

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

INTERDISCIPLINARY PROBLEMS IN ADDITIVE TECHNOLOGIES

Материалы
III Всероссийского научного семинара
с международным участием

4–6 декабря 2017 г.

Томск 2018

УДК 621.00:004.925.84(063)

ББК 34.4:32.973л0

М43

- Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий** : материалы III Всероссийского научного семинара с международным участием [Электрон. текстовые дан.] ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 113 с.

ISBN 978-5-4387-0818-6

Additive manufacturing, или аддитивные технологии (АТ), включают большое разнообразие различных методов, использующих лазерное и электронно-лучевое сплавление порошков, проволочное и электродуговое аддитивное производство, селективное лазерное спекание, непосредственное лазерное формование, прямое лазерное осаждение, аддитивные процессы, типичные для пластмасс (пластиков) и керамик, такие как ламинирование (послойное) и стереолитографию, а также множество комбинированных методов, сочетающих различные виды воздействий в присутствии разных физических полей. Общая основа всех методов заключается в том, что они представляют собой производственные процессы, претерпевшие быструю эволюцию от сварочных процессов и быстрого прототипирования к производственным процессам особого типа, подходящим для мелкосерийного производства деталей в различных приложениях в области космоса, самолетостроения, машиностроения и медицины. В целом АТ – постоянно изменяющиеся технологии, предоставляющие свободу для дизайнерского творчества, связанного с компьютерным конструированием (Computer Aided Designs (CAD)), формированием конечного продукта (изделия) и созданием материалов и изделий с уникальными свойствами.

Additive technology is layer-by-layer construction or synthesis of a product by means of step-by-step binding of layers of different materials. Additive Manufacturing is the process of making objects from a 3D-model through layer-by-layer binding of materials, as opposed to subtractive manufacturing methods such as traditional machining. These are high technologies developing fast in various sectors, from space to medicine. Tomsk is the most suitable place for the seminar devoted to interdisciplinary problems of additive manufacturing due to various causes. The universities (Tomsk Polytechnic University and Tomsk State University) and the research institutes of Tomsk Scientific Center are the major enterprises in Tomsk. Basic scientific directions include materials science, physics of strength and plasticity of new materials, engineering design of laser and electron beam equipment, development of technologies for materials synthesis and treatment, etc. The activities of Scientific and Educational Center “Modern Manufacturing Technologies” vary from modeling of materials and products to their control and fatigue testing. Special Economic Zone of Technical and Innovation Type was defined by Federal Law of the RF No. 116-FZ as of July 22, 2005 as a part of the Russian Federation territory, where the special business regime is implemented. Therefore, Tomsk provides all necessary conditions for a fruitful discussion in different scientific fields related to additive manufacturing.

УДК 621.00:004.925.84(063)

ББК 34.4:32.973л0

ISBN 978-5-4387-0818-6

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2018

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Al В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПОРОШКОВОЙ ПРЕССОВКИ ИСХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Н.В. Букрина^{1,a}, А.Г. Князева^{1,2}, В.Е. Овчаренко¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

Институт физики прочности и материаловедения

Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

² *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования Национальный исследовательский*

Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

^a E-mail: bookr81@mail.ru

В работе предложена модель высокотемпературного синтеза химических соединений и сплавов в режиме динамического теплового взрыва порошковой прессовки при ее нагреве в стальной цилиндрической пресс-форме. Модель учитывает нагрев стенок реактора тепловым излучением от индуктора, температура которого находится решением отдельной задачи. Результаты численного исследования дают представление о динамике нагрева и физико-химического превращения до стадии компактирования продуктов синтеза. Показано, что неоднородное распределение температуры в прессовке является важным фактором, определяющим динамику процесса и полноту превращения.

Ключевые слова: тепловой взрыв, интерметаллид, математическое моделирование, индукционный нагрев

Введение

Сплавы на основе Ni_3Al привлекают большое внимание благодаря их свойствам, таким как высокая температура плавления, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость и хорошая высокотемпературная прочность. Поведение сплава является аномальным в том смысле, что предел текучести увеличивается при повышении температуры. Аллюминид никеля также обладает хорошей стойкостью к окислению. Однако применение Ni_3Al ограничено из-за его низкой пластичности, большого различия между температурами плавления Ni и Al и экзотермической природы образования этой фазы, делающей процесс синтеза плохо управляемым. Повышение прочности интерметаллического соединения возможно несколькими способами (Kim M.S., 1988; Valiev R.Z., 2006): например, за счет его легирования бором; пластическая деформация; механическое легирование с последующей термической обработкой и др.

Наиболее перспективным методом получения интерметаллидов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (Мержанов А.Г., 1983; Merzhanov A.G., 1995). В основе этого метода лежит нагрев материала или смеси порошков до определенной температуры, при достижении которой происходит самопроизвольная реакция в режиме горения или теплового взрыва. В качестве энергии, способствующей инициированию реакции, используют различные виды тепловых источников (Колотыркин Я.М., 1983; Qin L., 2008; Wei C.T., 2009). Одним из таких источников является индукционный нагрев. Принцип индукционного нагрева проводящих тел базируется на поглощении электромагнитной энергии при возникновении в нагреваемом теле наведенных вихревых токов по закону Джоуля - Ленца.

Экспериментально показано (Ovcharenko V.E., 2017), что высокие скорости реакций в условиях объемного высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения из

исходных элементов создают значительные трудности в управлении процессом формирования структурно-фазового состояния конечного продукта. На помощь приходит математическое моделирование. Наиболее распространенными являются модели с выделением так называемой реакционной ячейки (Ковалев О.Б.,1997; Лапшин О.В.,1996; Лейцин В.Н.,2001; Мержанов А.Г.,1983). Однако динамика нагрева, а также влияние геометрических параметров реактора на процесс синтеза в этих работах не анализируются, хотя именно понятие динамического теплового взрыва, введенное в (Барзыкин В.В.,1964; Мержанов А.Г.,1965; Струнина А.Г.,1965; Струнина А.Г.,1965), позволило говорить о возможности управления этим процессом. Зависимость процесса синтеза от скорости нагрева для некоторых составов обнаружена экспериментально (Барзыкин В.В.,2003), в том числе, для системы Ni-Al. Влияние скорости нагрева на динамику инициирования СВС обнаруживается и в слоевых системах (Кузьменко Д.Н.,2004; Рогачев А.С.,2004), причем твердофазные реакции в фольгах интенсивно протекают уже при температурах около 300°C и сопровождаются образованием прослоек интерметаллидной фазы.

В работах (Ковалев О.Б.,1997; Лапшин О.В.,1996) формулировка модели для системы Ni-Al основана на предположении, что в условиях теплового взрыва реализуется последовательность реакций, соответствующих равновесной диаграмме состояния, однако неоднородностью нагрева порошковой прессовки и стадией нагрева авторы пренебрегают. В (Лапшин О.В.,2000) стадия нагрева фактически отождествляется с медленным процессом зародышеобразования. Инертный наполнитель в смеси никеля с алюминием (Лапшин О.В.,2005) изменяет скорость нагрева смеси, что связано с изменением эффективной теплоемкости и уменьшением суммарного тепловыделения в реакциях. Однако наличие инертных частиц не отражается на модели реакционной ячейки.

В настоящей работе предложена математическая модель высокотемпературного синтеза химических соединений и сплавов в режиме динамического теплового взрыва при нагреве порошковой прессовки в стальной цилиндрической пресс-форме индукционным источником теплоты. Реакционная ячейка не выделяется. Однако кинетический закон учитывает возможное сильное торможение скорости суммарной реакции с накоплением продукта синтеза.

Постановка задачи

Способ получения интерметаллидного композита в режиме динамического теплового взрыва представляет собой достаточно сложный процесс, включающий в себя одновременно протекающие электромагнитные, тепловые и механические явления.

Для упрощения постановки задачи до стадии компактирования порошковой смеси в условиях индукционного нагрева будем анализировать электромагнитную и тепловую задачи раздельно. Математическая постановка задачи для каждой стадии соответствует рисунку 1.

1. Математическая модель процесса формирования источника теплоты за счет электромагнитной индукции включает в себя связанные дифференциальные уравнения теплопроводности и уравнения Максвелла (Зарубин В.С.,2003; Тихонов А.Н.,1990):

$$c(T) \cdot \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda(T) \cdot r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{1}{2} P(T) \left(\frac{\partial H}{\partial r} \right)^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot P(T) \frac{\partial H}{\partial r} \right] = -j\omega\mu_0\mu \cdot H \quad (2)$$

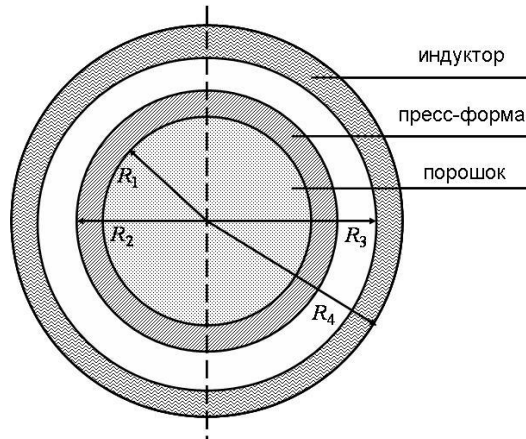


Рисунок 1. Схематическое изображение процесса инициирования реакции в порошковой смеси в режиме теплового взрыва при ее нагреве индукционным источником в стальной пресс-форме-реакторе

$$r = R_3 : \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial H}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

$$r = R_4 : \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad H = H_0 \quad (4)$$

$c(T), \rho(T), \lambda(T)$ - теплоемкость, плотность и теплопроводность соответственно, $P(T)$ - удельное сопротивление материала, H - напряженность магнитного поля, μ - магнитная проницаемость, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, T - температура, j - сила тока, ω - угловая частота колебаний.

С целью выявления качественных закономерностей пренебрежем зависимостью свойств материалов от температуры.

Задача (1) – (4) решена численно по неявной разностной схеме с использованием метода прогонки. Из решения электромагнитной задачи получили зависимость температуры индуктора-нагревателя от напряженности магнитного поля. С телом, имеющим эту температуру, и идет нагрев реагента излучением, для которого нужна следующая часть задачи. Обработка результатов расчетов показывает, что рост температуры можно описать прямой линией

$$T_w(t, H) = at + b, \quad (5)$$

где коэффициенты зависят от величины H_0 .

Таблица. 1. Зависимости коэффициентов в формуле (5).

H_0	a	b
30	98,66	291,75
35	145,35	332,82
40	189,29	355,14

2. Задача об инициировании порошковой смеси в цилиндрической пресс-форме в режиме теплового взрыва при линейном нагреве.

В соответствии с условиями эксперимента, нагрев можно считать однородным по высоте пресс-формы, и, следовательно, распределение температуры и состав смеси будут зависеть только от радиальной координаты. Тогда одномерное уравнение теплопроводности в цилиндрической системе координат для смеси порошков (рис. 1) будет иметь вид

$$0 \leq r < R_1 : \quad c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_1 r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) + QF(T_1, \eta),$$

где $c(T), \rho(T), \lambda(T)$ - средние (эквивалентные) теплоемкость, плотность и теплопроводность смеси, Q - тепловой эффект реакции, функция $F(T_1, \eta)$ - представляет скорость суммарной химической реакции, протекающей в смеси при нагревании.

Кинетическая функция $\varphi(\eta)$ в простейшей теории безгазового горения имеет вид:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n$$

η - глубина или степень превращения исходных веществ в конечные (доля продукта реакции), n - порядок реакции. Константа скорости реакции зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса,

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right). \quad (6)$$

Если скорости реакции зависят от приложенного давления, вместо уравнения Аррениуса используем иной закон (Knyazeva A.G., 1992), тогда

$$F(T, \eta) = k_0 \phi(\eta) \exp\left(-\frac{E - V_a \gamma P}{RT}\right) \exp(-S\eta). \quad (7)$$

В (6), (7) E - энергия активации, k_0 - предэкспоненциальный фактор, R - универсальная газовая постоянная, S - параметр торможения, V_a - активационный объем, γ - некоторая экспериментальная константа, P - давление. Этот закон говорит о том, что реакция может быть активирована не только за счет роста температуры (изменение внутренней энергии), но и вследствие совершения механической работы. Если давление прикладывается к смеси на завершающей стадии процесса синтеза, то оно не оказывает влияния на скорость превращения.

Для стенок цилиндра (Рис. 1) имеем обычное уравнение теплопроводности:

$$R_1 \leq r < R_2: \quad c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_2 r \frac{\partial T_2}{\partial r} \right).$$

Граничные условия имеют вид:

$$r = 0: \quad \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0;$$

$$r = R_1: \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}; \quad T_1 = T_2;$$

$$r = R_2: \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = \alpha \varepsilon (T_w - T).$$

Последнее условие учитывает нагрев стенок пресс-формы (накопление в них тепла, зависящего от толщины стенок и теплоемкости) излучением от индуктора, температура которого следует из решения предыдущей задачи. Далее тепло распространяется по закону теплопроводности.

В начальный момент времени температура веществ задана.

$$t = 0: \quad T_1 = T_0; \quad T_2 = T_0, \quad \eta = 0.$$

Эта задача также была решена численно. Свойства индивидуальных веществ найдены в литературе, а свойства порошка были рассчитаны по правилу смеси. Свойства, использованные в расчетах, представлены в таблице 2.

$R_1 = 2.9$ см, $R_2 = 4.5$ см, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-12}$ Вт/см²·К⁴, $\varepsilon = 0.7$, $V_a = 2 \cdot 10^{-24}$ см³, $E = 128 \cdot 10^3$ Дж/моль, $R = 8.31$ Дж/моль·К, $Q = 7530$ Дж/г.

Таблица 2 Свойства веществ, используемых в расчетах

соединение	λ , Вт/см·К	C_p , Дж/г·К	ρ , г/см ³
Ni ₃ Al	0.27	0.12	23.57
Ст3	0.54	0.502	7.87

Результаты

Разработанный численный алгоритм и программа позволяют проследить не только за изменением температуры по пространству и по времени, но и изучить в динамике образование доли продукта в данном технологическом процессе при различных условиях нагрева; имеется возможность проанализировать место образования зоны воспламенения.

В качестве примера на рисунках 2 показаны распределения температуры (*а,г*), степени превращения (*б,д*) и химического тепловыделения (*в,е*) вдоль радиуса в различные моменты времени. Для данного набора параметров реакция протекает неоднородно. Имеется квазистационарная стадия, характеризующаяся постоянством максимума химического тепловыделения во времени. Реакция начинается в центре и не происходит до конца. Из рисунках 2, *г-е* наглядно видно, что с уменьшением параметра торможения реакция ускоряется и увеличивается полнота превращения; уменьшается максимальная температура в порошковой смеси и изменяется характер образования конечного соединения.

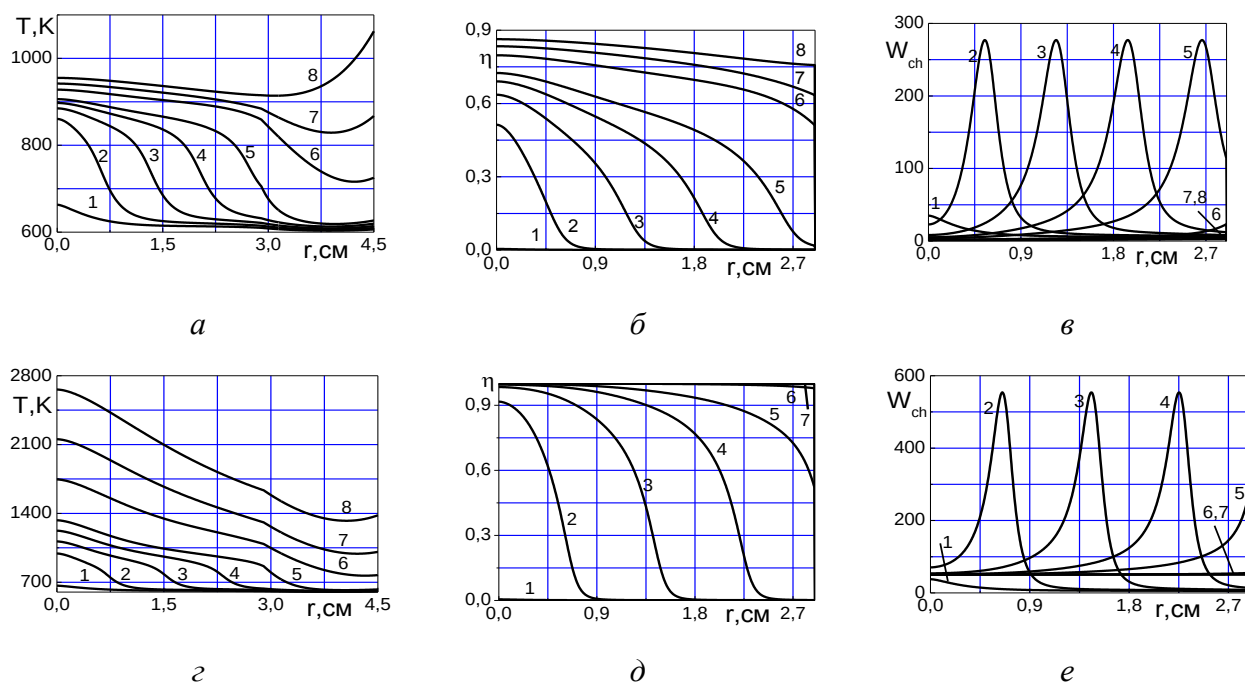


Рисунок 2. Распределение температуры T , доли образования нового продукта η и реакции W_{ch} в различные моменты времени $t = 3, 4, 5, 6, 7, 11, 15, 20$ с при параметрах сглаживания $S = 10$ (*а, б, в*) и $S = 5$ (*г, д, е*) при $k_0 = 3 \cdot 10^9$

Таким образом, в работе показано, что процесс синтеза в данных технологических условиях является неоднородным. Для более детального учета особенностей процесса предполагается учет стадийности химических реакций и зависимости свойств от состава и температуры.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2018-2022, проект № 23.2.2.

Список литературы

1. Kim M.S., Hanada S. et.al Effect of grain size on strength, ductility and fracture in recrystallized Ni_3Al doped with boron, Trans. Jap. Inst. Metals., V.29, №4.-p.274-283 (1988).
2. Knyazeva A.G., Combustion, Explosion, and Shock Waves, V.28, №1 (1992).
3. Merzhanov A.G. History and recent developments in SHS, Ceram. Int., V. 21, Issue 5, p.371-379 (1995).
4. Ovcharenko V.E., Boyangin E.N. et. all Structural-Phase State and Strength Properties of Pressure-Synthesized Ni_3Al Intermetallic Compound, Materials Science Forum, V. 906, pp. 95-100 (2017).
5. Qin L., Hu J. et. all Guo Effect of Al Content on Reaction Laser Sintering of Ni–Al Powder, Science of Sintering, Vol. 40, p. 295–301 (2008).

6. Valiev R.Z., Estrin Y. et. all Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation, JOM, April, p.33-39 (2006).
7. Wei1 C.T, Maddox B.R. et. all Laser shock compression and spalling of reactive *NiAl* laminate composites, American Physical Society: 16 APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, 28 June-3 July, p. 305–308 (2009). Барзыкин В.В. Тепловой взрыв в технологии материалов, Техника машиностроения, № 1, с. 44–52 (2003).
8. Барзыкин В.В., Гонтковская В.Т. и др. К нестационарной теории теплового взрыва, ПМТФ, №3, с.118-125 (1964).
9. Зарубин В.С. Математическое моделирование в технике: Учебник для ВУЗов/Под. ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко.-2-е изд., стереотип.-М.:Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 496с. (2003) (Сер. Математика в техническом университете; Вып. XXI, заключительный).
10. Ковалев О.Б., Фомин В.М. Модель структурных преобразований в реагирующей дисперсной смеси в условиях безгазового горения, ПМТФ, т.38, №1, с.58-64 (1997).
11. Колотыркин Я.М. Физическая химия. Современные проблемы, Москва: Химия, т.3, 224 с. (1983).
12. Кузьменко Д.Н., Устинов А.И. и др. Влияние скорости нагрева на температуру воспламенения многослойной фольги *Ti/Al*, Автоматическая сварка, № 11, с.24-27 (2004).
13. Лапшин О.В., Боянгин Е.Н. и др. Термокинетические характеристики конченной стадии теплового взрыва порошковой смеси $3Ni+Al+TiC$, ФГВ, т.41, № 1, с.73-80 (2005).
14. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Влияние стадии нагрева на условия воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием, ФГВ, т. 36, № 5, с.22-26 (2000).
15. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов, ФГВ, т. 32, № 3, с. 68–76 (1996).
16. Лейцин В.Н., Скрипняк В.А. и др. Компьютерное моделирование механохимических процессов в порошковых смесях, Труды Международной конференции RDAMM, т.6, ч.2, Спец.выпуск, с. 261-265 (2001).
17. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, Физическая химия, т. 3, № 44, с. 6–45 (1983).
18. Мержанов А.Г., Струнина А.Г. Закономерности теплового взрыва в условия нагрева с постоянной скоростью, Научно-технические проблемы горения и взрыва, №1, с. 59-69 (1965).
19. Рогачев А.С., Григорян А.Э. и др. Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок *Ti/Al*, ФГВ, т.40, № 2, с. 45–51 (2004).
20. Струнина А.Г., Гонтковская В.Т. и др. Динамические режимы теплового взрыва. III. Температурное поле при нагреве и вопросы перехода от самовоспламенения к зажиганию, ФГВ, №3, с.36-40 (1965).
21. Струнина А.Г., Мержанов А.Г. и др. Динамические режимы теплового взрыва. II. Закономерности теплового взрыва в условиях охлаждения с постоянной скоростью, ФГВ, №2, с.108-114 (1965).
22. Тихонов А.Н., Кальнер В.Д. и др. Математическое моделирование технологических процессов и метод обратных задач в машиностроении, М.: Машиностроение, 264с. (1990).
23. Филимонов В.Ю., Кошелев К.Б. Адиабатический тепловой взрыв в дисперсных конденсированных системах с ограниченной растворимостью реагентов в слое продукта, ФГВ, т.49, №4, с. 91-100 (2013).

MATHEMATICAL MODEL OF HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE INTERMETAL COMPOSITE IN THE MODE OF THE POWDER COMPACT THERMAL EXPLOSION AT ITS HEATING IN A STEEL CYLINDRICAL PRESS FORM BY INDUCTION SOURCE OF HEAT

Bukrina N.V.^{1,a}, Knyazeva A.G.^{1,2}, Ovcharenko V.E.¹

¹ *Institute of Strength Physics and Materials Science
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

² *National Research Tomsk Polytechnic University
Lenina avenue, 30, 634050, Tomsk, Russia*

^a E-mail: bookr81@mail.ru

The Ni₃Al based alloys due to their properties draw the great attention, such as high melting point, low density, high corrosion resistance and good high temperature strength. The behavior of Ni₃Al is anomalous, the yield point increases with increasing temperature to about 800 ° C. Nickel aluminide also has good resistance to oxidation. However, the use of Ni₃Al as the main component of high-temperature alloys is limited by its propensity to brittle failure. Increasing the strength of the intermetallic compound is possible in several ways.

