах воздуха и аргона. Поляризация в атмосфере аргона предотвращает влияние паров воды, присутствующих в воздухе, на происходящие процессы. В случае поляризации в аргоне использовалась проточная система со скоростью подачи газа 4 л/мин. Зависимости поляризационного тока от времени приведены на рисунок 2.

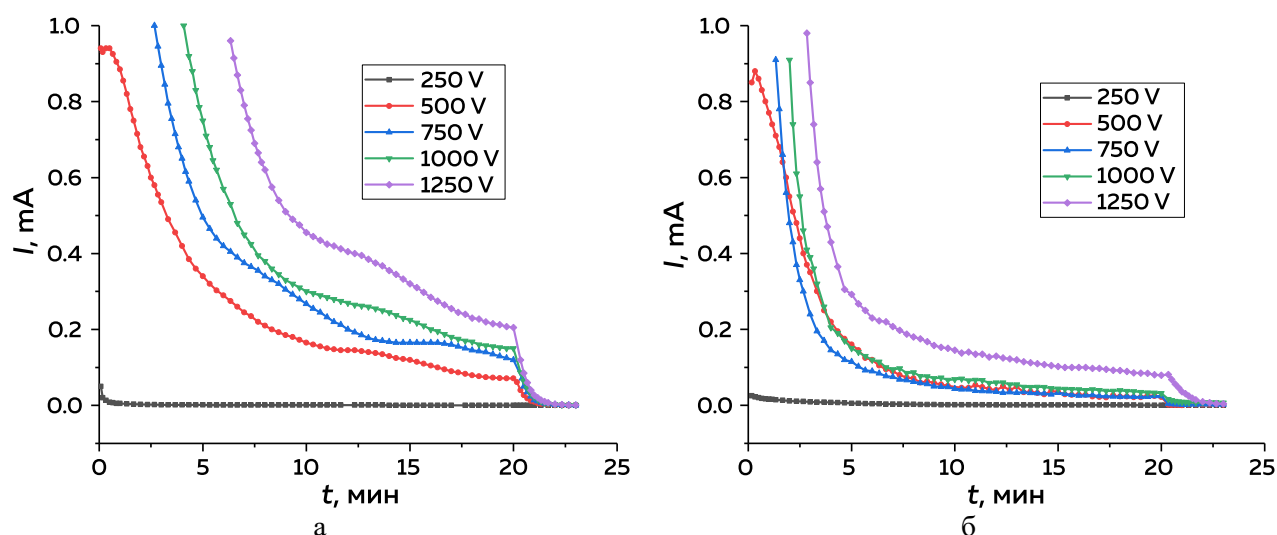


Рисунок 2. Временные зависимости поляризационного тока при различных напряжениях: а) на воздухе, б) в атмосфере аргона

Ионы-компенсаторы, проникая в прианодную область, нейтрализуют часть ее отрицательного заряда, уменьшая тем самым напряженность внутреннего электрического поля, что в свою очередь влияет на поляризационную кривую. Для образцов, поляризованных на воздухе, уменьшение тока поляризации происходит медленнее в сравнении с образцами, поляризованными в атмосфере аргона при том же напряжении. Соответственно, при поляризации в атмосфере аргона, меньше и заряд, прошедший через образец, что количественно характеризуется площадью под кривыми на рисунок 2(а, б).

Если поляризованный образец поместить в печь и линейно нагревать, то ранее сдвинутые положительные ионы начнут дрейфовать обратно в прианодную область. Этот процесс называется деполяризация. Схематическое изображение установки для деполяризации представлено на рисунок 3.

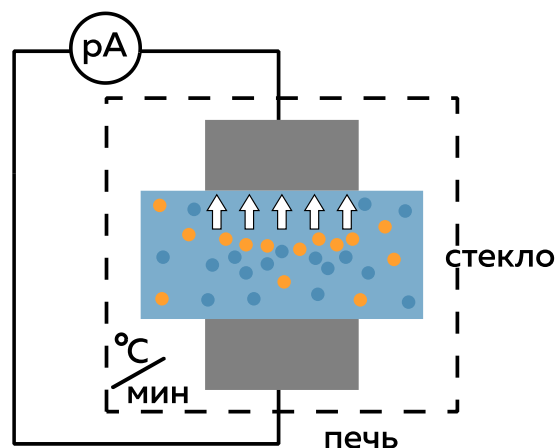


Рисунок 3. Схематическое изображение установки для деполаризации

Результаты исследования релаксации пространственного заряда в стеклах, поляризованных на воздухе и в атмосфере аргона при различном напряжении, приведены на рисунок 4. Спектры ТСТД были измерены от комнатной температуры до 770 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

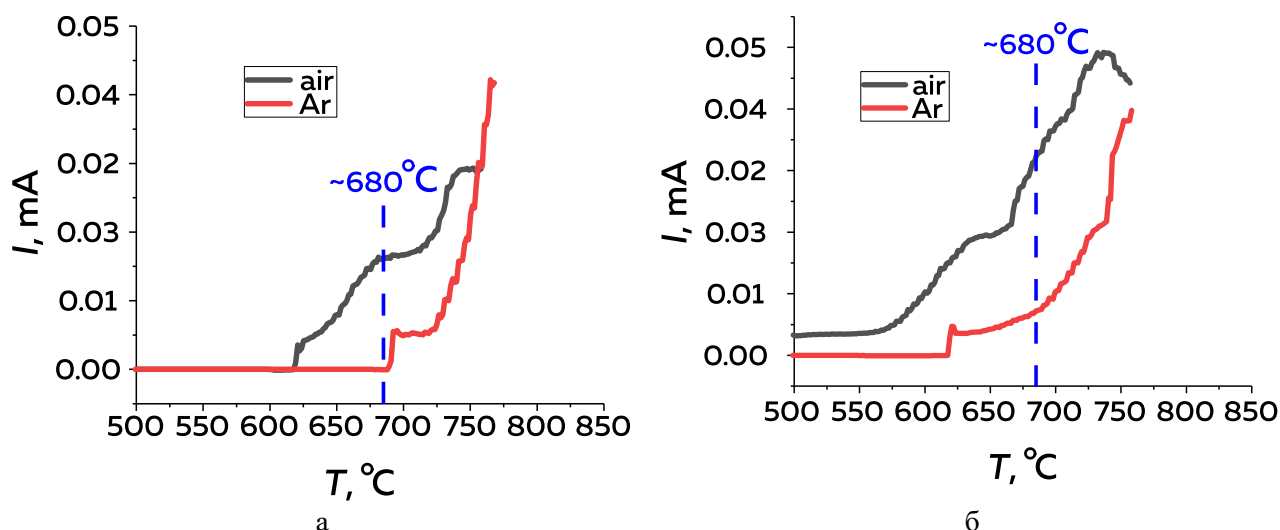


Рисунок 4. Спектры ТСТД силикатного стекла, поляризованного на воздухе и в атмосфере аргона при различных напряжениях: а) 250 В, б) 500 В

Можно наблюдать, что условия полинга значительно влияют на форму спектров ТСТД: 1) заметный ток деполаризации в случае поляризации на воздухе появляется при более низких температурах, 2) на спектрах образцов, поляризованных на воздухе, появляется дополнительный пик в области 680 – 690 °С. Можно предположить, что этот пик связан с дрейфом ионов-компенсаторов  $H^3O^+/H^+$ , которые отсутствуют в случае поляризации в атмосфере аргона.

Различия в спектрах ТСТД позволяет заключить о различии в пространственном распределении зарядов, сформировавшемся в процессе поляризации. Именно, релаксационный пик в области 680 – 690 °С связан с релаксацией ионов-компенсаторов  $H^3O^+/H^+$ .

Исследование было поддержано Российским научным фондом, проект 16-12-10044

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Dussauze M., Rodriguez V., Lipovskii A., Petrov A., Smith C., Richardson K., Cardinal T., Fargin E., Kamitsos E. How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass? // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – pp. 12754 – 12759.
2. Redkov A. V., Melehin V. G., Raskhodchikov D. V., Reshetov I. V., Tagantsev D. K., Zhurikhina V. V., Lipovskii A. A. Modifications of poled silicate glasses under heat treatment // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – V. 503 – 504. – pp. 279 – 283.
3. Carlson D., Hang K., Stockdal G. Electrode “Polarization” in Alkali-Containing Glasses // Journal of the American Ceramic Society. – 1972. – V. 55. – p. 337.
4. Fabbri M., Senna J. R. Models of Ionic Transport for Silicon-Glass Anodic Bonding // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – V. 155. – p. 274.
5. Therman; Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications / Menczel J., Prime R. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. – 696 p.
6. Microscopeslides [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.agarscientific.com/microscope-slides.html>(дата обращения: 10.10.2019).

УДК66.088

А.А. Рокачева, Филатов Л.А.  
Санкт Петербургский политехнический университет Петра Великого

#### УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПЛОСКИХ ПОДЛОЖКАХ

*Введение.* Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой полые цилиндрические структуры из свернутых графеновых плоскостей. Практический интерес к УНТ вызван уникальным комплексом их свойств. Прежде всего, высокой механической и термической прочностью, химической инертностью, экстремальным значением электро- и теплопроводности [1]. Благодаря такому индивидуальному набору свойств, применение нанотрубок в промышленности может быть разнообразным. Для микроэлектроники УНТ актуальны в форме их массивов на плоской подложке. Желательно выращивать трубки нормально поверхности подложки. Такая структура может использоваться как плоские «холодные» катоды с высокой плотностью тока в разнообразных микроламповых устройствах, например, для СВЧ электроники, оптоэлектроники, сенсорики и др. [2].

В данной работе для получения массивов углеродных нанотрубок используется метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ). В методе синтез вещества осуществляется на подложках, покрытых катализатором. При высоких температурах на катализаторе происходит разложение углеродсодержащих газов и выделение углерода в форме УНТ. Использование плазменной стимуляции процесса интенсифицирует рост УНТ и снижает долю в осадках инородных фаз. Применение разряда постоянного тока позволяет получать массивы вертикально выровненных УНТ [3].

*Целью работы* является конструирование и изготовление лабораторной установки как для получения катализатора методом химическое осаждения из газовой фазы (ХОГФ), так и для синтеза углеродных нанотрубок методом ПХОГФ.

Установка включает в себя газо-вакуумную систему, реактор и систему электропитания. Газо-вакуумная система состоит из магистралей дозированной подачи аргона, аммиака, ацетилена и откачной системы. Система электропитания контролирует систему откачки, системы нагрева и контроля температуры осаждения, а также генератор электрического разряда в реакторе.

Для осаждения УНТ был изготовлен вертикальный трубчатый реактор с «холодными» стенками (рисунок 1а). Конструктивно реакторный блок выполнен из кварцевой трубы. Герметизация верхнего и нижнего торцов реактора выполнена по принципу уплотнения Вильсона [4]. Нижнее уплотнение соединено с форвакуумным насосом. Верхнее уплотнение имеет герметично закрепленный подвижный патрубок ввода газовой смеси. Смесь поступает в камеру через боковую перфорацию патрубка. В зависимости от задач патрубок оснащается дополнительными элементами. При осаждении нанотрубок используется дискообразный анод (рисунок 1а), при осаждении катализатора – насадка с тиглем твердого реагента (рисунок 1б). Нагрев осуществляется при помощи резистивной печи, встроенной в кварцевый пьедестал, а также внешней печи.

Для выяснения возможности химического осаждения из газовой фазы, был проведен пробный процесс осаждения железного катализатора. В качестве основного реагента для осаждения железа выбран ферроцен. Для продувки реактора использовался аргон. Параметры проведения эксперимента: температура подложки 500°C; давление в камере - 65 Па; расход аргона - 75 мл/мин; Парциальное давление ферроцена - 0,03 Па; время осаждения - 60 мин. В качестве подложки выступала графитовая шайба.