The most promising method for obtaining intermetallides is the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. This method is based on heating a material or a mixture of powders to a specified temperature, at which an exothermic reaction occurs. To integrate the reaction, different kinds of heat sources are used. One of such sources is induction heating, which is based on the use of Foucault currents arising in a conductive material under the influence of an alternating electromagnetic field. Under the experimental conditions, the eddy currents in the conducting material lead to the release of Joule heat. Further, the mold containing the exothermic mixture is heated by thermal radiation.

A mathematical model of high-temperature synthesis of intermetallic in the regime of dynamic thermal explosion of powder compact is proposed. The model takes into account all stages of heating the mixture in a steel cylindrical mold by an induction heat source.

The model consists of two parts electromagnetic and thermal.

From the solution of the electromagnetic problem, the dependence of the heater temperature on the strength of the magnetic field was obtained. With a body with this temperature, the heat transfer of the reagent is carried out by thermal radiation, for which the following part of the problem is needed. Using this dependence, we solve the thermal problem of initiating the reaction in a powder mixture in a cylindrical mold. The problem includes the equation of thermal conductivity for a mixture of powders and a steel cylindrical mold, takes into account heating due to radiation from the inductor and the chemical reaction of formation of the final product of Ni₃Al.

The problem was solved numerically. The model makes it possible to study not only temperature changes in space and time, but also to investigate in dynamics the influence of the heating conditions and the properties of the powder mixture on the thermal explosion modes in this technological process. The model allows for taking into account the dependence of thermophysical properties on temperature and composition.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВ $Zr(O,B)_n$

С.П. Буякова^{1,2,3}, Ю.А. Мировой¹, А.Г. Бурлаченко^{2,3}, С.Н. Кульков^{1,2,3}

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

³ Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: yam14@tpu.ru

Введение

Гранулометрическая гомогенность порошков и порошковых смесей может быть достигнута разными способами – седиментационным отделением, посредством температурной или механической обработок. При механической обработке на фоне разрушения крупных структурных элементов порошка происходит его активация: образование высокодефектной структуры, новых поверхностей, очищение частиц от адсорбированных газов. Однако, предпринимая механическую обработку порошков с целью их выравнивания по гранулометрическому составу, необходимо иметь в виду, что этот процесс имеет ограничения с кинетической точки зрения, одновременно с измельчением порошка может происходить его агрегирование (Болдырев В.В., 2006). Учитывая данное обстоятельство, выбор режима механической обработки следует производить индивидуально, исходя из химического и гранулометрического состава порошков. Механическая обработка порошков в высокоэнергетических мельницах является одними из эффективных методов снижения температуры спекания и получения высокоплотной мелкокристаллической структуры в тугоплавких материалах без использования активирующих добавок, оказывающих зачастую отрицательное влияние на теплофизические свойства этих материалов.

Целью данной работы является изучение влияния механической обработки на структурно-фазовое состояние порошков и порошковых систем ZrO_2 и ZrB_2-SiC .

Материалы и методики

В данной работе с целью изучения структурно-фазового состояния порошок ZrO_2 (3 % вес. MgO) и порошковая система ZrB_2-SiC были подвергнуты механической обработке в барабанной мельнице с мелющими телами из высокоплотной алюмооксидной керамики в режиме сухого помола (без добавления поверхностно-активных веществ) при скорости вращения барабана 70 об/мин, что обеспечивало ударно-сдвиговой режим воздействия мелющих тел на порошок и в планетарной мельнице при центробежном ускорении, развиваемом мелющими телами 30 g (g – ускорение свободного падения) соответственно. Длительность механической обработки составляла от 1 до 50 часов для порошка ZrO_2 (3 % вес. MgO) и от 1 до 20 минут для порошковой системы ZrB_2-SiC . Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры осуществлялся по данным рентгеновской дифракции с $CuK\alpha$ излучением.

Обсуждение результатов

На рисунке 1а представлена зависимость, отражающая влияние длительности механической обработки порошка ZrB_2 и порошковых смесей ZrB_2-SiC в планетарной мельнице на отношение ρ_b/ρ_t (ρ_b – насыпная плотность, ρ_t – теоретическая плотность). Согласно полученным данным, для всех порошков увеличение продолжительности механической обработки сопровождалось увеличением насыпной плотности. До

механической обработки наименьшую насыпную плотность имел порошок ZrB_2 , однако в результате обработки его насыпная плотность увеличилась существенно больше, чем насыпная плотность порошковых смесей ZrB_2 -SiC. Порошковые смеси ZrB_2 -SiC в исходном состоянии имели очень близкие значения отношения ρ_b/ρ_t . После механической обработки большей насыпной плотностью обладал порошок с максимальным содержанием SiC, 20 %.

Изменения в морфологии частиц ультрадисперсного порошка ZrO_2 (3 вес. % MgO), происходящие при обработке в мельнице, отразились на его физических и технологических свойствах. Как показали исследования, к окончанию первого часа механической обработки порошка его насыпная плотность уменьшилась в два раза по сравнению с исходным состоянием, но в последующем с увеличением продолжительности измельчения только возрастала, рисунок 1б. Основной причиной уменьшения насыпной плотности порошка с началом измельчения явилось увеличение межчастичного трения за счет появления новых поверхностей при разрушении частиц и сохранение при этом большого количества пустотелых агрегатов. Превышение величины $\rho_{нас}$ порошка относительно исходного состояния наблюдалось с началом его деструктуризации, а к 50 часам обработки в барабанной мельнице насыпная плотность ультрадисперсного порошка ZrO_2 (3 вес % MgO) увеличилась практически в пять раз от 0.2 до 0.98 г/см³.

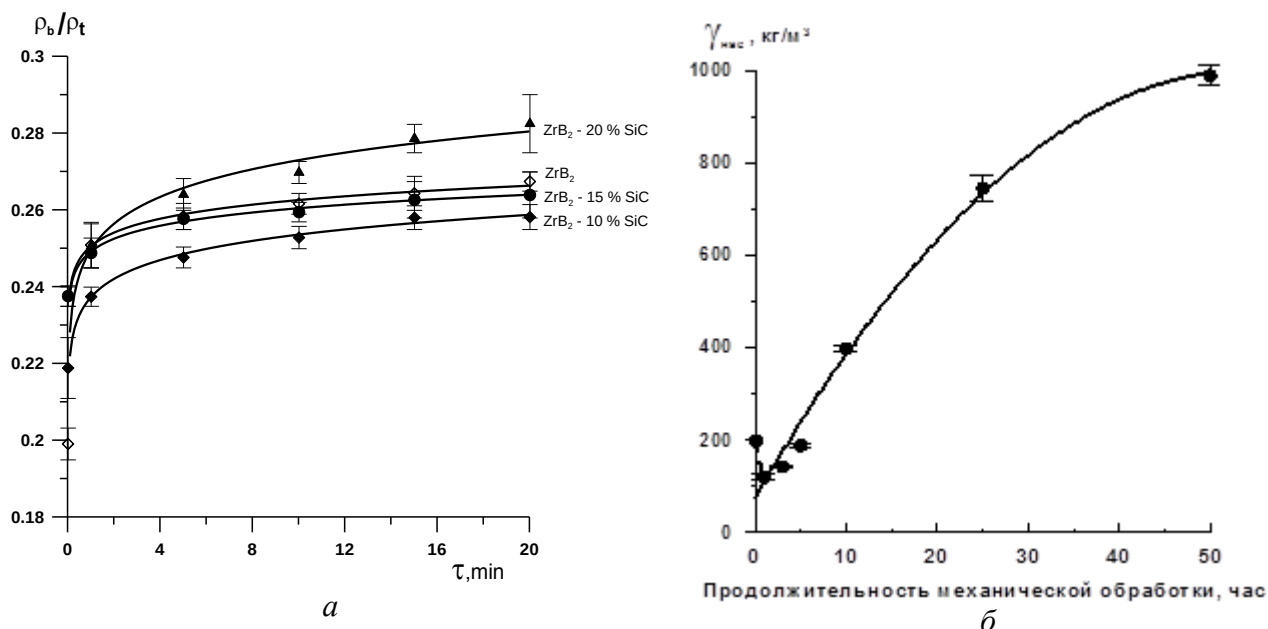


Рисунок 1. а) Влияние длительности механической обработки на отношение ρ_b/ρ_t для порошка ZrB_2 и порошковых смесей ZrB_2 -SiC. б) Влияние длительности обработки в барабанной мельнице на насыпную плотность нанокристаллического порошка ZrO_2 .

На рисунке 2 показано изменение морфологии порошка в зависимости от времени механической обработки на примере порошка $ZrB_2 - 20\% \text{ SiC}$ а) Исходная смесь б) 20 минут. Для всех смесевых составов со временем механической обработки 20 мин отчетливо видно образование агрегатов со средним размером 15 мкм.

РЭМ исследования порошка ZrO_2 показали, что в порошке, подвергнутом механической обработке в течение 1 часа, наряду с изолированными частицами, среди которых сохранились неразрушенными сферы, в том числе и пустотелые, присутствуют многочисленные межчастичные образования, рисунок 3а. Несмотря на сходство морфологических составляющих порошка после часового измельчения с его исходным состоянием, измерения размеров частиц показали, что при незначительном уменьшении размера индивидуальных частиц в процессе обработки увеличился размер агрегатов.

Увеличение длительности механической обработки порошка вплоть до 3 часов также не привело к дроблению агрегатов, но при этом наметилась устойчивая тенденция к сокращению числа индивидуальных частиц и увеличению размеров межчастичных образований, рисунок 3б. Порошок, подвергнутый механической обработке в течение 5 часов, состоял практически только из агрегатов, среди которых присутствовали и агрегаты, наблюдаемые в исходном порошке, рисунок 3в. Доля изолированных частиц в таком порошке не превышала 5 % в общем количестве частиц.

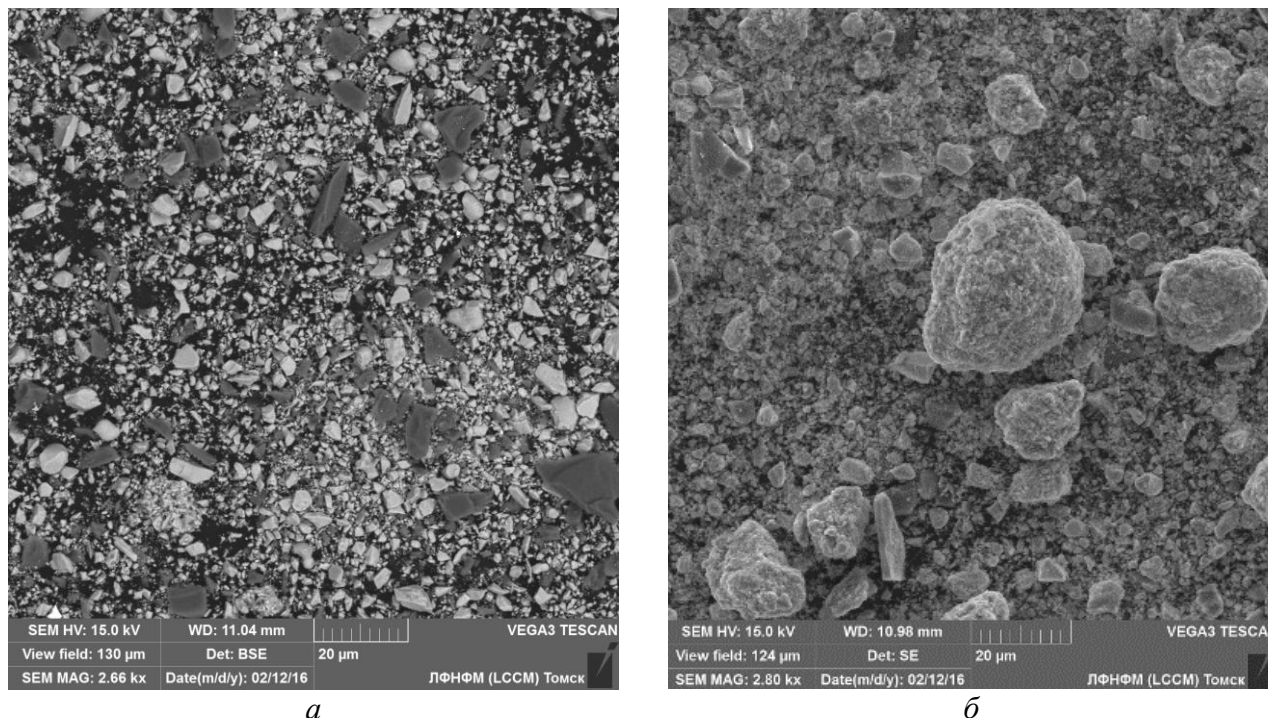


Рисунок 2. Изменение морфологии порошка в течение времени механической обработки а) исходная смесь б) 20 минут.

Несмотря на агрегирование порошка в течение пяти часов механической обработки, дальнейшая его обработка в барабанной мельнице привела к разделению частиц на две фракции, формирующие самостоятельные максимумы в распределениях по размерам. Заметное увеличение числа изолированных частиц в порошке наблюдалось к 10 часам обработки, рисунок 3г. Первый максимум в распределении частиц по размерам для этого порошка составили изолированные частицы и агрегаты, размер которых близок к размеру изолированных частиц $\langle d \rangle = 3$ мкм, второй – более крупные межчастичные агрегаты, средний размер которых $\langle d \rangle = 11$ мкм.

Разрушение агрегатов в порошке произошло к 25 часам его обработки в мельнице. В таком порошке полностью отсутствовали структурные элементы, наблюдаемые в исходном, он состоял из индивидуальных частиц, средний размер которых $\langle d \rangle = 0.14$ мкм, и незначительного количества агломератов с $\langle d \rangle = 4.9$ мкм, доля которых не превышала 3 % в общем количестве частиц. Особого внимания заслуживает присутствие «ореола» вокруг частиц на снимках РЭМ порошка после измельчения в течение 25 часов, рисунок 3д, что может являться свидетельством появления в результате механического воздействия в порошковом материале объемов с высокой дефектностью структуры (Morosin B., 1984).

Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки не привело к заметному уменьшению среднего размера индивидуальных частиц, однако морфология порошка изменилась, частицы сгруппировались в крупные сферические образования. Порошок, подвергнутый механической обработке в течение 50 часов, состоял из

полидисперсных рыхлых гранул, средний размер которых близок к 100 мкм, составленных частицами $\langle d \rangle = 0.12$ мкм, рисунок 3е.

Анализ фазового состава порошка ZrB_2 и порошковых смесей по рентгеновским дифрактограммам показал, что в процессе механической обработки фазовых изменений не происходило. На дифрактограммах порошка ZrB_2 и порошковой смеси $ZrB_2 - 5\% SiC$ присутствовали рентгеновские рефлексы, соответствующие только дибориду циркония. На дифрактограммах порошковых смесей с большим содержанием карбида кремния хорошо различимы соответствующие ему рефлексы.

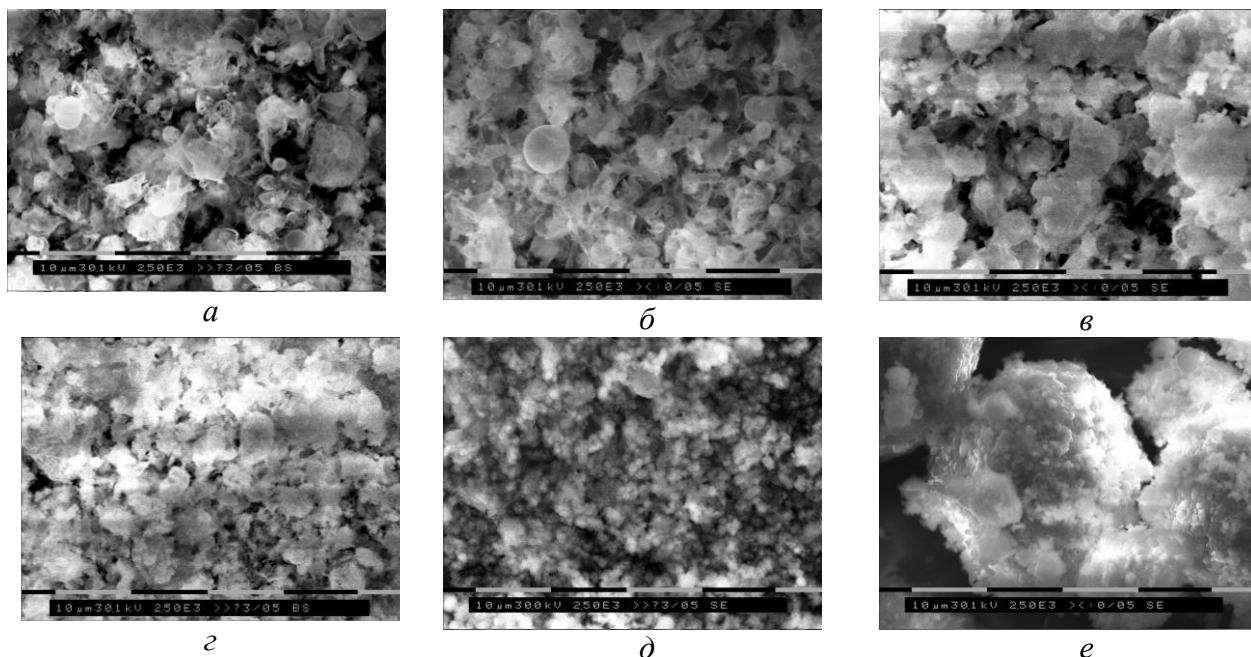


Рисунок 3. РЭМ снимки порошка $ZrO_2(MgO)$ и распределения частиц по размерам после обработки в барабанной мельнице в течение:

а) 1 час; б) 3 часа; в) 5 часов; г) 10 часов; д) 25 часов; е) 50 часов.

С увеличением длительности механической обработки порошков имело место уширение рентгеновских рефлексов ZrB_2 , что может служить косвенным доказательством увеличения их дисперсности. Расчёт размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей для ZrB_2 показал, что с увеличением времени мехобработки их размер уменьшился в среднем от 45 до 35 нм, рисунок 4а. При этом не наблюдалось существенной разницы в размерах ОКР диборида циркония для порошков, отличающихся содержанием карбида кремния.

Оценка размеров ОКР и величины микродисторсии кристаллической решётки кубической фазы диоксида циркония в порошке показала, что средний размер кристаллитов в процессе механической обработки оставался практически неизменным, но возрастала величина микродисторсии решетки, рисунок 4б. Для моноклинной фазы ZrO_2 , напротив, размер кристаллитов уменьшался в процессе обработки, и также, как и для кубической модификации, возрастала величина микродисторсии решётки, рисунок 4в.

Увеличение микродисторсии кристаллической решетки моноклинной фазы ZrO_2 в результате механического воздействия на порошок вполне закономерно и вызвано напряжениями, возникающими в порошке. Однако неожиданно, что длительное измельчение порошка не оказало влияния на размер кристаллитов кубической фазы ZrO_2 . В данном случае, принимая во внимание высокую прочность кубической модификации диоксида циркония, можно предположить, что разрушение в частицах порошка в процессе его измельчения в мельнице происходило не по кристаллитам $c-ZrO_2$, а по их границам.

Заключение

Показано, что механическая обработка порошков ZrB_2 и ZrB_2-SiC сопровождается уменьшением их удельной поверхности, что связано с образованием агломератов. Установлено, что при механической обработке не наблюдается существенной разницы в размерах ОКР диборида циркония для порошков, отличающихся содержанием карбида кремния. Для кубической фазы диоксида циркония в порошке ZrO_2 средний размер кристаллитов в процессе механической обработки остается практически неизменным, вместе с тем, для моноклинной фазы ZrO_2 , напротив, размер кристаллитов уменьшался в процессе обработки.

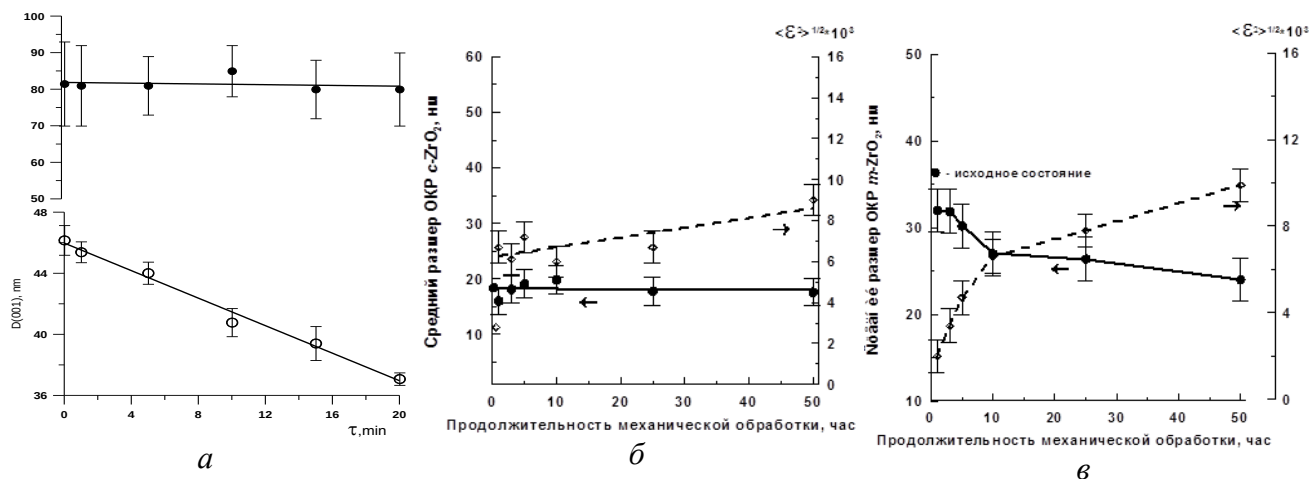


Рисунок 4 а) влияние продолжительности механической обработки порошков на размер ОКР ZrB_2 . б) размер ОКР и микродисторсия решетки кубической фазы диоксида циркония в нанокристаллическом порошке ZrO_2 после обработки в барабанной мельнице разной продолжительности. в) размер ОКР и микроискажение решетки моноклинной фазы диоксида циркония в нанокристаллическом порошке ZrO_2 после обработки в барабанной мельнице разной продолжительности.

Исследования выполнены при финансовой поддержке МОН Соглашение о предоставлении субсидии № 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).

Список литературы

1. Morosin B., Graham R.A. X-ray diffraction line broadening studies on shock-loaded TiO_2 and Al_2O_3 , Shock Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ, Успехи химии, Т. 75, №. 3, С. 203-216 (2006).
2. Waves in Condensed Matter 1983, С. 355-362 (1984).