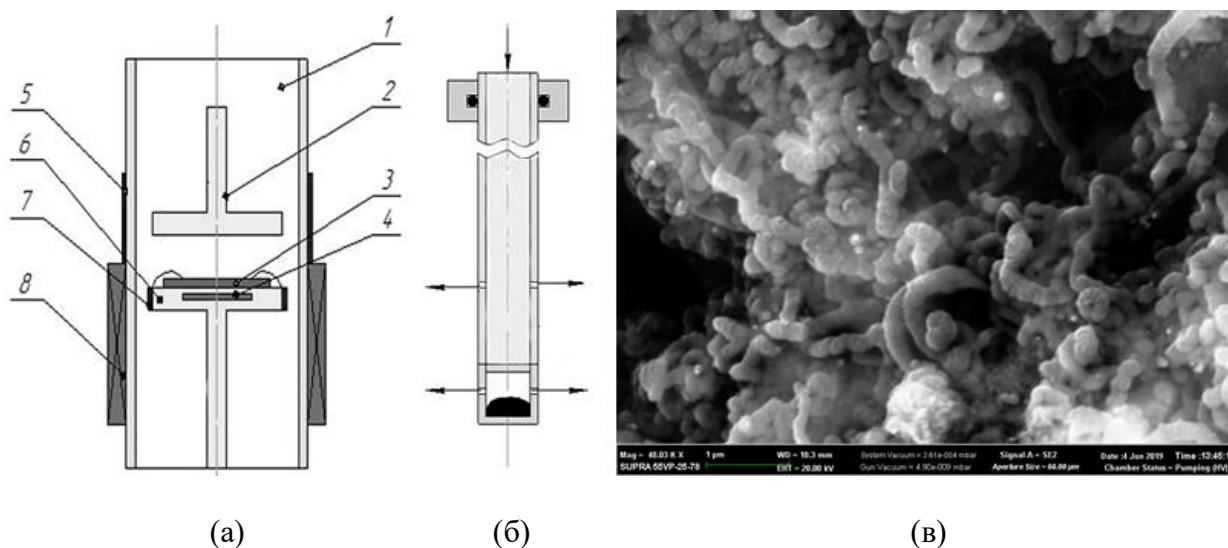


Рисунок 1. а) схематическое изображение реактора для осаждения УНТ 1 –реактор; 2 – анод; 3 – подложка; 4 – внутренняя печь; 5 –сетчатый экран; 6 – катод; 7 – танталовый экран; 8 внешняя печь; б) тигель с твердым реагентом; в) РЭМ – изображение углеродных нанотрубок, полученных на графитовой шайбе

На полученную каталитическую структуру осаждались углеродные нанотрубки. В качестве источника углерода использовался ацетилен, для продувочной смеси были применены аммиак и аргон. Параметры осаждения соответствовали: температура осаждения – 700 °C; соотношение газов  $C_2H_2:NH_3$  - 1:3; давление в камере – 300 Па; ток -15 мА; время осаждения - 10 мин.

На рисунке 1в виден массив углеродных нанотрубок синтезированных на графитовой шайбе. Трубки достаточно плотно заполняют поверхность, что свидетельствует о хорошей структуре катализатора, параметры осаждения которого описаны ранее. Углеродные нанотрубки имеют спиралевидную форму, почти все трубки имеют одинаковую длину в несколько микрон.

Результат эксперимента демонстрирует эффективность изготовленной установки для получения каталитической структуры методом химического осаждения из газовой фазы, а

также для плазмохимического осаждения углеродных нанотрубок. В дальнейшем установка будет использоваться для экспериментов влияния параметров осаждения на рост углеродных нанотрубок.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства /Елецкий А.В.// УФН- 2002. -№ 4-с. 401-438.
2. Бочаров Н.Г. Оптимизация параметров холодного катода на основе углеродных нанотрубок /Бочаров Н.Г, Елецкий А.В. Sommerer Т. J.// Журнал технической физики – 2011.- №4- с.112-116.
3. М. Меуарпан. A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes / М.Меуарпан // Applied Physics – 2009. - №42. – р.4-19.
4. Рокачева А.А. Разработка методики осаждения массивов углеродных нанотрубок. Выпускная квалификационная работа – 2019 -с.41.

УДК 546.05, 666.3, 535.37

Е.И. Вайшля<sup>1</sup>, Е.В. Гольева<sup>1,2</sup>, И.Е. Колесников<sup>3</sup>

1- Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

2 - Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург

3 - Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ИОНАМИ НЕОДИМА

*Введение.* Увеличение требований к характеристикам материалов привлекает внимание к проблеме создания новых структур, либо модификации ранее полученных. Одним из направлений исследования являются оптические свойства. Нанокристаллические порошки, легированные редкоземельными ионами, представляют собой прекрасные люминофоры из-за уникальной 4-f электронной конфигурации. В зависимости от выбранной матрицы и редкоземельных элементов появляются новые механизмы межуровневых переходов, следовательно, и изменение излучательных характеристик материала[1]. В данной работе предметом изучения была выбрана матрица алюмомагниево-шпинели, легированной неодимом, при изменении концентрации ионов Nd (0,01%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2%).

Изучение и получение нанокристаллических порошков, легированных редкоземельными ионами, с новыми или модифицированными свойствами обусловлено широким кругом их применения.  $MgAl_2O_4:Nd^{3+}$  может находить применение в медицине из-за своих люминесцентных свойств и наличия окон прозрачности биологических тканей в диапазоне от 700 до 1200 нм[2,3]. Этот порошок также можно рассматривать в качестве термоиндикатора, поскольку он имеет 3 чувствительных электронных перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , сопровождающихся релаксацией с испусканием кванта света, и неизменность положения полос на спектре в зависимости от температуры среды[4].

*Цель работы:* синтез и исследование свойств алюмомагниево-шпинели, легированной ионами неодима и изучение влияния концентрации ионов-активатора  $Nd^{3+}$  на люминесцентные характеристики нанокристаллических порошков.