INFLUENCE OF MECHANICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE-PHASE STATE OF $Zr(O, B)_n$ POWDERS

S.P. Buyakova^{1,2,3}, Yu. A. Mirovoy¹, A.G. Burlachenko^{2,3}, S.N. Kulkov^{1,2,3}

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina avenue, 30, 634050, Tomsk, Russia*

² *National Research Tomsk State University, Lenin Ave., 36, 634050, Tomsk, Russia*

³ *Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

E-mail: yam14@tpu.ru

The use of nanopowders enables the fabrication of fine-grained ceramics which, as a consequence, offer higher strength in comparison with their large-grained analogs. At the same time, practical application of fine powders presents a number of difficulties, the most serious of which is their polydispersity, due to their tendency to aggregate. There are several approaches to improving the particle size uniformity of nanopowders. One of them is milling. In this process, disaggregation is accompanied by an activation of the powder. It should, however, be kept in mind that mechanical processing of fine powders may cause not only disaggregation but also the reverse process: aggregation. This process requires an in-depth study. Among materials with high melting temperature, a special attention is paid to ZrB_2 -based composites but due to a very high melting point the manufacturing of products based on these materials are difficult. The additive manufacturing may be used for making samples with finely shapes and sizes after sintering process with the preparing of powders before forming and sintering. It is known, that addition of SiC to ZrB_2 increases the density of sintered materials due to smaller melting temperature of SiC. The ZrB_2 -SiC composites are usually obtained under pressing at temperatures higher than 2000 °C. To decrease the sintering temperature, the powders undergo mechanical treatment in high-energy ball-milling. Then subsequent sintering will be activated due to increased number of defects, acceleration of diffusion processes etc., so sintering can be carried out during SPS-process. The aim of this paper is to study the influence of mechanical treatment of ZrB_2 -SiC powders on their properties and properties of ceramic composites sintered by hot pressing.

The research was carried out using powder mixtures of ZrB_2 ($d_{50} = 2.5 \mu m$) and SiC ($d_{50} = 4.2 \mu m$) with SiC content of 10, 15 and 20 vol.%. The powders were mechanically treated in a planetary mill with acceleration of approximately 30g with time up to 20 minutes. Hot pressing of ceramic composites was carried out at the temperature of 1800 °C and pressure of 50 MPa with isothermal sintering for 30 minutes. X-ray with $CuK\alpha$ radiation was used to study structure, phase content and coherently diffracting domains (CDD). It have been shown that increasing of treatment time are accompanied by increase of relative density, in addition, the morphology of particles has appreciably changed, from separate particles in the beginning state up to the formation of agglomerates in the end of treatment. The X-ray phase analysis of mixtures has shown that during the treatment there were no changes; addition of SiC to the mixture leads to the occurrence of its peaks. With increased treatment time, we have found a broadening of peaks due to increasing number of lattice defects and decrease the grain size from 46 down to 37 nm. After sintering phase content did not change and the increase of treatment time before sintering have no effect on CDD of sintered materials. This means that all defects are annealed during sintering process. Addition of SiC leads to essentially increased sample density: its value goes up to 99% of a theoretical one for a powder with 20% of SiC, as compared to ZrB_2 going not higher than 76%. It have been shown that relative density change of sintered materials are well described by a simple function like $Y = A \cdot x^n$, where parameter n characterizes the speed of density change and according results addition of SiC to the mixture leads to up to four-fold decrease of n -value.

The work was financially supported by the Russian Federation via the Ministry of Education and Science of the Russian Federation Agreement on Grant No. 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).

МУЛЬТИПУЧКОВАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА КРУПНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

А.А. Елисеев ¹, Е.А. Колубаев ^{1,2}, А.В. Воронцов ¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: alan@ispms.ru

Введение

Быстрое развитие индустрии аддитивного производства - один из глобальных трендов современной промышленной революции, определяющий условия перехода к новым производственным технологиям, изменяющим технологический уклад, сокращающим производственный цикл и повышающим конкурентоспособность производств. Данная работа направлена на разработку мультиспечевой электронно-лучевой технологии аддитивного производства и создание отечественного производства промышленного высокопроизводительного роботизированного оборудования для аддитивного производства крупногабаритных изделий из металлической проволоки/прутка.

Технология заключается в послойном нанесении металла в виде проволоки/прутка, расплавляемого с использованием электронно-лучевых пушек, до получения высокоточных заготовок, максимально приближающихся по параметрам к конечным изделиям. Конкурентными преимуществами технологии являются высокая скорость формирования изделий – до 12 кг/ч, недостижимая для других технологий аддитивного производства металлических изделий (Ding D., 2015). Технология позволяет получать крупногабаритные (до 5000 мм) металлические изделия, в том числе из тугоплавких и жаропрочных сплавов, с высокой плотностью и однородностью (Lewandowski J.J., 2015). Дополнительным преимуществом является возможность одновременного использования различных материалов для создания композитных металлических конструкций и изготовление изделия в вакуумной камере, что позволяет избежать окисления металлических материалов (Wang J., 2016).

Реализация проекта позволит занять рыночные ниши на внутреннем и внешнем рынке оборудования и расходных материалов для высокопроизводительного аддитивного производства крупногабаритных металлических изделий и сложнопрофильных деталей и обеспечить технологическое лидерство России в области высокопроизводительных электронно-лучевых аддитивных технологий производства.

Результаты

Разрабатываемая технология должна обеспечивать выполнение требований к оборудованию (Табл.1).

Таблица 1. Характеристики оборудования

Скорость построения изделия	5 до 12 кг/ч
Подача филамента	автоматизированная
Количество устройств подачи филамента	от 1 до 3 шт.
Количество электронно-лучевых пушек	от 1 до 3 шт.
Остаточное давление в вакуумной камере	$\leq 1 \times 10^{-4}$ мм рт. ст.
Точность позиционирования	$\leq 0,1$ мм
Максимальный рабочий ток	100 мА
Минимальное ускоряющее напряжение	30 кВ
Фокусное расстояние от края пушки	200 мм

На данный момент создана лабораторная установка для получения изделий аддитивным методом и отработки технологии. В состав лабораторной установки (Рис.1) входят: электронно-лучевая пушка 1 с вакуумной системой 2, вакуумная камера 3, в которой установлены позиционирующие устройства 8 с приводами 7,9, обеспечивающими линейную и круговую интерполяцию в процессе 3-D печати, а также устройство подачи прутка 5 с держателем проволоки 4. Изделие формируется на подложке, которая устанавливается в патроне 6 для осуществления 3-D печати с круговой интерполяцией, либо на столике позиционирующего устройства 8. Контроль и регулирование параметров процесса 3-D печати (скорости перемещения приводных элементов установки, напряжение и сила тока электронно-лучевой пушки, скорость подачи проволоки) осуществляется с помощью шкафа с электронной аппаратурой 10 и программного обеспечения на рабочем месте оператора установки 11.

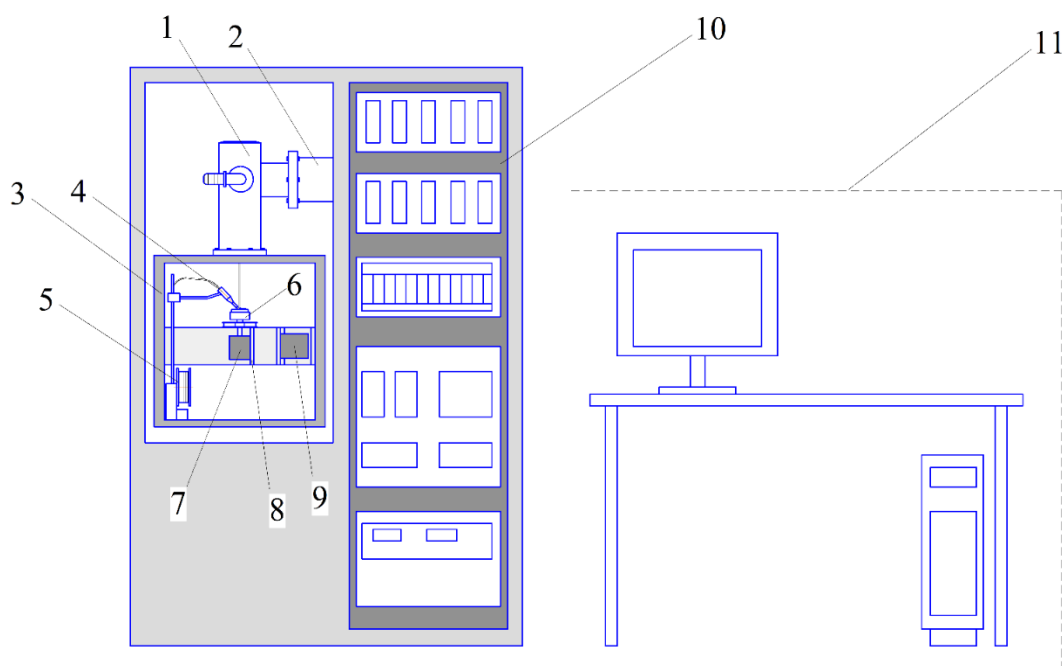


Рисунок 1. Схема лабораторной установки

Изделие формируется с применением круговой интерполяции, за счет чего готовое изделие будет иметь цилиндрическую форму. Проволока подается из сопла держателя и находится в непосредственной близости от формируемой поверхности изделия. Воздействие электронного луча электронно-лучевой пушки на проволоку происходит на расстоянии 10-20 мм от места её выхода из сопла держателя. Таким образом, снижается вероятность переноса тепла от проволоки к соплу и тем самым сохраняется его работоспособность в длительном интервале времени. В зоне воздействия электронного луча происходит расплавление материала проволоки за счет преобразования кинетической энергии электронного луча в тепло. Расплавленный материал переносится на ранее сформированный слой (или на подложку – для первого слоя), который также подвержен воздействию электронного луча. В результате происходит сплавление расплавленного материала с проволоки и материала уже нанесенного слоя (или подложки – для первого слоя).

Более подробно состав позиционирующего устройства приведен на рисунке 2. В его состав входят основание 1, направляющие перемещения по оси X 2 с приводом 5, направляющие перемещения по оси Y 3 с приводом 4, который перемещает столик 7. На столике 7 располагается привод 6 обеспечивающий регулирование частоты вращения патрона 8, который используется для 3-D печати изделий с круговой интерполяцией. Перемещение по оси Z осуществляется приводом 9, при этом одновременно перемещается основание 1, направляющие 3 и 5 со всеми установленными на них элементами.

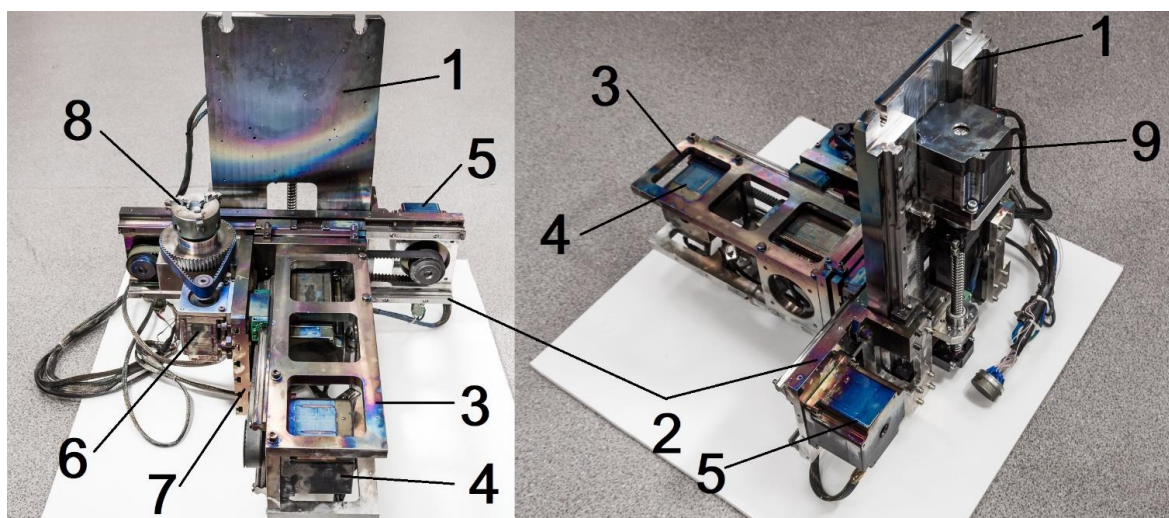


Рисунок 2. Компоновка позиционирующего устройства лабораторной установки

В качестве типового примера реализован и изучен процесс формирования изделий из проволоки нержавеющей стали 12Х18Н9Т с использованием лабораторной установки, обеспечивающей 3-D печать изделий с линейной и круговой интерполяцией формирования слоев изделия. Нержавеющая сталь 12Х18Н9Т выбрана в качестве исследуемого материала поскольку сочетает в себе ряд важных эксплуатационных свойств: высокая прочность при достаточно высокой пластичности, жаропрочность до температуры 600°C, коррозионная стойкость. Оработка процедур получения изделий методом электронно-лучевого формообразования в условиях лабораторной реализации процесса на примере нержавеющей стали 12Х18Н9Т позволит определить типовые условия реализации процессов аддитивного производства для последующего их распространения на титановый сплав ВТ6 и жаропрочный сплав ЖС6У.

Основными параметрами электронного луча являются ускоряющее напряжение, ток луча, рабочее расстояние до поверхности формируемого изделия, диаметр развертки луча и частота развертки. Для системы позиционирования и подачи проволоки/прутка важнейшими параметрами являются скорость подачи проволоки/прутка и скорость перемещения изделия относительно электронного луча. Мощность луча определяется произведением тока луча и ускоряющего напряжения. Таким образом, для формирования высококачественного изделия методом аддитивного производства необходимо определить оптимальное значение выше указанных параметров, а также обеспечить их постоянное значение в процессе изготовления изделия.

Образцы №1, №2 и №3 были получены при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток луча 15 мА, скорость подачи проволоки 15 мм/с, скорость перемещения изделия относительно электронного луча 0,3 м/с, смещение по координате Z (т.е. толщина наносимого слоя) 0,5 мм, диаметр развертки луча 2 мм, частота развертки 1 кГц. Изменялась скорость подачи проволоки: 15 мм/с в образце №1, 10 мм/с в образцах №2 и №3. Изменялась и скорость электронного пучка: 0,3 м/с в образцах №1 и №2 и 0,23 м/с в образце №3.

Для оценки качества материала, полученного при различных условиях 3D-печати, проводились структурные исследования цилиндрических образцов в поперечном сечении методами оптической микроскопии. Для выявления микроструктуры образцы предварительно механически шлифовались и полировались на алмазной пасте. Окончательная полировка осуществлялась электролитическим методом. В качестве электролита использовался 10% раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$. Напряжение 6,1 В. Длительность травления составляла 30 секунд с последующей промывкой в дистиллированной воде.

На рисунках 3 приведены макроструктуры образцов №1, №2 и №3.

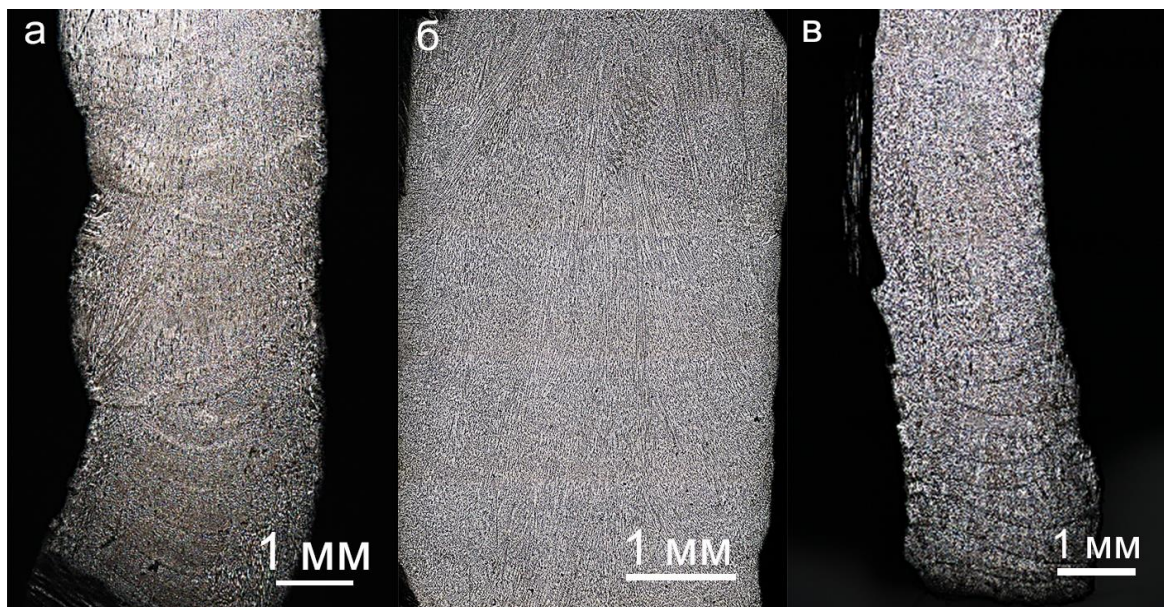


Рисунок 3. Макроструктуры образцов №1 (а), №2 (б) и №3 (в)

На поперечном сечении образцов №1 и №3 в нижней части образцов видны границы разделов слоёв материала, наносимых в процессе печати. Толщина этих слоёв колеблется в пределах 600-800 мкм. Возникновение границ связывается с неоптимальностью режима печати. Судя по макроструктуре, наиболее качественным является образец №2, поскольку в нем не наблюдается таких границ раздела.

С целью определения градиента механических свойств и качества изготовления цилиндрических изделий проводились механические испытания на сжатие. Для механических испытаний из цилиндрических образцов №1, №2 и №3 вырезались параллелепипеды из разных участков изделий, полученных методом аддитивного электронно-лучевого плавления. Схема вырезки образцов для механических испытаний приведена на рисунке 4. Тесты на сжатие осуществлялись на испытательной машине Testsystems 110M-10 при комнатной температуре.

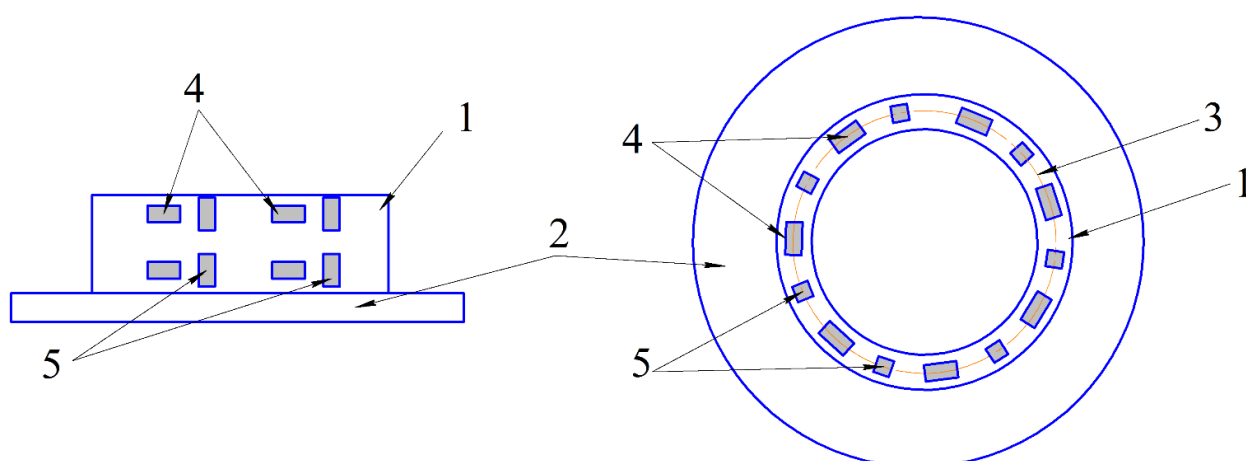


Рисунок 4. Схема вырезки образцов для проведения механических испытаний на сжатие: 1 – изделие, 2 – подложка, 3 – условная средняя линия объема материала, 4 – образцы на сжатие в направлении продольном к направлению печати, 5 – образцы на сжатие в направлении поперечном к направлению печати

В таблице 2 приведены средние значения условного предела текучести для разных участков цилиндрических образцов. Из полученных данных следует, что наиболее стабильные механические свойства материала получены при изготовлении образца №3. Образец №2 характеризуется наименьшим значением условного предела текучести в продольном направлении относительно траектории формирования изделия. Условный предел текучести образца №1 в продольном направлении относительно траектории формирования изделия в верхнем участке образца ниже, чем в поперечном. В нижнем участке образца условный предел текучести в продольном и поперечном направлениях примерно одинаков.

Таблица 2. Средние значения условного предела текучести

Образец	Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$ (МПа)			
Исходный материал	303			
Образец №1	298	262	250	269
Образец №2	240		301	
Образец №3	317	305	305	315
	1	2	3	4
	Область вырезки образца: 1 – продольно направлению 3D-печати, верхний участок образа, 2 – продольно направлению 3D-печати, нижний участок образа, 3 – поперечно направлению 3D-печати, верхний участок образа, 4 – поперечно направлению 3D-печати, нижний участок образа			

Меньший условный предел текучести в нижней части продольных образцов №1 и №3 относительно верхней объясняется выраженной слоистой макроструктурой. Этой же причиной объясняется то, что в поперечном направлении в нижней части образцов №1 и №3 условный предел текучести выше, чем в верхней.

Заключение

В данной работе разработана лабораторная установка для получения металлических изделий аддитивным способом по электронно-лучевой технологии методов наплавки проволоки. На установке были подобраны режимы получения кольцевых изделий их материала 12X18H10T. Были исследованы структура и механические свойства образцов.

Механические свойства (при сжатии) для цилиндрического образца №3 являются наилучшими из рассмотренных образцов и превосходят свойства исходного материала 12X18H9T. При этом образцы №1 и №3 имеют различимую границу раздела между слоями наплавленного материала. Для более однородного по макроструктуре образца №2 выявлена высокая анизотропия условного предела текучести. Образец №1 имеет высокую неоднородность механических свойств как по направлению относительно траектории формирования изделия, так и по его высоте.

Работы выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.610.21.0013, идентификатор проекта RFMEFI61017X0013).

Список литературы

1. Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D. et al. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests Int J Adv Manuf Technol 81.1, 465 (2015).
2. Lewandowski, J.J. Seifi, M. Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties, Annual Review of Materials Research 46, 151 (2016).
3. Wang, J. Tang, H. Review on metals additively manufactured by SEBM, Materials Technology 31.2, 86 (2016).

ELECTRON MULTIBEAM ADDITIVE PROCESS FOR HIGH PRODUCTION MANUFACTURING LARGE METALLIC COMPONENTS

A.A. Eliseev¹, E.A. Kolubaev^{1,2}, A.V. Vorontsov¹

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

E-mail: alan@ispms.ru

Fast development of additive manufacturing is a global challenge in modern technology development, which determines provisions for developing and using new advanced, high-production and competing processes. This work has been focused on developing an electron multibeam additive directed energy wire deposition process and commercial high-production robotic equipment for manufacturing large metallic components.

This process involves a layer-by-layer deposition of metal by electron beam melting of wire and obtaining then an near-net-shape component. The advantage of this process is its high deposition rate up to 12 kg/h which is unachievable with other additive processes. Also it allows making large up to 5000 mm size fully dense and structurally homogeneous components from both refractory and heat-resistant alloys. Extra feature of this process is a feasibility of simultaneous deposition of dissimilar metals and thus forming a composite structure inside a vacuum chamber. Therefore, it excludes any oxidizing of the component.

The project implementation allows filling a commercial niche both in home and abroad markets of equipment and materials needed for high-production additive manufacturing of large complex shape components. Achieving such a goal will provide our technological leadership in high-production electron beam additive manufacturing.