*Синтез.* Получение  $MgAl_2O_4:Nd^{3+}$  осуществлялось с помощью золь-гель метода. Используемый модифицированный метод Печини заключается в реакции этерификации между многоосновной кислотой и многоатомным спиртом с последующим двухступенчатым прокаливанием[5]. Температура первого прокаливания ( $T_1$ ) составляла 600°C. Полученный порошок перетирался для образования мелкодисперсной системы с KCl и подвергался

вторичному прокаливанию при температуре ( $T_2$ ) 950°C. Удаление соли проводилось центрифугированием.

*Результаты исследования.* Алюмомагниевая шпинель, легированная неодимом, была исследована рентгенофазовым, энергодисперсионным и люминесцентным методами.

Исследование структуры образцов рентгенофазовым методом проводилось на рентгеновском дифрактометре с излучением Cu-K $\alpha$ 1 (длина волны излучения  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Дифрактограмм алюмомагниевой шпинели, легированной ионами неодима, с 0,1% концентрацией изображена на рисунке 1. По результатам рентгенофазового анализа для образца  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  характерна пространственная группа симметрии — Fd-3m. Объем элементарной ячейки для концентрационной серии составляет  $(520 \pm 2) \text{ нм}^3$ . Поскольку шпинель имеет кубическую сингонию, то параметры по всем направлениям составляют 8.04 нм.

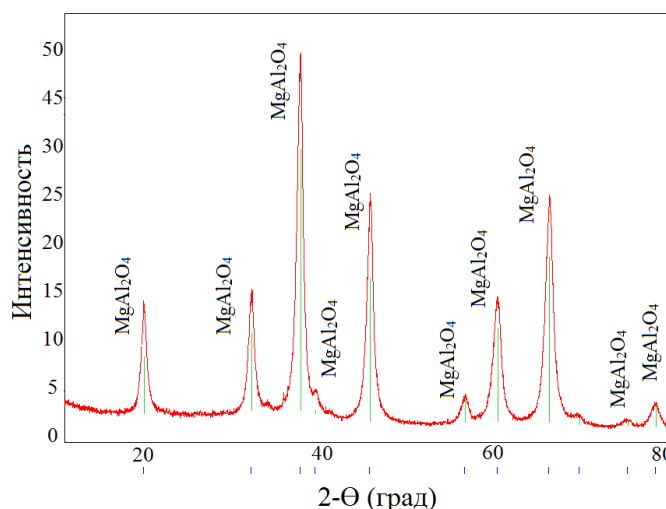


Рисунок 1. Дифрактограмма  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  (0,1% )

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия была проведена для образца  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}$ , чтобы определить элементный состав порошка и процентное содержание элементов, а также обнаружить добавки не вводимых в синтезируемый образец элементов. По результатам энергодисперсионного фазового анализа были определены только элементы O, Mg и Al.

Люминесцентный анализ проводился с целью изучения спектральной характеристики образцов на выявление излучательной способности, изучения кинетики времени фосфоресценции образцов, а также изменения их характеристик в зависимости от концентрации неодима.

На рисунке 2а изображены эмиссионные спектры концентрационной серии  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  при возбуждении 585 нм. В спектрах эмиссии преобладает переход  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  с центром в 1070 нм. Анализируя интенсивность излучения  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  в зависимости от концентрации видно, что для слабелегированных образцов она увеличивается, но при достижении содержания  $\text{Nd}^{3+}$  (0,1%) — уменьшается. Это связано с явлением концентрационного тушения. Выпадение образца с концентрацией  $\text{Nd}^{3+}$  (0,5%) из общей зависимости может быть обусловлено частичным замещением ионами  $\text{Nd}^{3+}$  как ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , так и ионов  $\text{Al}^{3+}$  из-за различия в ионных радиусах. По результатам люминесцентного анализа можно сделать вывод, что наилучшей концентрацией является образец  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  (0,1%).

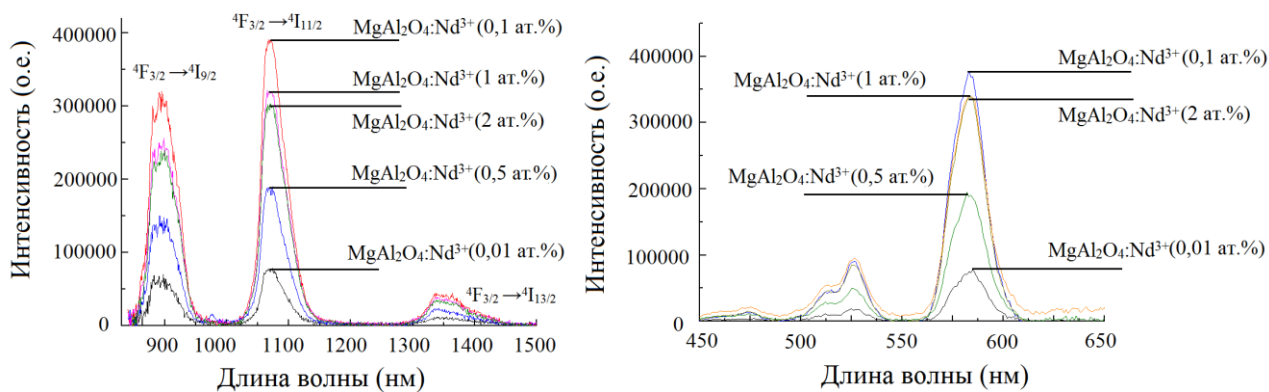


Рисунок 2. (а) Эмиссионный спектр  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  при накачке в атомы неодима на длине волны 585 нм; (б) Спектр возбуждения  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  на длине волны 1070 нм

На рисунке 2б представлены спектры возбуждения концентрационной серии  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ , контролируемого при наиболее интенсивном переходе  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{ем}} = 1070$  нм). Полученные спектры состоят из нескольких линий в видимой области.

Кинетика люминесцентного излучения изображена на рисунке 3. На рисунке 3а изображен график, характеризующий временную зависимость затухания люминесценции для концентрационной серии  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Несмотря на прослеживающуюся тенденцию уменьшения интенсивности с течением времени от 0,01% до 2% для моделирования поведения образцов с концентрациями 0,05, 0,1 и 0,5 % и 1%, 2% были использованы разные функции описания. Это может быть связано с ранее рассматриваемой причиной частичного замещения. Зависимость времени жизни от концентрации изображена на рисунке 3б. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что зависимость носит логарифмический характер.