The purpose of this work is the development of laboratory 3D-printing equipment and chooses the technological mode of samples producing from the 12Ch18N10T alloy.

To evaluate the quality of the material produced under various conditions of 3D printing, structural studies of cylindrical samples in a cross section were performed by optical microscopy methods. In order to determine the gradient of mechanical properties and the manufacturing quality of cylindrical products, mechanical compression tests were carried out.

In this paper, laboratory equipment for the production of metallic products by an additive method on electron-beam technology of wire deposition methods has been developed. At the equipment, technological modes for producing annular samples of their 12Ch18N10T alloy were chosen. The structure and mechanical properties of the samples were studied.

The mechanical properties (during compression) for cylindrical sample No. 3 are the best of the samples considered and exceed the properties of the base material 12Ch18N10T. In this case, samples No. 1 and No. 3 have a distinct interface between the layers of the deposited material. For a more homogeneous specimen No. 2 in the macrostructure, a high anisotropy of the conditional yield point was observed. Sample No. 1 has a high anisotropy of mechanical properties both in the direction relative to the path of the formation of the product, and also at its height.

The work was financially supported by the Russian Federation via the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement No. 14.610.21.0013, project identifier RFMEFI61017X0013).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЛАЗЕРНО-ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ

Зайцев А.В.^{1,2}, Полянский Т.А.^{1,2}, Гурин А.М.^{1,2}, Гуляев И.П.¹

¹*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича*

Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 4/1, 630090

²*Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет,*

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

E-mail: zaitsev@itam.nsc.ru

Введение

Лазерно-порошковая наплавка обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими методами обработки и изготовления деталей. С помощью лазерной наплавки можно восстанавливать поврежденные детали или производить новые. По эффективности использования материала наплавка может составить конкуренцию любым другим методам, а некоторые значительно превосходит.

Несмотря на высокий потенциал для применения в производстве, реальное использование технологии затруднено сложностью и многообразием процессов, протекающих во время наплавки и влияющих на её эффективность.

В России лазерная наплавка только начинает внедряться в промышленность, это выражается в закупке зарубежного оборудования. Но в современных политических условиях остро стоит проблема создания отечественного оборудования. Для проектирования и создания отечественных установок в первую очередь требуется знать фундаментальные законы формирования двухфазных струй наплавочными соплами.

Внутренняя геометрия представленных на рынке наплавочных сопел и методика их проектировки скрываются компаниями производителями, а существующие научные работы в основном посвящены результатам наплавки при помощи сопел все тех же производителей. Модели, используемые в этих работах, не являются универсальными и не обладают достаточной способностью прогнозировать струю порошка по заданным характеристикам нового сопла.

Несмотря на большее количество работ по лазерной наплавке вопрос формирования струи исследован слабо. Большинство работ посвящено процессам, происходящим на поверхности формируемого объекта или изучению структуры и свойств наплавленного слоя.

В работах по наплавке, в которых рассматривается поток частиц, например, (Wen Y., 2009; Zekovic S., 2007), закону взаимодействия частиц со стенками сопла, не уделяется никакого внимания. Более этого, этот вопрос даже не упоминается. Хотя, как было показано в работе (Kovalev O., 2011), этот закон кардинально влияет на форму порошковой струи.

Существует достаточно большое количество работ по визуализации потока частиц. В некоторых работах даже приводится сравнение результатов визуализации и эксперимента (Smurov I., 2013; Kovalev O., 2011), но сравнение чаще всего качественное, например, сравнение, фотографии струи и расчетной визуализации.

Стоит выделить интересную работу по исследованию взаимодействия сильно несферических частиц порошка со стенками сопла (Pan H., 2005). К сожалению, модель достаточно сложная и ее применение в инженерных расчетах очень ресурсоемко и требует знание скорости вращения частиц, величину которой фактически невозможно измерить. В то же время характеристики поверхности стенок сопла в модель не входят.

Существует огромная группа работ, которая не имеет прямого отношения к лазерной наплавке, но касается построения моделей общего изучения двухфазных потоков, например, (Sommerfeld M., 1992; Циркунов Ю.М., 1994). Обычно в этих работах рассматриваются скорости частиц гораздо большие, чем при лазерной наплавке (менее 15 м/с). Проблема

применения этих моделей та же – требуется знать угловую скорость, а параметры поверхности в модель не входят.

В данной работе обсуждается простая полуэмпирическая модель взаимодействия частиц порошка и поверхности стенок сопла, применимая в условиях лазерной наплавки. В работе представлены результаты численного моделирования и экспериментального исследования механизмов формирования порошковой струи при выходе из длинной металлической трубки.

Постановка задачи

Из всего многообразия физических процессов лазерной резки рассматривается только газовая динамика, движение частиц и их взаимодействие со стенками сопла и между собой.

Для описания газовой динамики используется полная система уравнений Навье-Стокса, дополненная SST моделью турбулентности (Menter F. R., 1994).

Описание транспортировки частиц порошка в газовом потоке

Движение частиц в трехмерных декартовых координатах рассчитывалось с использованием траекторного метода, который основан на уравнениях, описывающих движение дисперсной среды в переменных Лагранжа: $\mathbf{V}_p = (u_p, v_p, w_p)$ – скорость центра инерции. Распределение поля скоростей газа и его температуры задавались из газодинамических расчетов уравнений Навье-Стокса. В таком случае можно записать уравнения движения одиночной частицы в виде:

$$\frac{d\mathbf{X}_p}{dt} = \mathbf{V}_p \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{V}_p}{dt} = \frac{3}{8} \frac{\rho C_d}{\rho_p r_p} |\mathbf{V} - \mathbf{V}_p| (\mathbf{V} - \mathbf{V}_p) + \mathbf{g} \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \quad (2)$$

где $\mathbf{X}_p$ – радиус-вектор с координатами центра масс частицы, $\mathbf{V}_p$ – вектор скорости частиц, ρ_p – плотность материала частицы, $\mathbf{g} = (0, 0, g)$ – ускорение свободного падения, r_p – радиус частицы, C_d – коэффициент сопротивления для частицы определялся через число Рейнольдса

$$Re_p = \frac{2r_p \rho_m |\mathbf{V} - \mathbf{V}_p|}{\mu}.$$

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0.179 Re^{0.5} + 0.013 Re_p) \quad (3)$$

Модель взаимодействия со стенками сопла

Модель взаимодействия строится на предположении существования нормального распределения коэффициентов восстановления нормальной и тангенциальной скорости частицы при ее ударе о поверхность. Характеристики этого распределения существенно зависят от характеристик порошка, материала стенок сопла и качества его обработки, но, в отличие от моделей (Sommerfeld M., 1992; Циркунов Ю.М., 1994), не зависят от поступательной скорости и угловой скорости вращения частиц. На рис. 1 представлена схема взаимодействия в плоскости падения частицы.

Связь между компонентами падающей и отраженной частицы описывается формулами

$$V_{I\tau} = V_\tau \sin \alpha_I; V_{In} = V_n \cos \alpha_I \quad (4)$$

$$V_{R\tau} = k_\tau V_{I\tau}; V_{Rn} = k_n V_{In},$$

где $\vec{V}_I$, $\vec{V}_{I\tau}$, $\vec{V}_{In}$ – скорость частицы до взаимодействия и ее тангенциальная и нормальная компоненты, $\vec{V}_R$, $\vec{V}_{R\tau}$, $\vec{V}_{Rn}$ – скорость частицы после отражения и ее тангенциальная и нормальная компоненты. α_I , α_R – углы падения и отражения, k_τ и k_n – коэффициенты восстановления скорости для тангенциальной и нормальной компоненты.

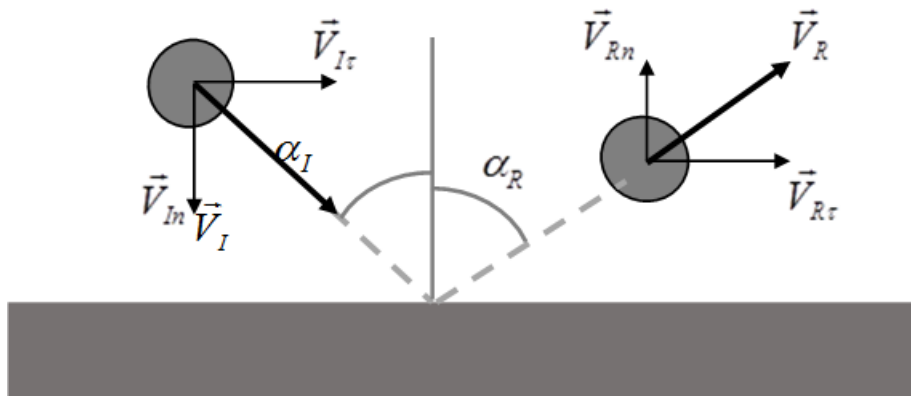


Рисунок 1. Схема взаимодействия частицы и поверхности сопла

В данной работе мы будем считать коэффициенты k_τ и k_n постоянными величинами, совпадающими с наиболее вероятным значением распределения. Их значения лежат от 0 до 1.

Экспериментальная установка

Для визуализации потока частиц, измерения их скорости и распределения в пространстве использовалась экспериментальная установка (рис. 2). Наблюдения проводились в отраженном от частиц свете импульсного светодиодного источника. Регистрация осуществлялась скоростной цифровой видеокамерой. Использовалась трубка диаметром 3 мм.

В ходе эксперимента струя порошка вылетает из стальной или медной трубки длиной 100мм. Регулируется расход порошка и несущего газа.

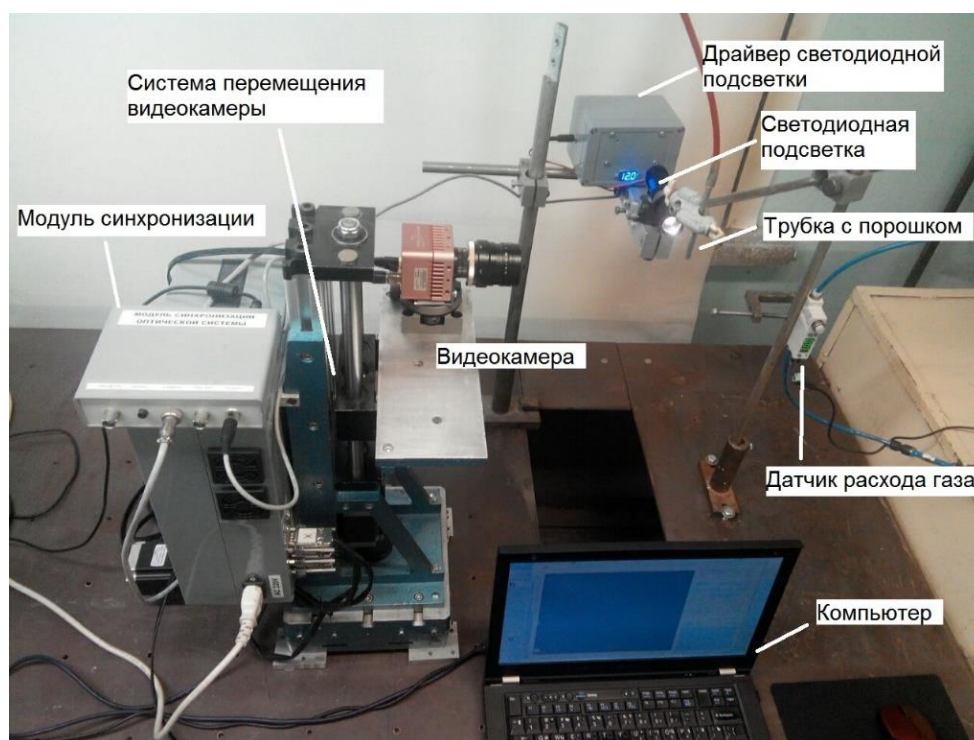


Рисунок 2. Экспериментальная установка

В эксперименте использовался порошок ПР-Н77Х15СЗР2-3 (состав: Ni (77) – Cr (15) – Si(3) - В(2)). Размер частиц 20-63 мкм (Рис. 3).

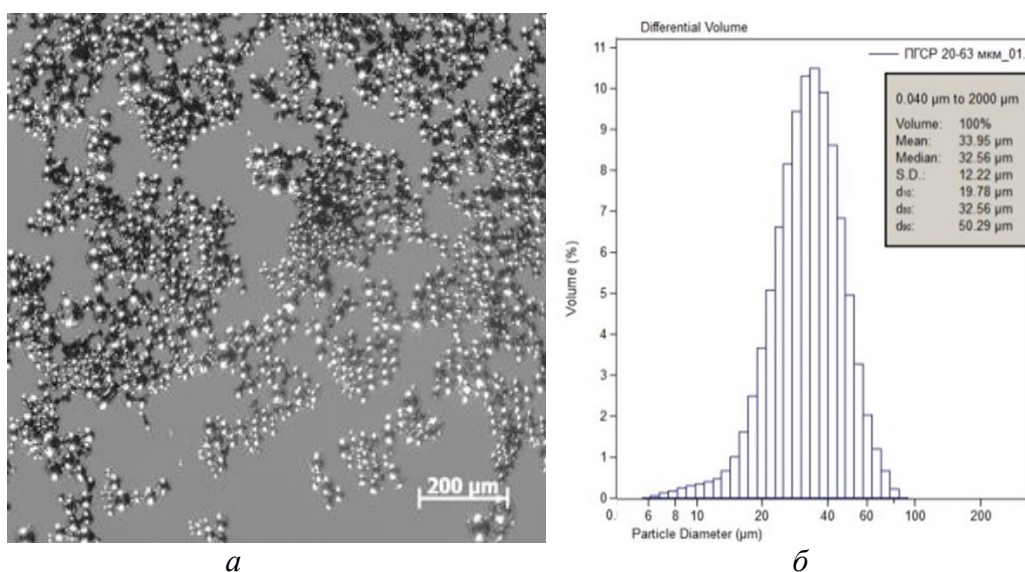


Рисунок 3. а) фотография порошка, б) распределение частиц по размеру

Результаты моделирования и экспериментов.

В работе приведены результаты моделирования и визуализации порошковой струи из стальной трубки диаметром 3 мм и длиной 100 мм. Расход несущего газа 5л/мин. Расход порошка 0.5 г/мин.

На рисунке 4 представлены распределения объемной плотности частиц при разных коэффициентах k_r и k_n , полученные в результате численного моделирования.

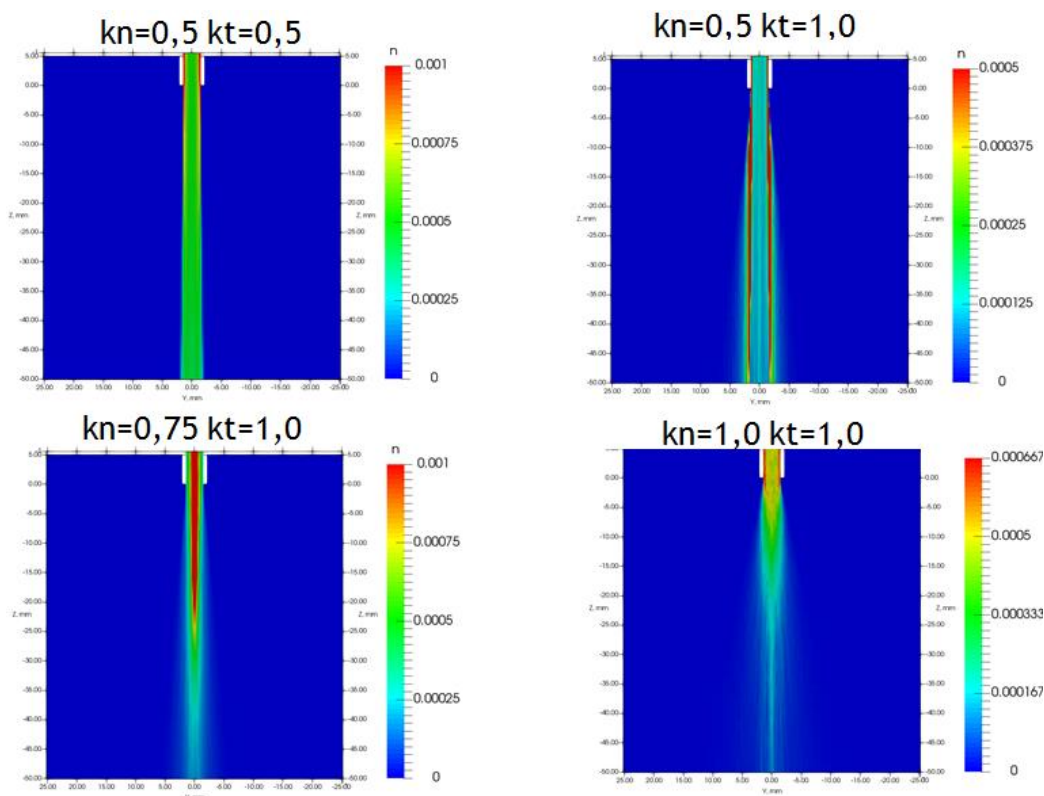


Рис. 4 Распределение объемной плотности частиц при различных коэффициентах восстановления скорости

В результате эксперимента мы получаем изображение с треками частиц (пример на рис. 5), по которым мы получаем положение частиц и можем восстановить их скорость. После локализации области наблюдения и получения более 10000 фотографий накапливается хорошая статистика для анализа.

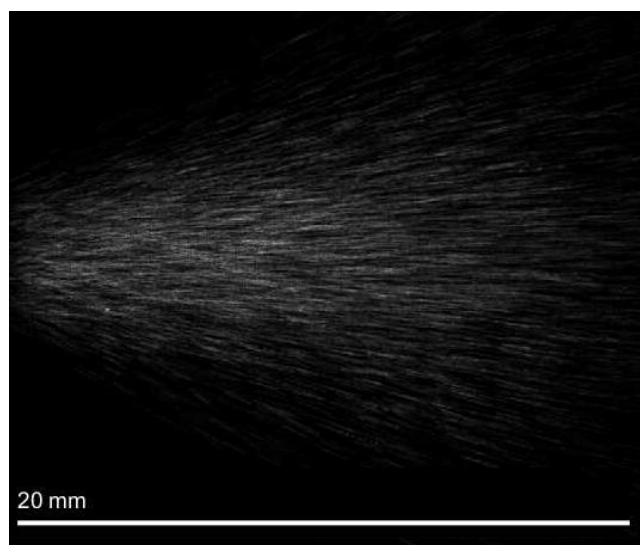


Рисунок 5. Визуализация потока частиц

Самая интересная характеристика, с точки зрения процесса наплавки – это размер пятна порошка в области подложки. Обычно это расстояния 12-30 мм от среза сопла. В численных и экспериментальных результатах размер пятна рассчитывался как диаметр диска, соосного оси сопла, в который попадает 90% массы порошка. В таблице 1 представлена зависимость диаметра такого диска на расстоянии 20 мм при разных коэффициентах восстановления скорости. В этой же таблице 1 представлены результаты эксперимента, в котором использовались трубки из разных материалов и разной степени обработки. Как правило, большая степень шероховатости трубки соответствует большей ширине струи порошка.

Таблица 1. Диаметр струи порошка на расстоянии 20 мм (расчет и эксперимент)

Расчет						Эксперимент	
k_t	k_n	d, мм	k_t	k_n	d, мм	N трубки	d, мм
0.5	0.5	2.91	0.7	0.7	3.11	1	13.35
0.5	0.75	3.31	0.7	0.8	3.21	2	11.05
0.5	1	5.11	0.7	0.9	3.41	3	6.14
0.75	0.5	3.01	0.8	0.7	3.21	4	5.41
0.75	0.75	3.21	0.8	0.8	3.31	5	5.02
0.75	1	6.11	0.8	0.9	3.51	6	4.19
1	0.5	3.81	0.9	0.7	3.61	7	4.08
1	0.75	5.01	0.9	0.8	3.71		
1	1	8.82	0.9	0.9	4.11		

Из сравнения правой и левой частей таблицы можно сказать, что для трубок 1 и 2 коэффициентов реституции, которые бы соответствовали той же ширине струи нет. Вообще для представленных вариантов коэффициент восстановления нормальной компоненты k_n лежит в интервале от 0.9 до 1. Возможно, для полноты картины требуется учесть поворот скорости частиц при сохранении модуля скорости. В модели с коэффициентами восстановления скорости это явления, к сожалению, учесть невозможно.

Выводы

Один из важнейших факторов, определяющих форму струи – закон взаимодействия частиц порошка и стенок сопла. Этот закон зависит от материала порошка, стенок, размера и сферичности частиц и качества обработки стенок сопла.

Если закон взаимодействия определить, как зависимость коэффициента реституции для нормальной и тангенциальной скоростей частиц k_r и k_n , для хорошо обработанных трубок и достаточно сферичного порошка величины коэффициентов k_r и k_n лежат в диапазоне $0,9 \div 1$. Для плохо обработанных трубок такой закон взаимодействия не подходит.

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-48-540781.

Список литературы

1. Kovalev O.B., Zaitsev A.V., Novichenko D., Smurov I. Theoretical and experimental investigation of gas flows, powder transport and heating in coaxial laser direct metal deposition (DMD) process, Journal of thermal spray technology, Vol. 20, Iss. 3, P. 465-478 (2010).
2. Menter F.R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications, AIAA Journal, Vol. 32, No. 8, P. 1598-1605 (1994).
3. Pan H., Liou F. Numerical simulation of metallic powder flow in a coaxial nozzle for the laser aided deposition process, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 168, Iss. 2, P. 230-244 (2005).
4. Smurov I., Doubenskaia M., Zaitsev A. Comprehensive analysis of laser cladding by means of optical diagnostics and numerical simulation, Surface and Coatings Technology, Vol. 220, P. 112-121 (2013).
5. Sommerfeld M. Modelling of particle-wall collisions in confined gas-particle flows, International Journal of Multiphase Flow, Vol. 18, Iss. 6, P. 905-926 (1992).
6. Wen Y., Shin Y.C., Murthy J.Y., Sojka P.E. Modeling of coaxial powder flow for the laser direct deposition process, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 52, Iss. 25, P. 5867-5877 (2009).
7. Zekovic S., Dwivedi R., Kovacevic R. Numerical simulation and experimental investigation of gas powder flow from radially symmetrical nozzles in laser-based direct metal deposition, International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 47, Iss. 1, P. 112-123 (2007).
8. Циркунов Ю.М., Панфилов С.В., Клычников М.Б. Полуэмпирическая модель ударного взаимодействия дисперсной частицы примеси с поверхностью, обтекаемой потоком газозвеси, Инженерно-физический журнал, Т. 67, № 5-6, С. 379-386 (1994).

NUMERICAL MODELING OF TWO PHASE FLOW FOR DIRECT METAL DEPOSITION

A.V. Zaitsev^{1,2}, T.A. Polyanskiy^{1,2}, A.M. Gurin^{1,2}, I.P. Gulyaev¹

¹ *Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics*

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Institutskaya str., 4/1, 630090, Novosibirsk, Russia

² *National Research Novosibirsk State University*

Pirogova str., 1, 630090, Novosibirsk, Russia

E-mail: zaitsev@itam.nsc.ru

Laser cladding is an effective method of production of various coatings including functional-gradient, multi-layer ones, plus it is a flexible way to produce the details of complicated geometry.