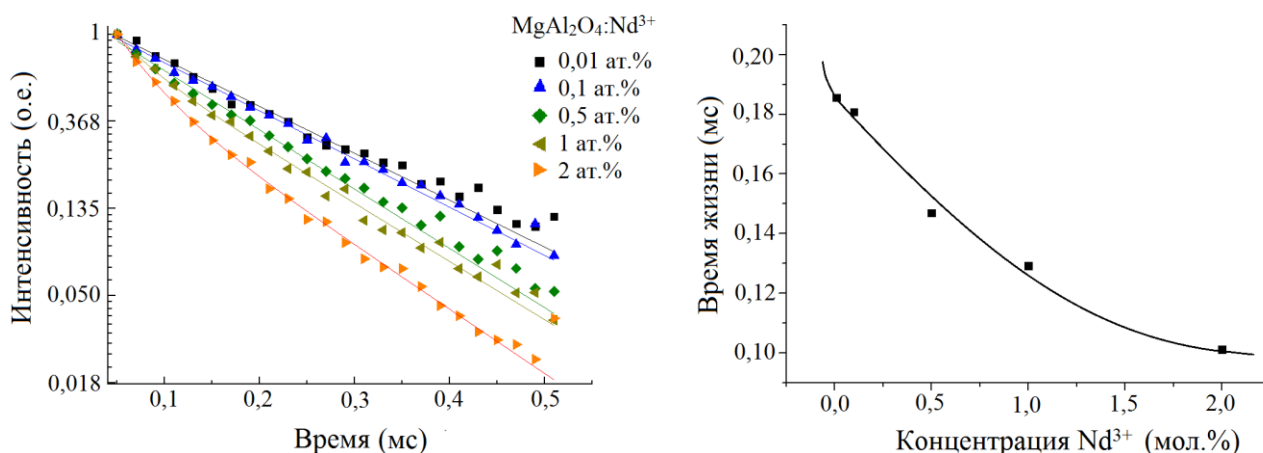


Рисунок 3. (а) Кривая затухания люминесценции для концентрационной серии  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ ; (б) Зависимость концентраций от продолжительности излучения  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$

**Выводы:** По проведенным анализам концентрационной серии синтезированных порошков алюмомагниевого шпинели, легированной ионами неодима, были выявлены структурные характеристики образца, а также был определен образец наиболее оптимальной концентрацией  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  (0,1%).



#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Shao J. et al. Luminescence properties of YVO<sub>4</sub>: Ln (Ln= Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) for white LED by hydrothermal method // Mater. Sci. Semicond. Process. Elsevier, 2018. Vol. 84. P. 58–63.
2. Giljohann D.A. et al. Gold nanoparticles for biology and medicine // Angew. Chemie Int. Ed. Wiley Online Library, 2010. Vol. 49, № 19. P. 3280–3294.
3. Salata O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine // J. Nanobiotechnology. BioMed Central, 2004. Vol. 2, № 1. P. 3.
4. Dereń P.J. et al. Spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup> in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocrystals // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 525. P. 39–43.
5. Kodaira C.A. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method // J. Lumin. Elsevier, 2003. Vol. 101, № 1–2. P. 11–21.

УДК 544.636/638

С.И. Заец, А.В. Семенча

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК ПОЛИАНИЛИНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Введение.* Электрохромными называют материалы, способные обратимо изменять свои оптические свойства под действием приложенного электрического поля в результате протекания электрохимических окислительно-восстановительных реакций. В видимом диапазоне электромагнитного излучения явление электрохромизма заключается в способности пленки окрашиваться при подаче напряжения, сохранять окраску без внешнего воздействия и возвращаться в исходное состояние при изменении направления поляризации. Это явление может быть использовано в создании оптических светофильтров различного назначения. К электрохромным материалам относят: оксиды переходных металлов, координационные комплексы переходных металлов (например, берлинская лазурь), виологены, проводящие полимеры. Среди перечисленных классов проводящие полимеры обладают преимуществами, такими как богатая цветовая палитра, быстрый отклик, гибкость, низкое электропотребление, высокий срок службы [1–3].

В работе проводились исследования полимерных электрохромных пленок полианилина (ПАНИ). В зависимости от степени окисления и протонирования ПАНИ может существовать в различных формах, связанных с обратимыми переходами, каждое из которых обладает своим цветом. При синтезе ПАНИ как правило образуется изумрудно-зелёная соль эмеральдина, в которой половина атомов азота являются окисленными (рисунок 1). При обработке щелочами она переходит в синее эмеральдиновое основание. При восстановлении эмеральдин переходит в бесцветное лейкоэмеральдиновое основание или в бледно-зелёную соль лейкоэмеральдина (в сильноокислой среде). Самой окисленной формой ПАНИ является пернигранилин, соль которого имеет синюю окраску, а основание – фиолетовую. В этом и заключается многоцветный электрохромизм полианилина [4].

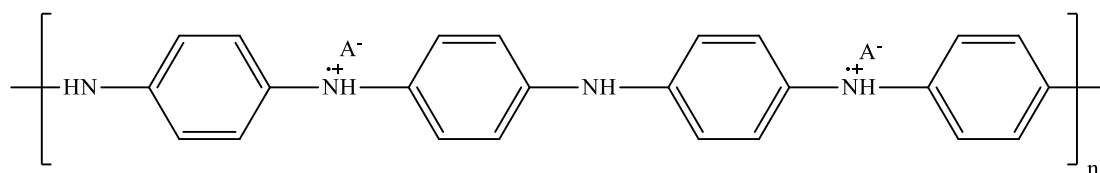


Рисунок 1. Структура полианилина (в состоянии соли эмеральдина) [4]

Простейшее электрохромное устройство представляет собой систему прозрачный электрод – электрохромный материал – электролит – прозрачный электрод. В качестве прозрачного электрода часто используется оксид индия, легированный диоксидом олова (ITO). Этот материал обладает своими достоинствами и недостатками, но он интересен тем, что он также обладает электрохромными свойствами и способен окрашиваться при включении ионов натрия, и даже способен проявлять сверхпроводимость при некоторых условиях [5].

*Актуальность.* Разработка технологии электрохимического осаждения ПАНИ является актуальной задачей, поскольку условия осаждения определяют морфологию плёнки и, следовательно, её характеристики (время отклика, контрастность и т. д.).

*Цели и задачи работы.* Получение электрохимическим методом полимерных плёнок полианилина на прозрачных проводящих электродах – слое оксида индия олова (ITO) и исследование особенностей их электрохромных свойств.

*Экспериментальная часть.* Осаждение тонких плёнок ПАНИ проводили на стеклянные подложки толщиной 2 мм с ITO-подслоем методом электрохимической полимеризации анилина в водном 0,1 М растворе анилина. Осаждение проводили в потенциостатическом режиме при потенциале  $E = 1,3$  В относительно хлорсеребряного электрода (х. с. э) при начальном pH раствора 1,5. В таких условиях в течение 180 секунд осаждения на поверхности ITO сформированы полимерные слои ПАНИ зеленого цвета (эмеральдиновая соль).

Исследование электрохромных свойств полученных полимерных пленок ITO/ПАНИ проводили в слабокислом 3%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при pH=3,5 с использованием метода циклической вольтамперометрии. Снятие циклических вольтамперных кривых (ВАК) проводили со скоростью развертки потенциала равной 10 мВ/с, используя универсальный потенциостат-гальваностат IPC-Pro M фирмы «Volta». Для регистрирования и обработки данных в режиме «программатора» использован компьютер. Сначала снимали катодную ветвь ВАК, смещая потенциал исходной пленки от  $E_{\text{исх}}$  в катодную сторону. При достижении конечного потенциала развертки, направление поляризации менялось на противоположное и снимали анодную ветвь ВАК.

На рисунке 2 представлена катодная (а) и анодная ветви (б) ВАК, полученные на ITO/ПАНИ в 3%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при pH=3,5 в широком интервале потенциалов.

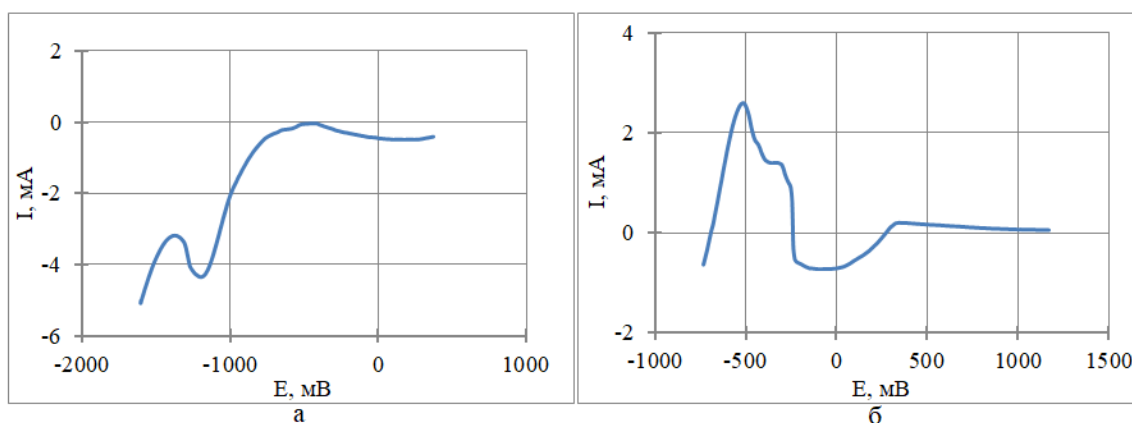


Рисунок 2. Катодная (а) и анодная (б) ветви ВАК, полученные на ПАНИ/ITO в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Снятие катодной ветви ВАК показало, что на ВАК наблюдается две волны. В интервале потенциалов от исходного значения (260 мВ) до -200 мВ пленка ITO/ПАНИ сохраняет исходный цвет. При потенциале -200 мВ и отрицательнее на катодной ветви появляется рост катодного тока до -1100 мВ и пленка ITO/ПАНИ обесцвечивается. Дальнейшее смещение

потенциала в катодную сторону приводит к появлению максимума тока и последующему росту тока при потенциале -1300 мВ и отрицательнее. В этом интервале потенциалов пленка окрашивается в темно-коричневый цвет.

На рисунке 3 представлена катодная ветвь (а) и анодная (б) ветви ВАК, полученные на проводящей подложке ИТО в широком интервале потенциалов в 3%-ном растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH = 3,5. Исходные ИТО-плёнки, полученные методом магнетронного распыления, имели коэффициент пропускания  $T_o = 83\%$  на длине волны 550 нм.

Как видно из рисунка 3, при потенциале -1,228 В на катодной ветви ВАК наблюдается рост катодного тока и появляется окрашивание ИТО-плёнки в тёмно-коричневый цвет. По мере сдвига потенциала в отрицательную сторону степень окрашивания возрастает. При достижении конечного потенциала развертки равного -1360 мВ поляризацию отключали. Это давало возможность проследить устойчивость окрашенного состояния ИТО-плёнок в условиях разомкнутой цепи.