One of the main scientific and technological problem of technology is increasing the coefficient of the use of powder. Other important problems are increasing spatial resolution of material deposition and reducing the roughness of the cladbed bead, protecting the optical elements of the laser nozzle head from the damage of hot powder particles.

The structure of gas-powder flows formed by the laser-cladding nozzle and the accuracy of focusing the jet of powder into the region of the melt created by the laser beam is of decisive importance of the tasks mentioned above.

In this work, physical and mathematical models of powder transportation by gas during laser cladding are discussed. A comparison of numerical modeling results and experimental data is presented.

The work is supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (grant number 17-48-540781).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ В КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

А.Г. Князева^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050*

² *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055*

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Введение

Комбинированные способы обработки поверхностей и синтеза новых материалов совмещают действие на объект нескольких физико-химических явлений и/или способов их подвода в зону обработки (Сидельников С.Б., 2015). Примеры: лазерная резка, совмещенная с ультразвуковой обработкой; термическая сварка – сварка с использованием энергии химических реакций; синтез в конденсированной фазе с приложением механической нагрузки и др. Применение комбинированных способов обработки позволяет достигать новых технических эффектов, однако воздействие двух физических или химических процессов нельзя воспринимать как простую арифметическую сумму воздействий на создаваемый объект. В принципе, любую технологию, сопровождающуюся изменением физико-химического состава, а, следовательно, непрерывным изменением свойств, можно рассматривать как комбинированную. К таким технологиям отнесем и аддитивные технологии (АТ). Их основной задачей считается переход технологического процесса на более высокий уровень и уменьшение количества операций. К преимуществам аддитивных технологий разные авторы относят (Шишковский И.В., 2016; Jarred C Heigel, 2016; David L. Bourell, 2009) уникальность получаемых изделий, экономию расходных материалов, возможность получения изделий сложной геометрии, компьютерный дизайн, непосредственно связанный с преимуществами цифровых технологий. Однако на практике все оказывается не таким радужным и успешным. Разработке любой технологии всегда предшествует большой подготовительный этап. Переход к новым материалам фактически требует разработки этой же технологии с самого начала (Смуров И.Ю., 2015). Более того, особые требования к материалам, применяемым в АТ, приводят к появлению новых производств этих материалов и выработке новых требований. К сожалению, математическое моделирование в современном виде не всегда оказывает полезную услугу.

В настоящем обзоре-«эссе», не претендующим на полноту, отметим некоторые проблемы, которые подстерегают исследователей при попытке построить или найти в литературе модель технологического процесса, обладающую прогностическими свойствами.

Проблема «черного ящика»

В настоящее время уже очевидно, что хорошую математическую модель можно рассматривать как альтернативу пробному физическому эксперименту, которая существенно экономит материальные ресурсы, позволяет осуществлять апробацию технологического процесса в широком диапазоне параметров и проверять работоспособность систем для сложных технологических условий (Тихонов А.Н., 1990; Гартман Т.Н., 2008; Алиев А.В., 2012 и др.). Однако, по сути, модель технологического процесса, основанная на «достоверных исходных данных» и результатах создания нового объекта (зачастую после дополнительного воздействия на него), использует некие умозаключения о том, что могло бы происходить в процессе создания объекта (детали, покрытия, материала), если бы мы имели возможность заглянуть в так называемый «черный ящик» непосредственно (Рис.1). То, что происходит в «черном ящике», является предметом дискуссий. Это относится, например, к динамике формирования фаз, к определению лимитирующей стадии комплекса химических реакций, к описанию эволюции поля напряжений в диффузионных зонах при росте покрытий

и при синтезе композитов; к изменению эффективных свойств в зависимости от состава и структуры, которые, в свою очередь, изменяются в технологическом процессе; к выделению ключевых физических явлений, приводящих к появлению наблюдаемого результата; к роли перекрестных эффектов (на которых, кстати, основаны многие технологии и способы измерения) и т.д.

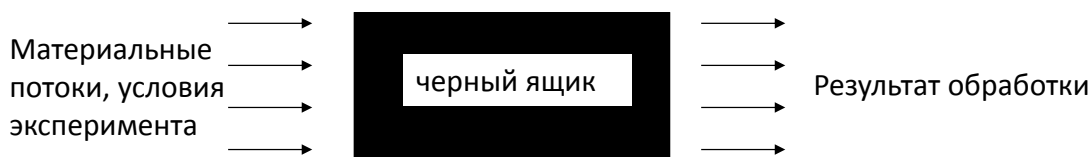


Рисунок 1. Условная схема технологического процесса

При создании новых материалов и изделий в АТ определяющую роль играют фазовые и химические превращения, которые имеют место в неравновесных условиях (высокие температуры и градиенты температур, высокие скорости процессов). Даже при создании объектов из простых материалов (например, чистых металлов), результатом АТ являются материалы со свойствами, отличными от свойств исходных материалов (т.е. получаем совсем не то или не совсем то, что ожидали). Более того, изменение геометрии создаваемого изделия, последовательности внешних воздействий и их интенсивности приводит к существенному изменению свойств и структуры получаемых материалов и изделий.

Традиционные подходы к «раздельному» моделированию явлений разной физической природы или их искусственному «склеиванию» в коммерческих программных продуктах оказывают здесь плохую услугу. Для физико-химических процессов, протекающих в газовой и/или жидкой фазах, достоверную информацию найти гораздо проще. Здесь помогают и термодинамика, и молекулярная динамика, и квантовая химия. Для реакций, протекающих с участием твердых веществ, спектр обратных связей между разными явлениями весьма широк (Болдырев, 1997; Бутягин П.Ю., 2006; Третьяков Ю.Д., 1978) и не может быть сведен к простому влиянию (Рис. 2) на скорость реакций температуры, давления, электрических и магнитных полей и процессов переноса.

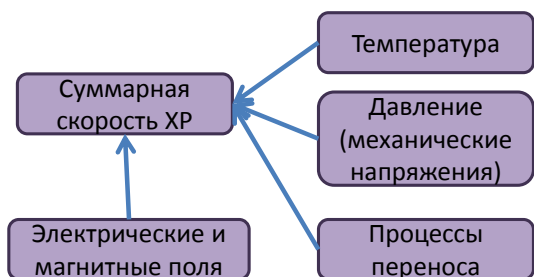


Рисунок 2. Упрощенная схема влияние на скорость химических реакций в твердой фазе разных факторов

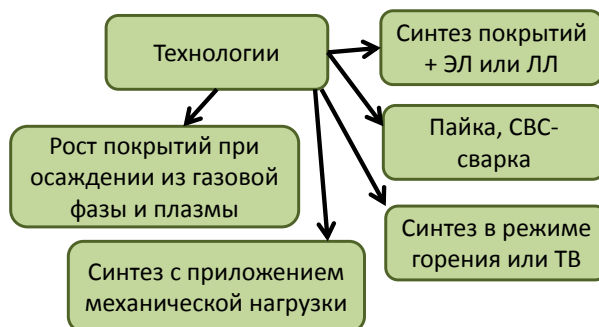


Рисунок 3. Примеры комбинированных технологий с определяющей ролью химических реакций

Классический пример — окисление металлов. Скорость окисления определяется скоростью диффузии кислорода через слой продукта реакции, а различие свойств окисла и металла, а также градиент концентрации приводят к появлению механических напряжений, которые, в свою очередь, способствуют разрушению слоя окисла и ускорению диффузии и реакции. К тому же реакция сопровождается тепловыделением, также изменяющим скорость всех сопутствующих процессов. Коммерческие программные продукты не способны описывать подобные взаимосвязанные явления, а соответствующая реклама, рассчитанная на неграмотных пользователей, лишь усугубляет проблему, приводя появлению множества бесполезных публикаций. Отсутствие понимания физики явлений авторы (Heigel Jarred С.,

2016) относят к основной проблеме тех, кто излишне увлекается «конечно-элементным моделированием» в пакетах ANSYS, COMSOL. Это относится и к мультифизическим и многомасштабным моделям (Rishi Ganeriwala, Tarek I. Zohdi, 2014; William J. Seufzer, 2014; Shimon Yuusuke, 2017) (multiphysics и multiscale), зачастую эклектичным и даже ошибочным. А их обоснованная критика в научной литературе лишь способствует повышению цитируемости соответствующих публикаций. Популярный, например, во всем мире Phase Field Method (Seshadev Sahoo, 2016; Ranadip Acharya, 2017) породил множество статей с красивыми рисунками и множество диссертаций, где о пользе проведенных исследований судят по принципу похожести результатов моделирования на результаты эксперимента.

Но не все так трагично, как кажется на первый взгляд. Возникает вопрос: «Что можно использовать из опыта разных отраслей знаний при моделировании современных технологических процессов, включая АТ?». Ответ: «Весь современный аппарат механики сплошных и гетерогенных сред, равновесную и неравновесную термодинамику, разнообразные численные методы, которые выбираются, исходя из конкретной задачи, и т.д.». Однако при переходе к новым материалам (классам материалов) и новым технологиям всегда (или почти всегда) требуется новая модель, потому что чем более универсальным является программный продукт, тем меньше у него возможностей для моделирования конкретных технологических процессов с присущими им особенностями (Knyazeva A.G., 2018).

Химические реакции в комбинированных технологиях

Остановимся на примерах технологических процессов, в которых стадии химических реакций и связанные с ними перекрестные явления играют определяющую роль (Рис.3).

Первый пример связан с синтезом композиционных катодов для технологий нанесения ионно-плазменных покрытий (Прибытков Г.А., 2007). В соответствии с диаграммой состояния, для системы Ti-Al можно выделить фазы TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al. В системе из 5 компонентов могут протекать разнообразные прямые, последовательные, параллельные и обратные реакции. Математическая модель синтеза многофазного катода может учитывать как три прямых реакции, приводящих к получению интерметаллидов из чистых элементов, так и гораздо больше. Эволюция концентраций подчиняется системе кинетических уравнений вида

$$\rho \frac{dy_i}{dt} = \sum_{k=1}^r v_{ik} m_i \phi_k, \quad (1)$$

где y_i – мольные концентрации компонентов; ρ – плотность прессовки; v_{ik} – стехиометрические коэффициенты компонентов i в реакции с номером k ; m_i – молярные массы компонентов, ϕ_k – скорости химических реакций, число которых r . В математической модели (Сорокова С.Н., 2009) на основе эксперимента принимается, что образец мал, так что система кинетических уравнений (1) дополняется уравнением баланса тепла, в котором учитываются источники с токи тепла от химических реакций и нагрев излучением от источника, скорость изменения температуры которого изменяется известным способом (заданным условием эксперимента). В начальный момент времени температура равна T_0 , состав задан. Методы решения подобных систем уравнений известны (метод Эйлера; методы Рунге-Кутты; метод Розенброка; метод Гира и др.). Чтобы учесть особенности реакций с участием твердых веществ (Болдырев В.В., 1997), в подобных моделях для расчета скоростей реакций используется функция вид

$$\phi_i = k_i \Phi_i(y_k) \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-m_i y) y^{-n_i}, \quad (2)$$

где k_i , E_{ai} - предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции с номером i , $\Phi_i(y_k)$ - кинетическая функция, отражающая механизм реакции на микроуровне; два последних множителя – также составляющие кинетической функции, учитывающие диффузионное торможение. Основная проблема при численной реализации такой модели заключается в отсутствии формально-кинетических параметров для большинства реакций. И если для оценки недостающих энергий активации и тепловых эффектов можно использовать термодинамические данные, то предэкспоненциальные множители остаются «загадкой». Их термодинамические оценки можно рассматривать только для сравнения предполагаемых скоростей разных стадий друг с другом. Поэтому в модели неизбежно появляются так называемые параметры согласования, и очень хорошо, если такой параметр только один, для определения которого всегда требуются минимальные данные эксперимента. К счастью, или, к сожалению, такая проблема является всеобщей, что говорит о том, что прямое численное сравнение с экспериментом также является некорректным, как и сравнение по принципу похожести. Сравнение теории и эксперимента должно быть сделано в относительных переменных или по тенденции изменения того или иного результата, следующего из модели (которая описывает то, что может происходить в «черном ящике»), например, изменение концентрации той или иной фазы, при изменении входных параметров – скорости нагрева, времени спекания, соотношения концентраций исходных фаз. В этом случае мы можем говорить о предсказательном моделировании.

Подобная модель, учитывающая детальную схему реакции, приводящих, в том числе, к неравновесным промежуточным продуктам (Ti_2C , Ti_3C_2 , TiC_2), предложена в (Korosteleva E.N., 2018) для описания синтеза пористых композитов на основе титана. Модель предсказывает формирование неравновесного состава как в условиях, близких к динамическому тепловому взрыву при синтезе композита, так и эволюцию состава в условиях спекания неравновесных композитных порошков.

Модель (Кныазева А.Г., 2017) учитывает только две суммарные реакции в смеси порошков, содержащих Al, Fe_2O_3 ; Fe; Cr; Ni. Однако учет пространственного распределения температуры и неоднородного прогрева реактора позволил предсказать неоднородный состав продуктов синтеза. Более того, реакции в смеси происходят не до конца, и состав композита оказывается более сложным, чем это следует из простых термодинамических оценок.

Модели синтеза покрытий в различных вариантах электронно-лучевых технологий, совмещающих обработку электронным лучом с экзотермическим синтезом (Сорокова С.Н., 2008; Крюкова О.Н., 2006; Кныазева А.Г., 2017), вполне можно считать основой для моделирования процессов селективного лазерного или электронно-лучевого плавления, прямого лазерного или электронно-лучевого осаждения смесей металлов, образующих интерметаллидные фазы.

Второй пример относится к моделированию процесса формирования фазового состава покрытий при осаждении из плазмы, раствора или газовой фазы. В условиях магнетронного или электродугового осаждения тугоплавких покрытий в установках формируется плазма сложного состава (Fedorischeva M.V., 2014; Sergeev V.P., 2017; Orlova D.V., 2015; Береснев В.М., 2017). Самый простой вариант – азот (или углерод) и металл. В итоге получаем нитридное или карбидное покрытие. Скорость роста покрытия задается скоростью подвода частиц (ионов) к поверхности, где ионы теряют заряд. Процесс осаждения сопровождается разнообразными явлениями и перекрестными эффектами, вызванными взаимодействием физических процессов разной природы. А так как перемешивание происходит на уровне элементарных частиц, то важную роль здесь играют процессы переноса, определяя скорость химических реакций. Поэтому, в отличие от уравнений (1), справедливых для концентраций новых химических соединений, уравнения баланса для индивидуальных компонентов (азота, углерода, чистых металлов) принимают вид

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \nabla C_j - \rho C_k S_{Tk} D_{kk} \nabla T + B_k \nabla (\sigma_{11}^e + \sigma_{22}^e + \sigma_{33}^e), \quad (3)$$

где D_{kj} - парциальные диффузионные коэффициенты; S_{Tk} - коэффициенты Соре, B_k - коэффициенты переноса под действием градиента напряжений; σ_{ij}^e - компоненты тензора упругих напряжений. Более сложный вид принимает и выражение для потока тепла. Детальное описание всех коэффициентов содержится, например, в (Knyazeva A.G.; 2016; Shanin S.A., 2015 и 2016). В этих и в предыдущих работах авторов показано, что диффузионная теплопроводность и термодиффузия в процессе роста покрытия оказывают значительное влияние на его состав за счет уменьшения ширины переходной зоны между подложкой и покрытием. Влияние становится наиболее заметным в том случае, если подложка обладает низкой теплопроводностью. Выявлено, что учет в системе «покрытие–подложка», взаимовлияния полей напряжений, возникающих в процессе осаждения, и полей концентраций приводит к изменению эффективных коэффициентов переноса в 2 и более раз. Учет связанности разных явлений оказывает ощутимое влияние не только на распределение в покрытии химических элементов и их соединений, но и на распределение самих напряжений. Обнаружено, что влияние технологических параметров на состав покрытия – неоднозначно, что не может быть обнаружено только по результатам термодинамических расчетов, которые, как правило, используются перед проведением эксперимента и выбора состава катодов и плазмы. Подобные модели могут служить инструментом, позволяющим делать предварительный прогноз относительно химического состава осаждаемого покрытия и переходных слоев. Осаждение многослойных и многокомпонентных покрытий из плазмы, в принципе, также можно отнести к аддитивным технологиям - создание изделия происходит постепенным наращиванием слоев.

Заметим, что в некоторых случаях сформулированные комплексные модели, учитывающие множество перекрестных эффектов, могут быть частично проинтегрированы, что позволяет проанализировать многие «вторичные» эффекты, не очевидные на первый взгляд. Например, при описании формирования покрытия осаждением хрома и углерода на стальную подложку в модели в простейшем случае присутствуют три подвижных элемента и два образующихся соединения – карбид железа и карбид хрома, которые считаются неподвижными. Температура в условиях эксперимента невысока, так что все вещества остаются упругими. Это позволяет решить задачу о механическом равновесии образца с растущим покрытием аналитически (в приближении неизменных механических свойств покрытия и подложки) (Шанин С.А., 2014). В результате вместо (3)

$$\mathbf{J}_k = -D_{k1}^* \nabla C_1 - D_{k2}^* \nabla C_2 - D_k^{T*} \nabla T - D_{k4}^* \nabla C_4 - D_{k5}^* \nabla C_5$$

с изменившимися эффективными коэффициентами (которые теперь зависят от механических свойств материалов) и появившимися новыми движущими силами диффузии. Очевидно, изменившиеся скорости переноса приведут к изменению скоростей накопления новых фаз.

Заключение

Таким образом, краткий обзор демонстрирует необходимость построения связанных моделей, учитывающих взаимовлияние разных физических процессов. В этом и проявляется мультифизичность подходов. Прежде чем переходить к многоуровневым моделям, следует оценить, не выброшен ли из модели основной эффект в погоне за микро- и мезоэффектами. Для построения моделей, обладающих прогностическими свойствами, в различных вариантах аддитивных технологий следует учитывать явное изменение состава в неравновесных условиях, следствием чего и является формирование ожидаемых свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-19-01425.

Список литературы

1. Acharya R., Sharon J.A., Staroselsky A. Prediction of microstructure in laser powder bed fusion process, *Acta Materialia*, Vol. 124, P. 360-371 (2017).
2. Bourell D.L., Leu M.C., Rosen D.W. Roadmap for Additive Manufacturing. Identifying the Future of Freeform Processing, Published by The University of Texas at Austin Laboratory for Freeform Fabrication Advanced Manufacturing Center, 92 p. (2009).
3. Fedorischeva M.V., Sergeev V.P., Kalashnikov M.P. and Voronov A.V. Internal Stresses and Structure of Multilayer Coatings on the Basis of Zr–Y–O / Si–Al–N, *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1623, P. 147-150, DOI: 10.1063/1.4898904 (2014).
4. Ford S., Despeisse M. Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 137, P. 1573-1587 (2016).
5. Ganeriwala R, Zohdi T.I. Multiphysics modeling and simulation of selective laser sintering manufacturing processes, *Procedia CIRP*, Vol. 14, P. 299-304 (2014).
6. Heigel J.C., Michaleris P. and Palmer T.A. Measurement of forced surface convection in directed energy deposition additive manufacturing, *Proc I Mech E Part B: J Engineering Manufacture*, Vol. 230, No.7, P. 1295–1308 (2016).
7. Knyazeva A., Kryukova O. Modeling of controlled synthesis of intermetallic coatings, *Journal of Physics: Conf. Series*, Vol. 899, Article number 072001, 6 p. (2017).
8. Knyazeva A., Kryukova O., Sorokova S., Shanin S. Coupling Models of New Material Synthesis in Modern Technologies, *Handbook of Mechanics of Materials*, Springer, Singapore, P. 1-42, DOI: 10.1007/978-981-10-6855-3_39-1 (2018).
9. Knyazeva A.G., Travitzky N. Modeling of exothermic synthesis of composite with oxide inclusions, *MATEC Web of Conferences*, Vol. 115, Article number 04004, 4 p., DOI: 10.1051/mateconf/201711504004 (2017).
10. Knyazeva AG, Shanin SA. Modeling of evolution of growing coating composition, *Acta Mechanica*, Vol. 227, Iss. 1, P. 75-104 (2016).
11. Korosteleva E.N., Knyazeva A.G., Kryukova O.N. Mechanisms of structure formation at the conditions of composite Ti–TiC sintering, *Epitoanyag*, № 2, In press. (2018).
12. Orlova D.V., Goncharenko I.M., Danilov V.I., Lobach M.I., Danilova L.V. and Shlyakhova G.V. The Properties and Fracture Behavior of Ion Plasma Sprayed TiN Coating on Stainless Steel Substrate, *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1683, Article number 020168, 5 p.; DOI: 10.1063/1.4932858 (2015).
13. Sahoo S., Chou K. Phase-field simulation of microstructure evolution of Ti–6Al–4V in electron beam additive manufacturing process, *Additive Manufacturing*, Vol. 9, P. 14–24 (2016).
14. Sergeev V.P., Kalashnikov M.P., Bozhko I.A., Rybalko E.V., Sergeev O.V., Voronov A.V. and Fedorischeva M.V. Formation of optically transparent nanocomposite protective coatings on glass produced by ionic implantation and magnetron sputtering methods for space applications, *Journal of Physics: Conf. Series*, Vol. 857, Conf. 1, Article number 012038, 6 p., DOI: 10.1088/1742-6596/857/1/012038 (2017).
15. Seufzer W.J. Additive Manufacturing Modeling and Simulation. A Literature Review for Electron Beam Free Form Fabrication, Technical Report NASA/TM–2014-218245, Langley Research Center, Hampton, Virginia, 33 p. (2014).
16. Shanin S., Knyazeva A., Kryukova O. Coating Composition Evolution during the Deposition of Al and N from Plasma on a Cylindrical Substrate, *Key Engineering Materials*, Vol. 685, P. 690-694 (2015).
17. Shanin S.A., Knyazeva A.G. Multilayer Coating Formation at the Deposition from Plasma, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 116, Conf. 1, Article number 012003, 5 p. (2016).
18. Yusuke S., Mototeru O., Sukeharu N., Yuichiro K. and Akihiko C. Numerical Simulation of Solidification in Additive Manufacturing of Ti Alloy by Multi-Phase Field Method, *Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, P. 1048-1057 (2017).