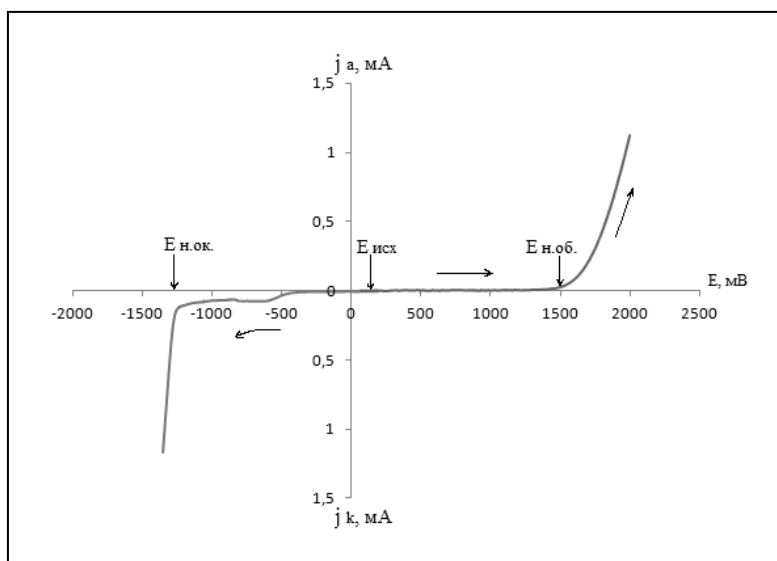


Рисунок 3. Катодная и анодная ветви вольтамперной кривой, полученные на ИТО в 3%-ном растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH=3,5

Таким образом, окрашивание пленки ИТО/ПАНИ в темно-коричневый цвет при потенциале -1,228 В и отрицательнее определяется процессами, протекающими в ИТО пленке в условиях катодной поляризации. Это указывает на то, что полимерные пленки ПАНИ, формирующиеся на поверхности ИТО электрохимическим методом, характеризуются разветвленной структурой, являются высокопористыми и тем самым обеспечивают доступ электролита к проводящему подслою ИТО.

Снятие анодной ветви ВАК (рис. 2, б) на ИТО/ПАНИ в 3%-ном растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH = 3,5 показало, что при смещении потенциала в положительную сторону практически до -500 мВ окрашенное состояние пленки сохраняется. При потенциале -500 мВ и положительнее (вплоть до -200 мВ) пленка обесцвечивается и сохраняет обесцвеченное состояние до 300 мВ. Дальнейший сдвиг потенциала приводит к появлению окрашивания пленки в ярко-зелёный, а затем в голубой (синий) цвет.

Таким образом установлено, что полимерные пленки полианилина, формирующиеся на ИТО подложке электрохимическим методом в 3%-ном растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH=3,5 в потенциостатическом режиме при потенциале  $E = 1,3$  В при начальном pH раствора 1,5, являются высокопористыми с разветвленной структурой. Это позволяет создавать

композитные полихромные покрытия с различным окрашиванием в зависимости от приложенного напряжения.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кондратьев В.В. Электрооптические свойства электрохромных покрытий на основе поли-3,4-этилендиокситиофена и полианилина в полимерных электролитах / В.В. Кондратьев и др. // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2009. – С88—96.
2. Mortimer R.J. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications / R.J. Mortimer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds // Displays. 2005. P.1—18.
3. Erro E.M. Fast electrochromic response of ultraporous polyaniline nanofibers / E.M. Erro et al. // Polymer. – 2014. – P2440—2444.
4. Шишов М. А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // «Молодой учёный». – 2012. – С4—13.
5. Aliev A. E. Reversible Superconductivity in Electrochromic Indium-Tin Oxide Films / E. A. Aliev at al. // Applied Physics Letters. – 2012. – P1—10.

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

<b>Секция «Металлургические и литейные технологии»</b> .....	3
<i>А.А. Клебнев, В.В. Десницкий, Л.В. Десницкая, И.А. Матвеев</i> Особенности формирования отливок из высоколегированной хромоникелевой стали .....	3
<i>А.А. Волгина, В.В. Десницкий, Л.В. Десницкая, И.А. Матвеев</i> Повышение герметичности стальных отливок арматуры .....	5
<i>А.Н. Лычагин, В.В. Десницкий, Л.В. Десницкая, И.А. Матвеев</i> Повышение срока службы арматурных отливок .....	8
<i>Т.В. Ковалёва</i> О механизме формообразования оболочковых форм с применением вариативного давления .....	10
<i>Ле Као Данг, В.М. Голод</i> Проверка гипотезы нормального распределения вторичных междоусных промежутков для стали .....	13
<i>А.В. Никитин</i> Оценка десульфурующей способности рафинировочных шлаков .....	16
<i>Р.А. Сорокин, П.В. Ковалев</i> Исследования различными методами механических испытаний на предел прочности стали марки Х11МНАФБ для достижения оптимального результата прогнозируемого ресурса .....	18
<i>Э.Р. Дубова, В.М. Голод</i> Компьютерный анализ эффективной теплопроводности синтетических формовочных смесей на основе кварца и корунда .....	20
<b>Секция «Металлургия цветных металлов»</b> .....	23
<i>Е.С. Лукьянцева, Д.А. Алферова, В.В. Сергеев</i> Извлечение индивидуальных соединений тяжелой группы редкоземельных металлов из растворов переработки апатитового концентрата .....	23
<i>И.С. Первухин, С.И. Выступов</i> Разработка методики расчета температуры ошиновки алюминиевого электролизера .....	25
<i>М.А. Пономарева, О.В. Черемисина, В.А. Болотов</i> Моделирование процессов извлечения редкоземельных и цветных металлов из вторичного сырья .....	28
<i>Е.А. Постников, С.И. Выступов</i> Сравнение методик расчета падения напряжения в ошиновке алюминиевого электролизера с обожженными анодами .....	31
<i>А.И. Ральникова, В.В. Васильев</i> Использование доломитизированного известняка при переработке щелочных алюмосиликатов .....	33
<b>Секция «Сварка и родственные технологии»</b> .....	37
<i>А.В. Алексеев, Е.А. Валдайцева, О.Г. Климова-Корсмик</i> Модель процесса роста включений $\gamma'$ -фазы в процессе прямого лазерного выращивания с использованием жаропрочных порошков на никелевой основе .....	37
<i>А.В. Архипов</i> Создание изделий со сложной пространственной геометрией путем ее декомпозиции на отдельные элементы .....	39
<i>Я.И. Евстратикова</i> Моделирование тепловых процессов при контактной стыковой сварке сопротивлением разнородных труб .....	43
<i>Г.Б. Фомин, Д. В. Курушкин, О. В. Панченко</i> Механические свойства изделия из титанового сплава ВТ6, полученного методом аддитивного электродугового выращивания .....	45