19. Алиев А.В, Мищенко О.В. Математическое моделирование в технике, Ижевск: Институт компьютерных исследований, 476 С. (2012).
20. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А., Кирик Г.В., Ердыбаева Н.К., Понарядов В.В. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами, Успехи физ. мет., Т. 8, С. 171–246 (2007).
21. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 304 с. (1997).
22. Болдырев В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе, Соросовский образовательный журнал, № 5. С. 49-55 (1996).
23. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. М.: МГУ, 269 с. (2006).
24. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов, М.: ИКЦ «Академкнига», 416 с. (2008).
25. Крюкова О.Н. Численное исследование модели электронно-лучевой наплавки покрытий с модифицирующими частицами с учетом физико-химических превращений (текст), Известия ТПУ, № 6, С. 120–125 (2006).
26. Ляхов Н.З. Химия твердого тела, Новосибирск, Изд-во НГУ, 148 с. (1991).
27. Прибытков Г.А. и др. Влияние состава на формирование структуры при твердотельном спекании порошковых смесей Ti-TiAl₃, Фундаментальные проблемы современного материаловедения, Т.4, №2, С. 128–133 (2007).
28. Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Беляев С.В. Инновационные совмещенные технологии при обработке металлов, Журнал СФУ, Т. 8, № 2, С. 185-191 (2015).
29. Смуров И.Ю., Конов С.Г., Котобан Д.В. О внедрении аддитивных технологий и производства в отечественную промышленность, Новости материаловедения. Наука и техника, Т. 14, №2, С.4-22 (2015).
30. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Моделирование формирования фазовой структуры покрытия в процессе электронно–лучевой обработки с использованием синтеза в твердой фазе, Теоретические основы химической технологий, Т.42, №4, С. 457-465 (2008).
31. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Связанная модель спекания порошков системы Ti-TiAl₃, Известия ТПУ, Т. 314, №2, С. 96-101 (2009).
32. Тихонов А.Н., Кальнер В.Д., Гласко В.Д. Математическое моделирование технологических процессов и метод обратных задач в машиностроении, М. Машиностроение, 264 С. (1990).
33. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции, М: Химия, 360 С. (1978).
34. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции, Соросовский образовательный журнал, № 4, С. 35-39 (1999).
35. Шанин С.А., Князева А.Г. Связанная модель формирования покрытия на подложке цилиндрической формы, ПМТФ, №3, С. 192-204 (2014).
36. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения, СПб: Питер, 400 С. (2016).

MODELING OF MATERIALS SYNTHESIS AND TREATMENT IN HYBRID TECHNOLOGIES

A.G.Knyazeva^{1,2}

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University
Lenina avenue, 30, 634050, Tomsk, Russia*

² *Institute of Strength Physics and Materials Science
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Complex or hybrid methods of surface treatment and new materials synthesis combine the action on the object under study several physical and chemical phenomena and/or several ways of energy and material sources in the treatment zone. Examples are known very well: laser cutting combined with supersonic treatment; termite welding – welding when energy chemical reaction is used; mechanically assisted synthesis in condensed phase, and etc. The application of hybrid treatment methods allows reaching new technical effects. However the action of each physical and mechanical generalized thermodynamical force can not be assumed as additive.

In principle, any technology accompanied by the physical – chemical composition change (physical and chemical conversions), and, hence, by continuous change of properties, can be studied as hybrid. Additive manufacturing technologies could be call hybrid also. Their task consists in the transition of technology advance to new level and decrease of quantity of working operations. Unfortunately contemporary methods of mathematical modeling play here not very good function. It is obviously today that good mathematical model can be used as alternative to trial physical experiment. This retrenches considerably the material resources; allows to carry out the approbation of technology process in wide area of parameters and to check the working capacity of the systems for complex technology conditions. However, in medias res, the model of technology process based on authentic initial data and on the results of new object formation (and, it is often, after additional actions) uses some inference on conjectural processes (these can happen if we take into account some processes in the model). Such models, if our assumptions are correct, allow looking into a black box that is not open for measurements. The processes going in black box belong to the open to question ones.

When new materials and objects are created during AM-technology, physical and chemical conversions going at irreversible conditions (high temperature and temperature gradients, high velocities of all accompanied processes) play a significant role. Even when the pure materials are used, the resulting material can obey the properties different on initial or expected ones. New material application and geometry change need new model creation, because the universal software product does not allow describe any technology process with own features. When the model takes into account the detailed reaction mechanism, the problem appears: where are the properties of new materials (depending on composition) and formal-kinetical parameters? Reversible state diagrams do not predict the succession of reactions.

In spite of the difficulties, one can present the examples of the models for hybrid technology processes where coupling effects and detailed reaction schemes are taken into account. First example in this review relates to the materials modification using electron beam. Several variants where studied here: the model of intermetallide coating synthesis on the substrate controlled by electron beam; the model of particle dissolution in melting pool forming by electron beam. Second example in this small review presents the coating composition formation during the deposition from plasma containing several components.

The work is supported by Russian Science Foundation (RSF), grant number 17-19-01425.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ЕМКостей ДЛЯ ДЕСУБЛИМАЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

А.Ю. Крайнов ^а, Л.Л. Миньков, А.А. Картавых

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

^а E-mail: akrainov@ftf.tsu.ru

Введение

При разделении изотопов урана в качестве побочного продукта возникают смеси газов, основными компонентами которых является гексафторид урана (ГФУ), фтористый водород (HF), воздух и другие неконденсируемые примеси в незначительном количестве (Васенин И.М., 2009). Газовая смесь подвергается фракционной разгонке для возврата ГФУ в технологию и выделению фтористого водорода, для дальнейшей переработки. Технологическая линия фракционной разгонки газовых смесей состоит из двух последовательно расположенных установок, в которых происходит десублимация веществ на охлажденных поверхностях. Установка очистки от HF и прочих примесей предназначена для конденсации фтористого водорода в емкостях-осадителях объемом 24 л, охлаждаемых жидким азотом с температурой 77 К (Горелик А.Г., 1986). После заполнения емкостей HF отправляется на переработку.

Десублиматор представляет собой цилиндрическую емкость с 6-ю пластинами-сегментами. Стенки десублиматора охлаждаются либо жидким азотом при температуре 77 К, либо охлажденным до температуры 115 К воздухом. В верхнюю часть десублиматора подается газовая смесь фтористого водорода и воздуха (Рис. 1).

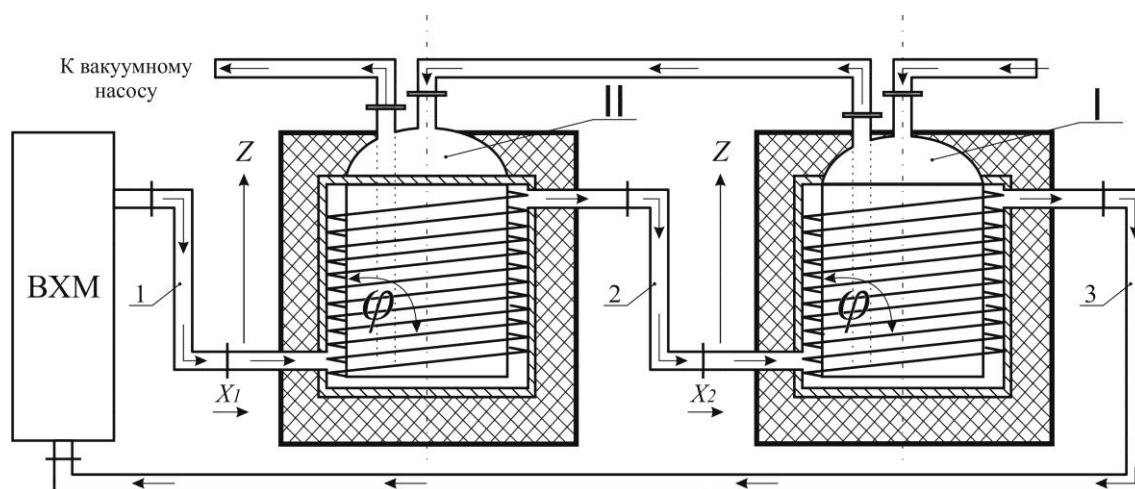


Рисунок 1. Схема охлаждения двух емкостей. ВХМ – воздушная холодильная машина, стрелками обозначен поток охлажденного воздуха от ВХМ и поток смеси газов для очистки от HF. I, II – емкости для десублимации, 1, 2, 3 – трубопроводы холодного воздуха

Для десублимации компонентов газовой смеси в установке очистки от HF используются две последовательно включенных по ходу газовой смеси специальные емкости-осадители (Рис. 1). Стенки емкости покрыты слоем теплоизоляции. Емкость оборудуется специальным воздушным теплообменником в виде канала для прохода воздуха, расположенного на боковой поверхности емкости в виде змеевика. Охлажденный воздух подается от воздушной холодильной машины по трубопроводу сначала ко второй по направлению движения газовой смеси емкости, проходит через ее теплообменник, затем по трубопроводу поступает в теплообменник первой емкости, и возвращается в рекуперативный

теплообменник воздушной холодильной машины (ВХМ), после которого сбрасывается в атмосферу.

Для проектирования теплообменника необходимо определить параметры воздушного теплообменника, обеспечивающие изотермичность емкости в стационарном режиме десублимации HF, время охлаждения емкости после ее отопления для испарения накопившегося десублимата. А также определить достаточный теплообмен для компенсации тепловых потоков из окружающей среды и тепловых потоков при улавливании фтористого водорода с учетом поддержания температуры стенок емкости в пределах 115-130 К.

Постановка задачи

Математическая модель десублимации HF строится при следующих допущениях: течение в десублиматоре предполагается квазиодномерным; периметр потока полагается равным площади охлаждающей поверхности деленной на высоту цилиндра десублиматора; температура внутренних поверхностей десублиматора равна температуре охладителя; десублимация фтористого водорода происходит только на охлаждаемых стенках. Десублимация фтористого водорода при наличии неконденсирующегося воздуха сопровождается диффузией HF через пограничный слой к холодной поверхности, на которой HF десублимируется. Принимается, что все сопротивление переносу массы и теплоты сосредоточено в этом слое. С учетом сделанных предположений система уравнений, описывающая десублимацию HF из газовой смеси, имеет вид (Васенин И.М. 2014):

$$\frac{d\xi}{dz} = -\Pi \frac{\overline{Dn}}{s_f G_b} [\ln(1+\xi) - \ln(1+\xi_0)], \quad (1)$$

$$(\xi(z)c_{p_{HF}} + c_{p_b}n_b) \frac{dT}{dz} = -\frac{\alpha \Pi}{G_b} (T - T_0), \quad (2)$$

$$\overline{nD} = 0,0003204 \frac{\left(\frac{T^{0,75} + T_0^{0,75}}{2} \right) \left(\frac{1}{\mu_{HF}} + \frac{1}{\mu_b} \right)^{1/2}}{R(\nu_{HF}^{1/3} + \nu_b^{1/3})^2},$$

где z - координата, направленная параллельно оси десублиматора от точки входа первоначального потока к его выходу из устройства; $G_b = S u n_b$; $\xi(z) = n_{HF}/n_b$; n_{HF} - молярная концентрация HF; n_b - молярная концентрация HF на входе в десублиматор; n - общая молярная концентрация; $c_{p_{HF}}$ - молярная теплоемкость HF; c_{p_b} - молярная теплоемкость воздуха; α - коэффициент теплоотдачи; S - площадь поперечного сечения десублиматора; u - скорость потока; Π - периметр; ν_{HF}, ν_b - молярные диффузионные объемы HF и воздуха; μ_{HF}, μ_b - молярные массы этих веществ кг/кмоль; T - температура газа в потоке, T_0 - температура на поверхности охлаждения; D - коэффициент диффузии HF по отношению к неконденсирующемуся воздуху.

Диффузионный объем воздуха равен 201, диффузионный объем HF вычисляется через объемы составляющих его атомов, и равен 7.46. Для определения коэффициента теплоотдачи выразим его через число Нуссельта Nu . Так как число Рейнольдса течения мало, то согласно (Справочник, 1987) $Nu = 4$.

Математическая модель течения холодного воздуха и теплообмена разработана на основе моделей, изложенных в (Крайнов А.Ю., 2011; Губанов С.М., 2012). Для описания движения газа в трубопроводе используется одномерная нестационарная модель газовой динамики, в которой в правой части уравнения движения учитывается трение потока газа со стенками трубопровода, а в правой части уравнения энергии учитывается поток тепла от

стенок. В начале трубопровода задается массовый секундный расход охлажденного до заданной температуры воздуха. Теплообмен между газом и стенками трубопровода и емкостей описывается законом Ньютона. Изменение температуры внутренней поверхности стенок трубопровода и емкостей определяется из решения уравнения переноса тепла в стенках. Теплоизоляция трубопроводов учитывается в среднем через величину теплового потока на внешнюю границу металлической трубы, находящейся под слоем изоляции. Записанная с учетом сделанных предположений система уравнений газовой динамики имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial \rho u^2 + p}{\partial x} = -\Pi \tau_w / s, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{\partial \rho u E + p u}{\partial x} = -\Pi \alpha (T - T_w) / s, \quad (5)$$

$$p = \rho R T, \quad (6)$$

где x – координата; t – время; ρ – плотность газа; u – скорость; p – давление; T – температура; $E = e + u^2/2$ – полная удельная энергия газа; $e = p/(\rho(k-1))$ – внутренняя энергия газа; T_w – температура стенок; $s(x)$ – сечение; Π – периметр трубопроводов; k – показатель адиабаты газовой смеси; R – газовая постоянная; τ_w – напряжение трения на стенках трубопроводов; α – коэффициент теплоотдачи.

Коэффициенты теплоотдачи и трения газа со стенками вычисляются по экспериментальным зависимостям (Справочник, 1987):

$$\alpha = \frac{Nu \lambda}{D}, \quad Nu = 3.66 + 0.022 Re^{0.8} Pr^{0.47}, \quad \tau_w = \frac{c_f}{8} \rho u |u|, \quad c_f = 0.0032 + \frac{0.221}{Re^{0.237}}, \quad Re = \frac{\rho u D}{\mu},$$

где Nu – число Нуссельта; Re – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля; D – диаметр трубопровода; λ , μ – коэффициенты теплопроводности и вязкости газа; c_f – коэффициент сопротивления.

В процессе движения холодного воздуха в трубопроводе и емкости теплообменника температура стенок трубопроводов и емкостей меняется во времени за счет теплообмена и влияет на динамику движения холодного воздуха в трубопроводе. Наибольший градиент температуры формируется в направлении, перпендикулярном стенкам трубопровода. Поэтому будем моделировать распространение тепла в стенках трубопровода на основе одномерного уравнения теплопроводности в направлении, перпендикулярном стенке во всех точках вдоль трубопровода:

$$\frac{\partial T_m}{\partial t} = \chi_m \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_m}{\partial r} \right), \quad (7)$$

с начальными и граничными условиями:

$$T_m(x, r, 0) = T_{m,0}, \quad \lambda_m \frac{\partial T_m(x, R_{in}, t)}{\partial r} = -\alpha (T(x, t) - T_m(x, R_{in}, t)), \quad \lambda_m \frac{\partial T_m(x, R_{ou}, t)}{\partial r} = q_m, \quad (8)$$

где r – координата вглубь стенок трубопровода; χ_m – коэффициент температуропроводности материала трубопровода, $\chi_m = \lambda_m / (c_m \rho_m)$; λ_m – коэффициент теплопроводности; c_m – удельная теплоемкость; ρ_m – плотность материала трубы; R_{in} , R_{ou} – внутренний и внешний радиусы

трубопровода; T_m – температура в стенке трубопровода; $T(x, t)$ – температура газа, определяется из решения системы уравнений (3)-(6); $T_w(x, R_{in}, t)$ – температура поверхности внутренних стенок трубопровода; q_m – величина теплового потока, приходящего на внешнюю поверхность трубопровода.

Уравнения (7) с условиями (8) записываются для всех точек трубопровода.

В качестве начальных условий для системы уравнений (3)-(6) задаются начальные распределения давления, температуры и скорости:

$$p(x, 0) = p_0, \quad T(x, 0) = T_0, \quad u(x, 0) = 0, \quad (9)$$

В качестве граничных условий на входе в трубопровод в месте подачи холодного воздуха задаются значения массового секундного расхода воздуха и его энтальпия, на выходе трубопровода в атмосферу задается значение давления:

$$G(0, t) = \rho_{in} u_{in} s_{in} = G_{in}, \quad H(0, t) = c_p T_{in}, \quad p(L, t) = p_0, \quad (10)$$

где G_{in} – заданная величина секундного массового потока холодного воздуха на входе в трубопровод; T_{in} – величина температуры потока холодного воздуха на входе в трубопровод; p_0 – величина атмосферного давления, принята $p_0 = 101320 \text{ Па}$; L – обобщенная координата выхода из трубопровода.

Результаты численного моделирования

Система уравнений (1) и (2) решается численно методом Эйлера. Необходимое для расчетов значение n_{HF0} на охлаждающей поверхности вычисляется при давлении насыщенного пара на этой поверхности. Граничное значение функции $\xi(0)$ рассчитывается из заданного значения отношения расходов $\xi(0) = (n_{HF}/n_b)_{z=0} = G_{HF}/G_b$. Температура при $z = 0$ полагалась равной 298 К. Расчеты проводились для случая охлаждения жидким азотом с температурой равной $T_0 = 77 \text{ К}$ и холодным воздухом с температурой $T_0 = 115 \text{ К}$. На рисунке 2 а показана зависимость десятичного логарифма отношения концентраций $\lg(n_{HF}/n_b)$ от расстояния z . Видно, что на участке $z < 0,18 \text{ м}$ концентрация фтористого водорода вследствие вымораживания быстро уменьшается до величины n_{HF0} , соответствующей давлению насыщенного пара HF при температуре жидкого азота. Согласно расчетам эта концентрация равна $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль/м}^3$. На рис. 2 б показана зависимость температуры от z . На участке $z < 0,18 \text{ м}$ температура газа быстро уменьшается до температуры жидкого азота $T_0 = 77 \text{ К}$.

Аналогичные расчеты были проведены для случая охлаждения емкости при температуре $T_0 = 115 \text{ К}$. Результаты представлены на рисунке 3. При охлаждении воздухом вымораживание газообразного HF происходит быстрее, чем вымораживание жидким азотом. Этот факт объясняется большим коэффициентом диффузии при большей температуре. Остаточная концентрация паров HF при охлаждении воздухом выше, чем при охлаждении жидким азотом. Ее величина, согласно расчетам, составляет $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$.

Тепловое равновесие между температурой стенок емкости и температурой потока смеси газов устанавливается на одной трети пути газа по высоте емкости. Концентрация фтористого водорода стремится к равновесному значению, соответствующему давлению насыщенных паров при температуре стенок емкости.

Для определения температуры стенок емкости решается система уравнений (3)-(6). Численное решение нестационарных уравнений газовой динамики (3)-(6) проводится

методом С.К. Годунова (Годунов С.К., 1976). Уравнение теплопроводности (7) с краевыми условиями (8) решается по неявной разностной схеме методом прогонки (Пасконов В.М., 1984).

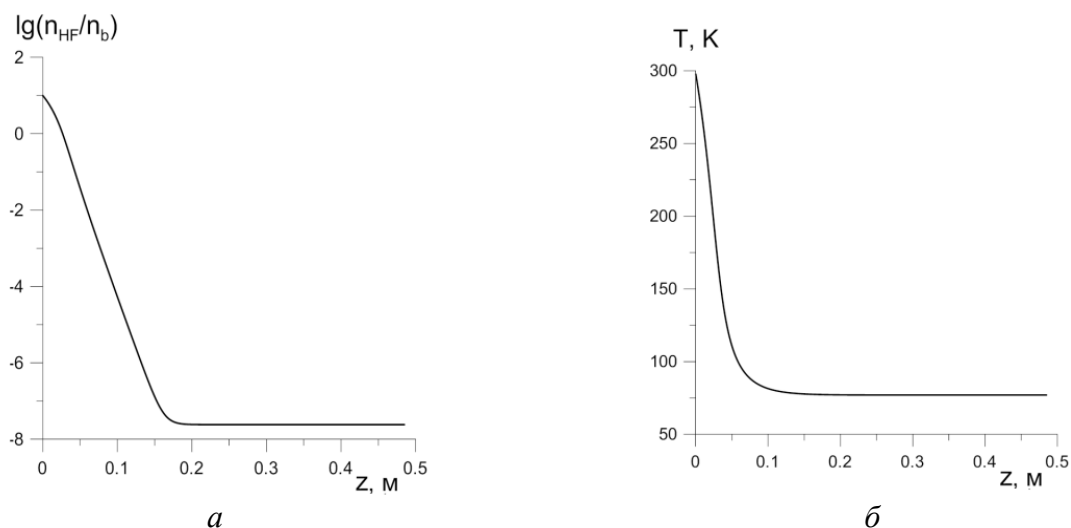


Рисунок 2. Зависимость десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха (а) и температуры газовой смеси (б) по высоте емкости. $T_0 = 77 \text{ К}$

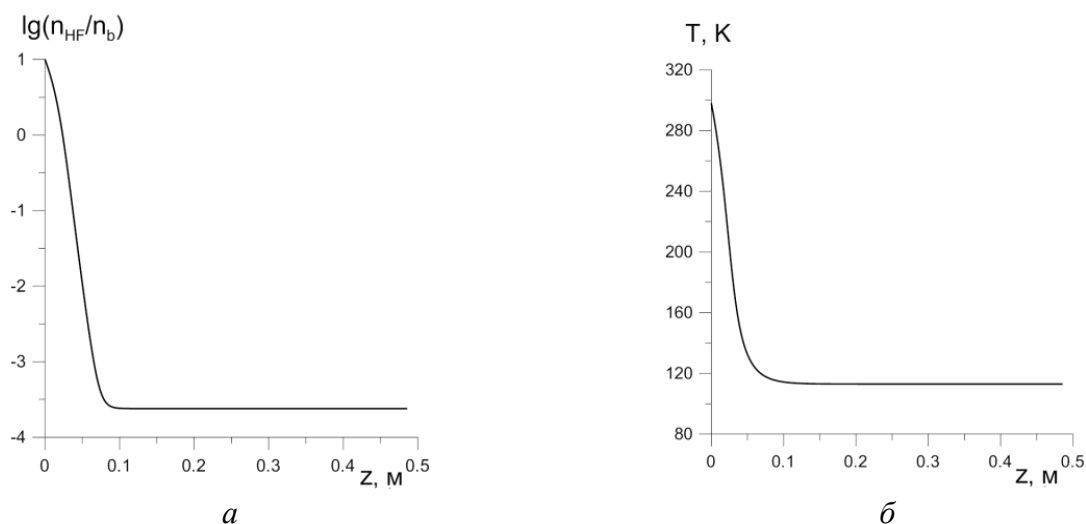


Рисунок 3. Зависимость десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха (а) и температуры газовой смеси (б) по высоте емкости. $T_0 = 115 \text{ К}$

Были проведены расчеты остывания двух емкостей, установленных последовательно друг за другом по потоку смеси газов, подлежащих десублимации (Рис. 1). В расчетах принято, что поток холодного воздуха вначале проходит воздушный теплообменник второй емкости (по потоку смеси газов, подлежащих десублимации), затем по теплоизолированному трубопроводу (поз. 2, Рис. 1) подается в воздушный теплообменник первой емкости, и затем возвращается в теплообменник ВХМ и выходит в атмосферу.