<i>И.В. Головин, И.В. Иванова, С.Г. Паршин</i> Влияние газовой защиты на свариваемость высокопрочных сталей в условиях ветра .....	47
<i>М.Е. Гошкодера, Н. Жугарев</i> Разработка и оптимизация конструкции плазмотрона .....	50
<i>А.Р. Хисматуллин, И.В. Кладов, О.В. Панченко, Д.В. Курушкин</i> Исследование свойств сварного соединения проволоки из сплава Ti-Ni .....	52
<i>И.В. Кладов, А.Р. Хисматуллин, О.В. Панченко, И. М. Молодцова</i> Применение технологии WAAM для получения градиентной структуры с помощью проволок аустенитного и мартенситного класса .....	55
<i>А.О. Давлетишин, Т. Мукашев, О.Г. Климова-Корсмик, Р. Мендагалиев, Р.С. Корсмик</i> Прямое лазерное выращивание высокопрочной судостроительной стали .....	58
<i>И.С. Просычев, Р.С. Корсмик, А.А. Родионов, И.А. Цибульский</i> Адаптация конструкции гребного винта для производства методом прямого лазерного выращивания .....	61
<i>М.Ю. Трифагина, А.К. Доброходова, А.О. Иванова</i> Влияние сварочных напряжений на диффузию водорода при сварке высокопрочных сталей .....	64
<i>П.И. Зайцев</i> Анализ тепловых процессов при подводной сварке пластин из высокопрочных сталей .....	66
<i>С.Д. Игошин, Д.В. Масайло</i> Функционально-градиентные материалы, полученные аддитивными технологиями .....	69
<i>Е.А. Ярунов, Б.В. Федотов</i> Контактная точечная сварка высокопрочных алюминиевых сплавов .....	73
<i>М.И. Санников</i> Методика расчета режимов прямого лазерного выращивания .....	75
<i>Н.Г. Петров, Б.В. Федотов</i> Контактная точечная сварка высокопрочных сталей кузовов автомобилей .....	78
<b>Секция «Термическая и пластическая технологии и исследования материалов»</b>	<b>81</b>
<i>М.С. Лукасов, Е.А. Тихомирова</i> Разработка методики термоциклических испытаний ..	81
<i>М.Н. Тимофеев, С.Я. Пичхидзе</i> Особенности создания кузнечного молота на принципах электромагнитного ускорителя .....	84
<i>А.В. Батасов, Г.Е. Коджаспиров</i> Построение математической модели пластического течения жаропрочного никелевого сплава при горячей деформации .....	86
<b>Секция «Технология и исследование порошковых материалов»</b> .....	<b>90</b>
<i>В.С. Бальшева, С.А. Котов</i> Исследование свойств и процессов формования механически легированных порошков алюминия с добавками оксидов редкоземельных элементов .....	90
<i>С.К. Чуников, П.А. Кузнецов</i> Разработка технологии получения составных спеченных порошковых заготовок сложной формы методом сварки трением .....	92
<i>К.И. Богданова, С.Д. Другачук, Т.О. Кравченко</i> Качественная оценка технологических свойств медных порошков марок ПМС-1 и ПМР .....	94
<i>А.А. Мельников, П.А. Кузнецов, В.П. Третьяков</i> Разработка технологии изготовления детали «вкладыш» из спеченного порошкового материала .....	97
<i>А.А. Пермикин, М.С. Кузнецов</i> Применение метода СВ-синтеза при получении борсодержащих керамических материалов для защиты от смешанного ионизирующего излучения .....	99
<i>В.А. Ровный, В.В. Ваганов</i> Исследование и разработка печатной краски .....	102
<i>Г.М. Багавдинова, А.А. Рулимов, В.Д. Андреева</i> Радиальная неоднородность структуры экструдированного термоэлектрического материала системы Bi-Sb-Te .....	106

<i>В.В. Екимов, Т.В. Углуниц</i> Получение фольги из порошков Ni и Al для дальнейшего проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и исследование влияния состава на стабилизацию процесса .....	108
<i>В.В. Соколова, Е.А. Щербакова, Р.А. Паришков</i> Исследование равноканального углового прессования порошка меди .....	111
<i>В.А. Дмитриев</i> Влияние помола на физико-механические свойства материалов медь-углеродные наноструктуры .....	114
<i>Г.В. Демьянов, Е.В. Шалашов</i> Экранирование от ионизирующего излучения модулями на основе компактного алюминия, порошка обедненного урана и реакторного графита .....	117
<b>Секция «Технология материалов и изделий микросистемной техники» .....</b>	<b>120</b>
<i>И.А. Архипов</i> Разработка методики предварительной отбраковки оксидно-цинковых варисторов .....	120
<i>О.А. Дударова, П.В. Никитин</i> Разработка терморезисторов с положительным температурным коэффициентом (позисторов) для температурной защиты электродвигателей.....	123
<i>И.Г. Ерзамаева, П.В. Никитин</i> Разработка позисторов для ингалятора в качестве нагревательного элемента.....	126
<i>И.В. Решетов, Д.А. Труфанов, Д.К. Таганцев, А.А. Липовский</i> Релаксация пространственного заряда в стеклах, поляризованных в атмосфере воздуха и аргона .....	129
<i>А.А. Рокачева, Л.А. Филатов</i> Установка для получения массивов углеродных нанотрубок на плоских подложках .....	132
<i>Е.И. Вайшля, Е.В. Гольева, И.Е. Колесников</i> Синтез и исследование нанокристаллических порошков алюмомагниево-шпинели, легированных ионами неодима .....	134
<i>С.И. Заец, А.В. Семенча</i> Исследование электрохромных свойств плёнок полианилина, синтезированных электрохимическим методом.....	137

# **НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбПУ**

Материалы научной конференции  
с международным участием

18–23 ноября 2019 года

## **ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ, МАТЕРИАЛОВ И ТРАНСПОРТА**

Часть 1

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 – научная и производственная литература

---

Подписано в печать 27.01.2020. Формат 60×84/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 9,0. Тираж 40. Заказ 3137.

---

Отпечатано с готового оригинал-макета,  
предоставленного организационным комитетом конференции,  
в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета.  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.