Теплофизические и другие данные, принятые для расчета: трубопровод (Рис. 1 поз. 1, 2, 3) состоит латунных труб с толщиной стенок 0.002 м и внутренним диаметром $d = 0.051 \text{ м}$. Трубы покрыты многослойной теплоизоляцией. Длина участков 1, 2, 3 по 4 м. Площадь сечения канала для прохода газа в воздушном теплообменнике вдоль стенок емкостей 0.002043 м^2 , длина канала 9.7 м, масса пустой емкости 80.0 кг, материал – нержавеющая сталь. Теплофизические характеристики материалов: латуни: $\lambda_m = 125.7 \text{ Дж} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$,

$c_m = 293.3 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$, $\rho_m = 8659.0 \text{ кг} / \text{м}^3$; стали: $\lambda_n = 16.178 \text{ Дж} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{K})$,
 $c_n = 502.8 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$, $\rho_n = 7900.0 \text{ кг} / \text{м}^3$; воздуха (при температуре 100 K):
 $\lambda = 0.0093 \text{ Дж} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{K})$, $\mu = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $R = 290 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$, $k = 1.36$, температура
 воздуха на входе в трубопровод $T = 115 \text{ K}$, его расход 0.139 кг/с (или 500 кг/ч), температура
 пустой емкости в начальный момент времени $T = 298 \text{ K}$, давление в атмосфере
 $p = 101320 \text{ Па}$, средний суммарный тепловой поток при десублимации продукта и из
 окружающей среды на стенки емкости $q_n = 150 \text{ Дж} / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$, из окружающей среды на стенки
 трубопровода $q_m = 30.0 \text{ Дж} / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Давление в емкости имеет величину 1-3 мм. рт. ст., в
 зависимости от количества неконденсируемых примесей, температура стенок емкости
 обеспечивает десублимацию фтористого водорода на них.

Расчеты проводились по программе, разработанной на основе математической модели
 (3)-(10), до установления стационарного теплового состояния емкостей и трубопроводной
 сети в соответствии с выбранным вариантом расчетов. Результаты расчетов представлены на
 рисунках 4. На рисунках 4 приведено распределение скорости течения, температуры
 охлажденного воздуха, температуры стенок трубопровода по пути течения воздуха от входа в
 трубопровод до выхода в атмосферу при течении воздуха по трубопроводу и каналам
 воздушных теплообменников емкости в последовательные моменты времени с интервалом 5
 минут от начала процесса.

После короткого периода установления газодинамического течения распределение
 давления и скорости течения воздуха по длине трубопровода и трактов воздушных
 теплообменников меняется во времени слабо. Температура воздуха всегда ниже температуры
 стенок трубопровода и емкости (кривые 1-4 на Рис. 4 б). За время 20 минут емкости остывают
 до рабочей температуры. После установления стационарного режима теплообмена
 температура стенок емкости отличается от температуры воздуха на величину 0.63°C .
 Температура стенок второй емкости выше температуры стенок первой емкости на 1°C .
 Выбранные характеристики воздушного теплообменника обеспечивают достаточный
 теплообмен для компенсации тепловых потоков из окружающей среды и тепловыделения при
 десублимации фтористого водорода.

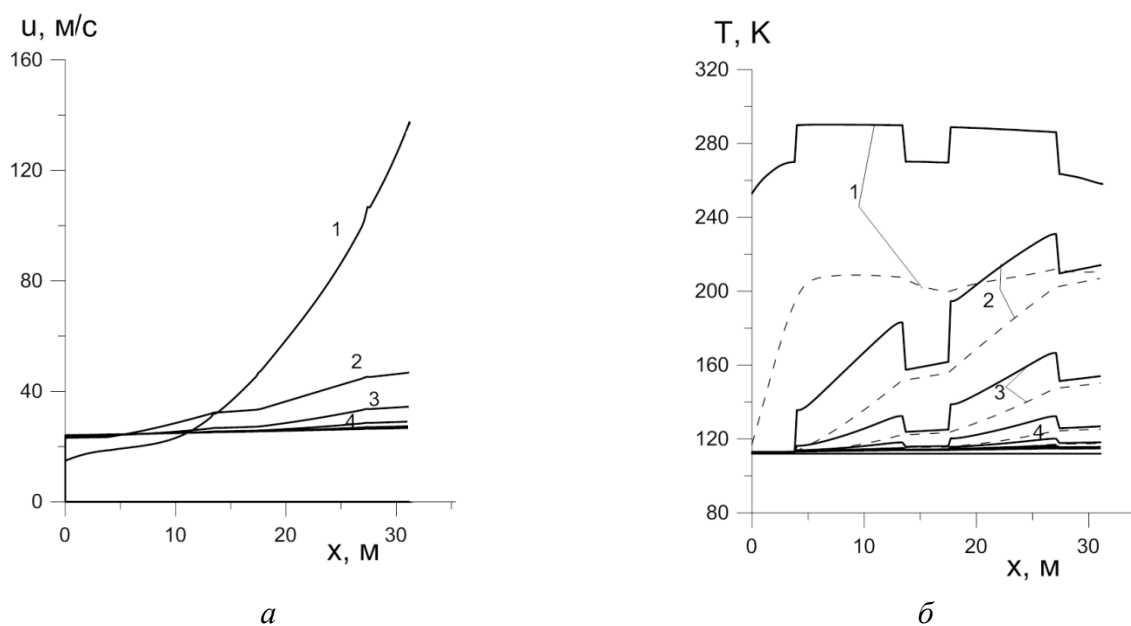


Рисунок 4. Распределение скорости течения (а), температуры воздуха (пунктирная линия) и температуры стенок трубопровода и емкости (сплошная линия) (б) по пути течения воздуха при охлаждении двух емкостей (кривые 1 – 10 секунд, 2 – 5 минут, 3 – 10 мин., 4 – 15 мин. после начала охлаждения). $q_m = 30.0 \text{ Дж} / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$, $q_n = 150 \text{ Дж} / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Заключение

Разработанные физико-математические модели описывают процесс десублимации HF в емкость и процессы охлаждения емкостей для десублимации HF холодным воздухом, подаваемым в теплообменники емкостей по трубопроводу от воздушной холодильной машины. Показано, что при использовании холодильной машины ВХМ-0.54/0.6 температура каждой емкости практически однородна, отличие температуры первой и второй емкости по ходу течения охлаждающего воздуха не превышает 1 °С. Определены характеристики воздушного теплообменника достаточные для охлаждения емкости и компенсации тепловых потоков из окружающей среды и от десублимации конденсируемых компонентов газовой смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-48-700732 p_a.

Список литературы

1. Васенин И.М., Губанов С.М., Дурновцев М.И., Крайнов А.Ю., Чуканов М.В. Физико-математическое моделирование десублимации фтористого водорода из газовой смеси на стенки конденсатора, Вестник Томского государственного университета. Математика и механика, Т. 31, №5, С. 76-82 (2014).
2. Васенин И.М., Крайнов А.Ю., Мазур Р.Л., Зернаев П.В., Чуканов М.В. Определение степени ассоциации малых количеств фтористого водорода в системе HF – UF₆, Изв. вузов. Физика., Т. 52, № 7/2, С. 44-48 (2009).
3. Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я. и др. Численное решение многомерных задач газовой динамики, М.: Наука, (1976).
4. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия. (1986).
5. Губанов С.М., Крайнов А.Ю. Математическая модель и результаты численных расчетов охлаждения осадительных емкостей при десублимации потока UF₆ и легких примесей, Вестник ТГУ. Математика и механика, Т. 20, № 4, С. 56 (2012).
6. Крайнов А.Ю., Губанов С.М. Численное моделирование охлаждения емкостей для десублимации паров, Компьютерные исследования и моделирование, Т.3, № 4, С. 383 (2011).
7. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена, М.: Наука, (1984).
8. Справочник по теплообменникам. В двух томах. Т.1. М.: Энергоатомиздат, 561 с. (1987).

NUMERICAL MODELING OF AIR COOLING OF CONTAINERS FOR DESUBLIMATION OF FLUORINE HYDROGEN

A.Yu. Krainov ^a, L.L. Minkov, A.A. Kartavykh

National Research Tomsk State University

Lenin Ave., 36, 634050, Tomsk, Russia

^a E-mail: akrainov@ftf.tsu.ru

A condensation-evaporation plant is an element of production for the separation of uranium isotopes. The main components of the resulting mixtures are UF₆, hydrogen fluoride (HF), air components and other non-condensable impurities. The method used to separate the gas mixture consists in the movement of the gas mixture through a series of special thermostatted containers, the cooling regime of which differs in temperature. In this case, desublimation of UF₆ and HF occurs in different containers. To cool the containers, liquid nitrogen is used to condense HF. It was shown that the temperature of the cold air of the BXM-0.56/0.6-H air cooler can reach 130-140 K. To simulate the possibility of using air cooling of containers for HF desublimation, modeling of several containers cooling was carried out.

A physico-mathematical model of the flow of cold air in a branched network of pipelines and heat exchange of several containers during the condensation of the product is developed. Hydrogen fluoride is considered as the condensation product. An algorithm and a computer program have been developed that realize the calculation of the air flow parameters in a branched pipeline network for transporting cold air to the containers. Numerical simulation of the processes of containers - air heat exchange taking into account the air flow characteristics of BXM-0.56/0.6-H, heat exchange with the environment and technological flows into the tank is carried out. The analysis results of heat transfer calculation during container cooling have shown that the power of one- BXM-0.56/0.6-H is enough for thermostating six containers.

The work is supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (grant number 16-48-700732 r_a).

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Е.Н. Коростелева^{1,2}, А.В. Барановский^{1,2}, В.В. Коржова², Г.О. Данковцев¹

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,*

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: elenak@tpu.ru

Введение

Одной из главных проблем широкого развития аддитивных технологий в машиностроительном производстве являются расходные материалы или фидстоки, с использованием которых проводят объемное послойное формование деталей и узлов. Исходя из функциональных особенностей используемого оборудования, чаще всего в качестве таких материалов применяют специальные порошковые смеси. При этом наиболее востребованным материалом для аддитивных технологий являются металломатричные композиционные материалы (Liu D., 2009; Gu D., 2012; Zhang K., 2010; Langelier B.C., 2009).

Как правило, финальная структура материала формуемой детали или наплавленного покрытия определяется характеристиками используемых стандартизированных порошков, преимущественно зарубежного производства (фирмы Sulzer Metko (Швейцария), Fujimi Inc. (Япония), Stark GmbH (Германия), Chengdu Organic Chemicals, Ltd. (Китай) и др.). В тоже время, попытки расширить возможности аддитивного производства для более широкой номенклатуры деталей и узлов с внедрением новых материалов с более высокими функциональными характеристиками сталкиваются с проблемой адаптации порошкового композиционного материала к технологическим условиям, которые определяются имеющимся оборудованием аддитивного производства.

Традиционно в качестве прекурсоров металломатричного композита используют смеси компонентов. Это может быть как смесь элементарных (монокомпонентных) порошков, так и смеси с порошками уже готовых тугоплавких соединений (Карпинос Д.М., 1985; Батаев В. А., 2006). Учитывая специфику технологического процесса послойного наплавления или спекания, трудно добиться однородности распределения компонентов порошковой смеси, чтобы обеспечить формирование необходимой структуры в потоке высокоэнергетического воздействия (селективное лазерное спекание или электронно-лучевая наплавка). Кроме того, непосредственное использование упрочняющих добавок в смесях порошков или организация синтеза композитов в процессе создания изделий сталкиваются с дополнительными проблемами (Tekmen C., 2009; Rammo N.N., 2009; Hamedy M.J., 2011; Bataev I.A., 2013), которые могут быть связаны как с плохой смачиваемостью включений расплавами металлов, так и с разными температурами плавления и коэффициентами теплового расширения материалов, с плохой управляемостью процессом структурообразования и т.д. Применение композиционных порошков вместо механических смесей позволяет исключить сегрегацию (разделение) порошковых компонентов, различающихся дисперсностью или плотностью, на начальных стадиях технологического процесса, что повышает однородность структуры и состава наплавленных слоев. При этом следует учитывать, что микроструктура и фазовый состав композиционного порошка при термическом воздействии в процессе наплавления могут значительно измениться, в особенности, если происходит нагрев до температур плавления металлической связки. В этом случае тугоплавкие частицы могут частично или полностью растворяться в металлическом расплаве, а при последующей кристаллизации возможно формирование уже упрочняющих фаз с другими составами, дисперсностью и морфологией. Наиболее простым решением при выборе расходных материалов для послойной наплавки и спекания является использование композиционных порошков с уже

сформированным структурно-фазовым состоянием. Такие порошковые материалы предпочтительно получать с использованием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при необходимости в сочетании с дополнительной механоактивацией (МА) и последующим диспергированием синтезированного продукта (Мержанов А.Г., 1996; Рогачев А.С., 2013).

Среди композитных порошковых материалов наиболее востребованы металломатричные композиты с включениями карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов (Самсонов Г.В., 1976). В результате СВС можно сформировать металломатричную структуру с тугоплавкими твердыми фазами, образованными непосредственно в процессе синтеза. При этом продукты синтеза получают достаточно хрупкие и рыхлые, что позволяет их легко дробить. В результате дробления синтезированных спеков и последующего рассева получают частицы композиционного порошка, где за счет состава реакционной смеси можно управлять объемной долей и дисперсностью упрочняющей фазы (Korosteleva E.N., 2016; Korosteleva E.N., 2015). Очевидно, что содержание металлической связки зависит от реакционной способности выбранного элементного состава (Прибытков Г.А., 2016).

С точки зрения аддитивного производства изделий и деталей важную роль играет процесс послойного сплавления или «припекания» композиционных порошковых материалов. В этом случае актуальна оценка спекаемости с определением возможных доминирующих механизмов структурообразования. Понимание таких механизмов позволяет управлять формируемой структурой наплавленного материала за счет комбинации режимов наплавки и состава используемого порошкового материала. В тоже время практически нет исследований эволюции сформированной в результате СВ-синтеза структуры многокомпонентного композитного порошка в условиях спекания при достаточно продолжительном временном интервале и температурах ниже температуры плавления металлической матрицы (связки) – титана. В связи с этим представляет интерес рассмотреть максимально возможную степень трансформации структуры синтезированных многокомпонентных порошковых материалов при термической обработке в условиях вакуумного спекания.

В настоящей работе проведена оценка спекаемости в вакууме с регулируемым нагревом синтезированных композитных порошков Ti-TiC; Ti-TiB₂; Ti-Ti₅Si₃, полученных путем измельчения продуктов СВ синтеза нестехиометрического состава из смесей порошков Ti, C, B и Si.

Материал и методика эксперимента

Для исследований были выбраны три группы составов порошковых металломатричных материалов на основе титана, содержащих его тугоплавкие соединения (TiC)-Ti; (TiB)-Ti и (Ti₅Si₃)-Ti, которые образовывались непосредственно в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Композиционный металломатричный материал получали в условиях послойного горения реакционных смесей из элементарных порошков титана и второго компонента (C, B или Si) в зависимости от группы материалов. Соотношение компонентов выбирали таким образом, чтобы была возможность реализовать СВ синтез в присутствии максимально возможного объема титановой связки (30-60 %).

Полученные после СВС спеки композитных порошковых материалов с расчетной объемной долей (от 30 до 60 %) образующихся соединений (TiC; TiB или Ti₅Si₃) дробили и отсеивали рабочую фракцию порошков, не превышающую 56 мкм. Морфология синтезированных порошковых композитов представлена на рисунке 1.

Для последующего вакуумного спекания были спрессованы цилиндрические образцы из СВС порошков с использованием двухсторонней цилиндрической пресс-формы с диаметром 10 мм. Высота спрессованных образцов не превышала 15 мм, и пористость сырых прессовок составляла 30-35 %. Для улучшения прессуемости к синтезированным

металломатричным порошкам с твердыми компонентами добавляли пластификатор (раствор каучука в бензине), который в дальнейшем отжигался при медленном (3-5 °С/мин) нагреве до 400 °С в процессе непосредственно вакуумного спекания прессовок. Дальнейший нагрев до температуры спекания (1350°С) осуществляли со скоростью 5-10 °С/мин, выдержка при температуре спекания составляла 180 мин. Остаточную пористость, уплотнение, размер зерен и фазовый состав до и после спекания оценивали в качестве основных параметров изменения структуры синтезированного порошкового материала.

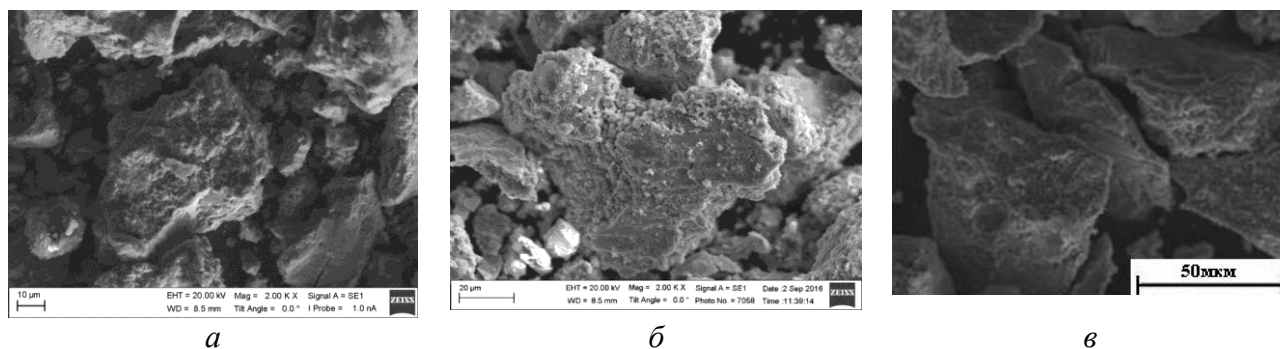


Рис. 1. Морфология CBC порошков: а) TiC - 50 об.%Ti; б) Ti₅Si₃ - 40 об.%Ti; в) TiB - 50 об.%Ti

Для оценки поведения при спекании прессовок из синтезированных порошков были проведены измерения плотности до и после спекания, и рассчитана их пористость из предположения соответствия выбранному или расчетному объемному соотношению сформированных в результате синтеза тугоплавких фаз и непрореагировавшего (свободного) титана. Расчет пористости делали по стандартному выражению:

$$\theta = 100\% \left(1 - \frac{\rho_{\text{обр.}}}{\rho_{\text{теор.}}} \right),$$

где $\rho_{\text{обр.}}$ определяли стандартными методами измерения линейных размеров образца и его массы; в случае деформированной формы использовали гидростатический метод (метод Архимеда); $\rho_{\text{теор.}}$ (плотность беспористого материала) рассчитывали аддитивным способом исходя из предполагаемого соотношения компонентов:

$$\rho_{\text{теор.}} = 100 / \left(\frac{a_A}{\rho_A} + \frac{b_B}{\rho_B} \right),$$

где a_A и b_B - весовые концентрации компонентов А (титан) и В (соответствующее тугоплавкое соединение) в синтезированном порошке; ρ_A и ρ_B - их плотности. Дополнительно был проведен металлографический анализ пористости спеченных компактов.

Структурные исследования проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН (микроскоп AXIOVERT-200MAT и рентгеновский дифрактометр ДРОН-7). Для определения фазового состава использовали рентгеноструктурный анализ в Co K α - излучении.

Результаты и их обсуждение

Результаты спекания синтезированных порошковых композиций показали, что независимо от типа используемого второго компонента (C, B или Si) в результате предварительного синтеза формируется неравновесная гетерогенная структура с широким набором локальных концентраций взаимодействующих компонентов. Такое состояние дает возможность при последующем спекании активировать диффузионные механизмы, которые вызывают трансформацию исходной структуры синтезированных порошков.

Одним из наиболее показательных результатов исследования спекаемости являются экспериментальные данные изменения плотности прессовок из металломатричных синтезированных СВС порошков после вакуумного спекания (Рис.2).

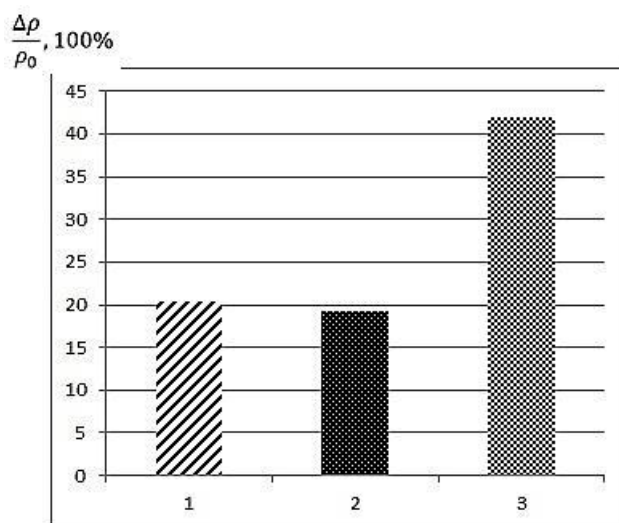


Рис. 2. Относительное изменение плотности прессовок из СВС порошков после спекания при 1350 °С: 1 - TiB - 50 об.%Ti; 2 - Ti₅Si₃ - 40 об. %Ti; 3 - TiC - 50 об.%Ti.

Экспериментальные данные показывают, что в процессе вакуумного спекания синтезированных порошков (TiC) – 50 об.%Ti происходит существенное уплотнение прессовок с заметным снижением остаточной пористости. Исходные прессовки с 30-35 % пористости в процессе спекания при 1350 °С снижали объемную долю пор до 5-10 %, что демонстрирует хорошую спекаемость данного композитного порошка. Предполагается, что при СВ-синтезе композитных порошковых материалов должны максимально реализоваться все возможные реакции, соответствующие фазовой диаграмме Ti-C (Лякишев Н.П., 1996). Рассчитанное количество введенного углерода по отношению к титану должно гарантировать синтез не менее 50 об.% карбида титана. В этом случае основное уплотнение прессовок следует ожидать за счет свободного непрореагировавшего титана в синтезированных порошках (TiC) – 50 об.%Ti, который выступает в роли металлической прослойки между твердыми карбидными частицами. Как известно (Krinitcyn M.G., 2014), сам карбид титана скорее препятствует уплотнению, чем стимулирует спекание компактов. Но вид микроструктуры спеченных композитов (рис.3, г) показывает, что в процесс уплотнения свой вклад внесло и изменение карбидных зерен. Немаловажную роль играет то, что карбид титана, будучи тугоплавким соединением, имеет широкую область гомогенности, которая фактически может представлять собой целый набор карбидных фаз типа Ti_xC в неравновесном состоянии со своими эффективными свойствами. Исследования показывают, что в процессе синтеза образуется композит Ti-Ti_xC с нестехиометрическим карбидом титана (Прибытков Г.А., 2016). Это позволяет в дальнейшем достраивать свою решетку за счет дополнительных атомов титана из металлической связки (матрицы) или перераспределять углерод («размазывать») между фазами, что также может оказывать влияние на эволюцию порошковых частиц в процессе последующего спекания. Допускается, что на границах TiC частиц и титановой матрицы могут существовать нестехиометрические фазы Ti₂C и Ti₃C₂, обусловленные хорошим сродством углерода к титану. Фазы, которых нет на равновесных диаграммах состояния, могут образоваться в неравновесных условиях синтеза в режиме послонного горения. Предположительно в условиях спекания композитных порошков, полученных методом СВС в атмосфере аргона и содержащих нестехиометрический карбид титана, могут протекать следующие реакции: $T_2C \rightarrow TiC + Ti$ (I); $T_3C_2 \rightarrow Ti_2C + TiC$ (II);

$Ti + C \rightarrow TiC$ (III); $2Ti + C \rightarrow Ti_2C$ (IV); $TiC + T_2C \rightarrow Ti_3C_2$ (V); $Ti + TiC \rightarrow Ti_2C$ (VI); $Ti + C + Ti_2C \rightarrow Ti_3C_2$ (VII) (Князева А.Г., 2017).

Уплотнение со снижением остаточной пористости наблюдалось и в спеченных композитах из синтезированного порошка (Ti_5Si_3) – 40 об.% Ti. Его значение не такое существенное, как у состава с карбидом титана, но также приводит к снижению доли пор с 30-33 % до 17-20%. В случае синтезированного композита (TiB) – 50 об.%Ti уплотнение в большей мере обеспечивалось достаточно высокой исходной пористостью его прессовок (39-44%) перед спеканием (рис.1). После спекания эта пористость снижалась до 30 % за счет естественных процессов минимизации свободной поверхности. Все наблюдаемые структурные изменения происходили, главным образом, внутри синтезированных композитных частиц, при этом морфология пор практически не менялась при их незначительном сокращении в размерах.

В результате вакуумного спекания при температуре ниже точки плавления основных фаз синтезированных порошковых композитов происходит эволюция их структуры, несмотря на существенную долю в объеме тугоплавкого «стабильного» соединения. Степень трансформации структурных элементов (зерна, поры) хорошо коррелирует с особенностями взаимодействия элементов в двойных системах Ti-C, Ti-B и Ti-Si согласно известным равновесным диаграммам состояния (Лякишев Н.П., 1996).

Если сравнивать микроstructures полученных СВС композитных порошков (рис. 3, а, б, в) с их спеченными прессовками (Рис. 3, г, д и е), то можно наблюдать заметное изменение зеренной структуры для композитов с карбидом титана и его силицида Ti_5Si_3 . В меньшей степени испытывают трансформацию зерен после спекания композиты Ti-TiB (рис. 3, в, е).

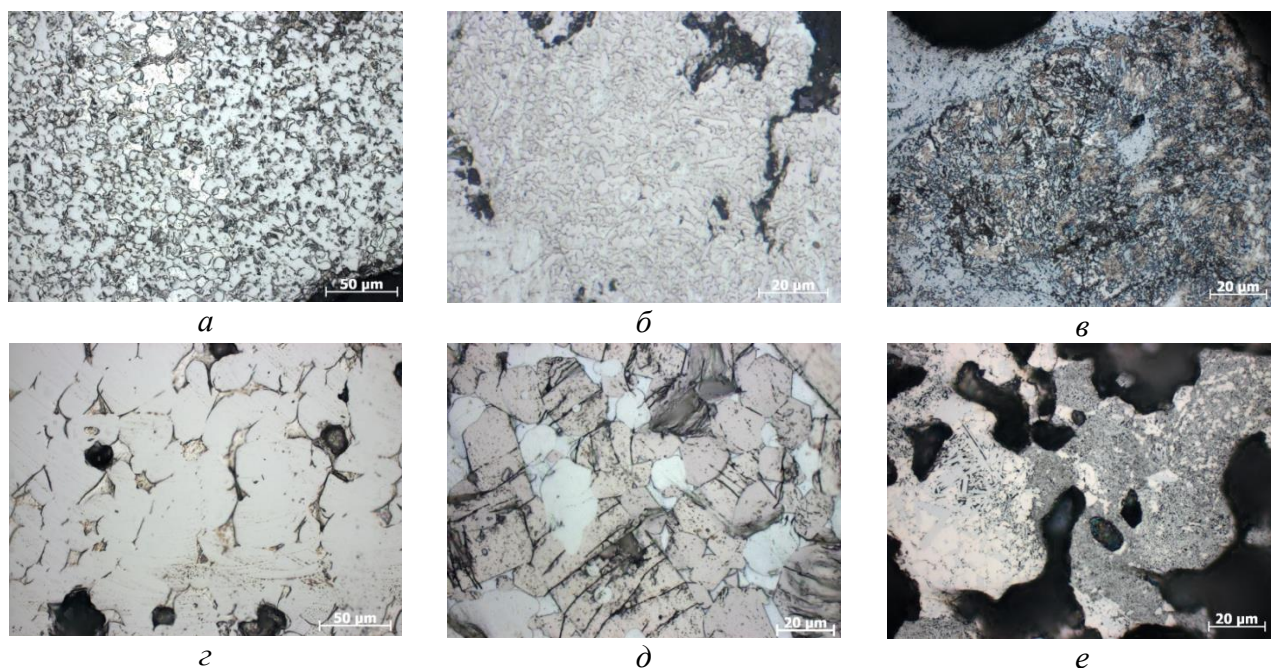


Рис. 3. Микроstructure синтезированных порошков и прессовок из них, спеченных при 1350 °C: а, г - TiC - 50 об.%Ti; б, д - Ti_5Si_3 - 40 об.%Ti; в и е - TiB - 50 об.%Ti.

Из сравнения микроstructures видно, что в условиях регулируемого нагрева прессовок из синтезированного порошка (TiC) – 50 об.% Ti происходит эволюция структуры, где в процессе спекания карбидные зерна претерпевают значительные изменения: наблюдаются их частичная коалесценция или рост самих карбидов при снижении толщины межчастичной прослойки титановой связки (Рис. 3, а, г). При этом существенно сокращается объемное содержание пор. Такое поведение можно объяснить стремлением порошкового материала

достичь более стабильного состояния за счет тех неравновесных фаз, которые могли образоваться в ходе реализации процесса СВС при получении композиционного порошка.

Аналогичная эволюция зерен силицидов происходит и в порошковом материале (Ti_5Si_3) – 40 об.% Ti (Рис.3, б и д). В данном случае дополнительное влияние на трансформацию микроструктуры оказало еще и то, что спекание осуществлялось при температуре 1350 °С, тогда как согласно диаграмме равновесного состояния системы Ti-Si при температуре 1330 °С образуется эвтектика с возможным появлением жидкой фазы (Лякишев Н.П., 1996). Хотя спекание проводили не из смеси простых порошков титана и кремния, а из уже прореагировавшего композиционного порошкового материала с тугоплавким силицидом, где синтезированный композит также мог содержать неравновесные промежуточные фазы, условия вакуумного спекания оказались достаточными, чтобы инициировать вторичное структурообразование. В результате наблюдается не только изменение размеров зерен, но и их формы (Рис.3, б и д).

В отличие от описанных выше составов, порошковый композит (TiB) – 50 об.%Ti практически не изменил вид своей микроструктуры, сохранив как средний размер боридных включений, так и их форму. Это также можно объяснить общим видом равновесной диаграммы системы Ti-B, где, в отличие от системы Ti-C, имеется очень узкая область гомогенности фаз TiB и TiB_2 .

При этом фазовый состав синтезированных композитов после спекания кардинально не изменяется (Табл.1). Происходит лишь небольшая коррекция их объемных долей в спеченном композите. Примечательно, что, несмотря на превышение эвтектической температуры системы Ti-Si в процессе вакуумного спекания его композита, РФА не выявил дополнительных фаз помимо тех, которые были зафиксированы в синтезированном порошке (Ti_5Si_3) – 40 об.% Ti. Наблюдалось лишь небольшое снижение объемной доли фазы свободного титана. В спеченных композитах из синтезированного порошка (TiC) – 50 об.%Ti также был зафиксирован идентичный СВС- порошку фазовый состав. В композите (TiB) – 50 об.%Ti после спекания аналогично не выявлено качественного изменения фазового состава, хотя и произошло некоторое перераспределение объемных долей фаз титана и диборида титана TiB_2 .

Таблица 1. Фазовый состав синтезированных порошковых продуктов и спеченных при 1350 °С прессовок из них.

Материал	Содержание фаз, %				
	TiC _x	Ti ₅ Si ₃	TiB	TiB ₂	Ti
(TiC) – 50 об.% Ti, синтезированный порошок	93.2				6.8
(TiC) – 50 об.% Ti, спеченный образец из синтезированного порошка	93.5				6.5
(Ti ₅ Si ₃) – 40%Ti, синтезированный порошок		59.7			29.7 (+TiH _{0.71} =10.6)
(Ti ₅ Si ₃) – 40%Ti, спеченный образец из синтезированного порошка		75.7			13.3 (+TiO=10.9)
(TiB) – 50 об.%Ti, синтезированный порошок			49.0	21.4	22.1 (+TiO=7.5)
(TiB) – 50 об.%Ti, спеченный образец из синтезированного порошка			61.3	16.0	22.7

Таким образом, при сравнительном анализе структурообразования СВ синтезированных порошковых материалов на основе композиций (TiC) - Ti, (TiB) - Ti и (Ti₅Si₃) - Ti и изменения структуры прессовок из этих порошков после спекания было выявлено, что фазовый состав металлматричных порошковых материалов качественно не изменяется при эволюции зеренной и поровой структуры и заметной усадке всех исследуемых спекаемых составов порошковых композиционных СВС материалов.

Заключение

1. СВС позволяет получать многокомпонентные многофазные порошковые продукты металлматричного типа на основе титана, которые хорошо измельчаются и могут быть в дальнейшем использованы в качестве спекаемых и наплавляемых расходных материалов в аддитивных технологиях.

2. Формируемые в процессе СВС тугоплавкие соединения с титаном проявляют разное поведение в присутствии избыточного титана при последующем вакуумном спекании в диапазоне температур $\approx (0,4-0,6) T_{пл}$ этих соединений и $\approx 0,8 T_{пл}$ титана

3. Неравновесное состояние синтезированного композита с карбидом титана обуславливает существенные объемные изменения спеченных прессовок из порошка (TiC) - Ti, приводя к значительному уплотнению порошкового материала. При этом заметно укрупняются или «срачиваются» карбидные зерна на фоне уменьшения титановой прослойки, но РФА не зафиксировал присутствие каких-либо других фаз кроме нестехиометрического карбида титана и несвязанного титана.

4. Композит с силицидом Ti₅Si₃ в присутствии избыточного титана также значительно уплотняется, но степень его уплотнения зависит от достижения температуры близкой к эвтектической (1330 °C), когда из-за возможного появления жидкой фазы происходит структурная перестройка с изменением размеров и морфологии ее компонентов. При этом качественного изменения состава фаз не зафиксировано.

5. Плотность прессовок из синтезированного композиционного порошка (TiB) – Ti увеличивается при спекании. При этом структурно-фазовое состояние композита практически не претерпевает каких-либо значительных изменений после спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-19-01425.

Список литературы

1. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Science, v.284, pp.472-481 (2013).
2. Gu D., Meng G., Li C., Meiners W., Poprawe R. Selective laser melting of TiC/Ti bulk nanocomposites: Influence of nanoscale reinforcement. Scripta Materialia, v.67, 185-188 (2012).
3. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and Lasers in Engineering, v.49, 557-563 (2011).
4. Korosteleva E. N., Pribytkov G.A., Kalambaeva S.S., Korzhova V.V., Durakov V.G. Electron Beam Coatings with Using SHS Composite Powders "TiC - Cast Iron Binder" Synthesized In Air. Key Engineering Materials., Vol. 685, 695-699 (2015).
5. Korosteleva E.N., Pribytkov G. A., Krinitcyn M. G., Baranovskii A. V. , Korzhova V. V., Strelnitskij V. E., "Fabrication of «TiC-HSS Steel Binder» Composite Powders by Self-Propagating High Temperature Synthesis", Key Engineering Materials, Vol. 712, 195-199 (2016).
6. Krinitcyn M.G., Pribytkov G.A., Korosteleva E.N. Structure of Sintered Ti – TiC Materials. – Applied Mechanics and Materials, Vol. 682, 127-131 (2014).
7. Langelier B.C., Esmaeili S. In-situ laser fabrication and characterization of TiC-containing TiC-Co composite in pure Ti substrate. Journal of Alloys and Compounds, v.482, 246-252 (2009).

8. Liu D., Zhang S.Q., Li A., Wang H.M. Microstructure and tensile properties of a laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composite. *Journal of Alloys and Compounds*, v.485, 156-162 (2009).
9. Rammo N.N., Al-Amery H.R., Abdul-Jabbar T., Jaffer H.I. Adhesion, hardness and structure of thermal sprayed Al/SiC composite coat on graphite. *Surface & Coatings Technology*, 203, 2891–2895 (2009).
10. Tekmen Cagri, Ozdemir Ismail, Fritsche Gudrun, Tsunekawa Yoshiki. Structural evolution of mechanically alloyed Al–12Si/TiB₂/h-BN composite powder coating by atmospheric plasma spraying. *Surface & Coatings Technology*, 203, 2046–2051, (2009).
11. Zhang K., Zou J., Li J., Yu Z., Wang H. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.20, 2192-2197 (2010).
12. Батаев В. А., Батаев А. А. Композиционные материалы. Строение. Получение. Применение: учеб. пособие. М.: Логос. Университетская книга, 400 с. (2006)
13. Карпинос Д.М. Композиционные материалы. Справочник. Киев: Наукова думка, 588 с. (1985).
14. Князева А.Г., Коростелева Е.Н., Крюкова О.Н., Прибытков Г.А., Чумаков Ю.А. Физические закономерности синтеза порошков композитов на основе титана для аддитивных технологий. *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*, Т.5, №4, 3-13 (2017).
15. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, Справочник в 3-х томах, Том 1, 992 с. (1996).
16. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. Теория теплового взрыва: от Семенова до наших дней, *Химическая физика*, Т.15, №6, 3–44 (1996).
17. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана. *Перспективные материалы*, №5, 59-68 (2016).
18. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов, М.: Физматлит, 400 с. (2013).
19. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник, 2-е изд., М., Металлургия, 560 с. (1976).

STRUCTURE FORMATION DURING SINTERING OF THE SYNTHESIZED POWDER MATERIALS BASED ON TITANIUM

E.N. Korosteleva^{1, 2, a}, A.V. Baranovsky^{1, 2}, V.V. Korzhova², G.O. Dankovtsev¹

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University*

Lenina avenue, 30, 634050, Tomsk, Russia

² *Institute of Strength Physics and Materials Science*

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia

^a E-mail: elenak@tpu.ru

Wide applying of additive technology is inhibited by a narrow range of consumables used. Most often the powder mixture is applied as consumables according to functional features of equipment used. Generally the final material composition of the formed part is determined by the mixture of trade powders. It causes the difficulties related to the structure control; it's homogenously, the degree of faultiness.

One solution to this problem is to use consumable powder materials with a pre-formed multicomponent structure, which under the conditions of the additive process can be transformed into a controlled type to ensure the functional properties of the resulting part. Secondary structure formation studies of compacted samples from synthesized multicomponent powder materials were carried out to assess the possible degree of structure transformation of these powders under conditions of vacuum sintering.

The composition based on titanium with refractory titanium compound (TiC, TiB and Ti₅Si₃) was selected as the test material. The composite powders were obtained by the SHS method in the layerwise combustion mode with subsequent crushing and sieving up to the using fraction of 40-60 μm. Sintering was carried out in a vacuum at a temperature of 1350 °C with an exposure time of 180 minutes. The residual porosity, compaction, grain size and phase composition before and after sintering were evaluated as the main parameters of the structure change of the synthesized powder materials (TiC) – 50 vol% Ti; (TiB) – 50 vol.%Ti and (Ti₅Si₃) – 40%Ti.

The carried out researches have shown, that carbide grains undergo significant changes during sintering: a partial coalescence or the carbides growth with a decrease in the thickness of the interparticle interlayer of the titanium binder occurs. At the same time the pore volume content significantly reduced. Similar evolution of silicide grains occurs and the powder material (Ti₅Si₃) – 40 vol% Ti. The synthesized composite powder (TiB) -Ti, sintered at 1350 ° C, increases its density and reduces porosity, although it exhibits a low compressibility.

The results obtained give grounds to assume that the studied synthesized powder materials (TiC-50 vol% Ti) can be successfully used in surfacing processes with low temperatures due to a significant degree of their sinterability which can be increased by the additional mechanical activation.

The work was supported by Russian Science Foundation, grant number 17-19-01425.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

М.Г. Криницын^{1,2,а}, Г.А. Прибытков²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

² *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,*

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

^а E-mail: krinmax@gmail.com

Введение

Известно, что титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами. Традиционным способом повышения износостойкости титана является нанесение покрытий методами азотирования, оксидирования, хромирования, никелирования, а также вакуумно-плазменными методами.

Для получения на поверхности титана «толстых» износостойких покрытий со структурой металломатричного композита используются методы порошковой наплавки. При этом наибольший интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для наплавки композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используют механические смеси порошков титана, карбида титана или графита. Для предотвращения сегрегации порошковых компонентов в наплавляемой смеси, которая может привести к неоднородности наплавленного покрытия, целесообразно использовать композиционные порошки с металломатричной структурой, в которой дисперсная карбидная фаза однородно распределена в титановой связке. В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в порошковых смесях титан – углерод, а также исследована связь структуры с твердостью и износостойкостью покрытий, наплавленных в вакууме по методу электронно-лучевого сплавления с использованием СВС порошка.

Материалы и методики

Композиционный порошок с расчетным содержанием связки от 30 до 60 об.% был получен послойным горением прессовок цилиндрических прессовок диаметром 34 и 57 мм. и массой 200 и 400 граммов из порошковых смесей титана ТПП-8 и сажи П-803. Смесей готовили сухим смешиванием порошковых навесок в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 4 часов. В емкость смесителя для ускорения смешивания добавляли спиралевидные стальные полоски. Давление подбирали для достижения исходной пористости прессовок 40 – 45%. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. На периферийную часть прессовки, которая имела диаметр больше диаметра поджигающей таблетки, сверху дополнительно подсыпали поджигающую смесь, чтобы увеличить инициирующий тепловой импульс и приблизить форму фронта к плоскости. Синтез проводили в двух режимах: в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. с последующим медленным охлаждением в реакторе и синтез на воздухе с быстрым охлаждением в воде. Целью было выяснить, влияет ли скорость охлаждения СВС продукта на его структуру. При этом предполагалось, что при синтезе на воздухе значительного взаимодействия горячего продукта с атмосферными газами в течение нескольких секунд от начала реакции до охлаждения в воде не происходит. Это предположение основано на известных наблюдениях повышения давления газов в окрестности фронта реакции, которое вызывает направленный газовый поток изнутри прессовки к ее поверхности (Щербаков В.А., 1986). Этот поток должен препятствовать

обратной фильтрации атмосферных газов с поверхности в объем СВС спека. Для четырех составов, на которых реализуется СВС без предварительной механоактивации реакционных смесей, были измерены максимальные температуры T_z и скорости движения фронта реакции v (скорости горения). Температуру измеряли с помощью термопары с термоэлектродами диаметром 0,1 мм, спай которой был помещен в глухое отверстие в образце. Скорость движения фронта реакции вычисляли по времени прохождения фронта от поджигающей таблетки до противоположного конца цилиндрического образца. Поверхностный слой пористых спеков СВС продукта толщиной 1 - 2 мм. удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции.

Для лучшей наплавляемости СВС-порошки разбавляли порошком титана до интегрального расчетного содержания титана в покрытии 80 об.%. Присадочные порошковые смеси наплавляли на подложки из титана ВТ1-0 на специальной установке (Панин В.Е., 2000), которая включает вакуумную камеру с системой откачки, дозатор порошка с прибором управления дозатором, манипулятор и электронную пушку с высоковольтным источником питания и системой управления электронным лучом.

Продукты синтеза, а также наплавки были исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, Буревестник, Россия), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany).

Результаты и обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза

Предельное (минимальное) содержание углерода в реакционных смесях при наших условиях синтеза составило 8,42 масс.%, что соответствует расчетному (при условии образования карбида титана эквиатомного состава) содержанию титановой связки 60 об.%.

Рентгенофазовый анализ порошков дисперсностью меньше 50 мкм показал, что, как и ожидалось, фактическое содержание титановой связки, рассчитанное по сумме интенсивностей рентгеновских линий, во всех СВС продуктах значительно меньше значений, рассчитанных в предположении образования карбида титана эквиатомного состава (Табл. 1). Линии титана полностью отсутствуют на рентгенограммах порошка с расчетным содержанием связки 20 об.%, синтезированного в аргоне. В таблице 1 приведены значения стехиометрического коэффициента X в формуле TiC_x , рассчитанные по параметру решетки и известным зависимостям параметра решетки от содержания углерода в карбиде.

На рентгенограммах порошков, синтезированных на воздухе, линии титана появляются только на рентгенограмме порошка с расчетным содержанием титановой связки 60 об.%(Табл. 1). Кроме этого было установлено, что во всех случаях параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение 0,4327 нм для карбида эквиатомного состава (Кудри Н.А., 1985). Полученные нами результаты зависимости величины параметра решетки от состава реакционных смесей согласуются с результатами (Акопян А.Г., 1978).

Для СВС продуктов, синтезированных на воздухе, кроме нестехиометричности, можно предполагать еще одну возможную причину уменьшения параметра решетки карбида: вхождение атомов атмосферных газов (кислород или азот) в решетку карбида с образованием оксикарбида или карбонитрида. Параметр кубической решетки этих сложных соединений значительно меньше параметра решетки эквиатомного карбида титана (Zhilyaev V.A., 2003, Алямовский С.И., 1981).

Согласно результатам рентгенофазового анализа в продуктах синтеза на воздухе присутствует двуокись титана, что свидетельствует о взаимодействии титана с кислородом. Присутствие оксида титана в продуктах синтеза на воздухе является дополнительным доводом в пользу образования оксикарбида титана. Однако подтвердить или опровергнуть предположение о замещении вакансий в решетке карбида титана атомами кислорода или азота на основе только дифракционных исследований невозможно по причине совпадения параметров решетки нестехиометрического карбида титана и оксикаридов (Табл. 1).

Таблица 1. Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных на воздухе, параметр решетки кубической фазы и значение стехиометрических коэффициентов карбида и оксикарбида титана: X (Кудри Н.А., 1985), TiC_xO_y (Zhilyaev V.A., 2003), TiC_xO_y (Алямовский С.И., 1981)

Расчетный фазовый состав	Фактическое содержание фаз, %			a, nm	Стехиометрические коэффициенты		
	TiC	Ti	TiO ₂		X	TiC_xO_y	TiC_xO_y
TiC+30%Ti	91.3	-	8.7	0.4308	0.56	X=0.57 Y=0.42	X=0.73 Y=0.22
TiC+40%Ti	91.3	-	8.7	0.4301	< 0.50	X=0.49 Y=0.50	X=0.44 Y=0.50
TiC+50%Ti	95.3	-	4.7	0.4292	< 0.50	X=0.48 Y=0.51	X=0.43 Y=0.50
TiC+60%Ti	74.4	23.2	2.4	0.4311	0.58	X=0.75 Y=0.24	X=0.33 Y=0.59

Морфология и структура продуктов синтеза.

Для выяснения вопроса о возможной зависимости дисперсности и морфологии карбидной фазы от скорости охлаждения продуктов синтеза (закалка в воду или медленное охлаждение в реакторе) методом оптической металлографии была исследована структура порошков, залитых в эпоксидную смолу. Металлографические шлифы удовлетворительного качества удалось получить только на порошках, содержащих титановую связку (Рис. 1). Из структур, представленных на рисунке 1, можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения после завершения синтеза не влияет на структуру продуктов синтеза.

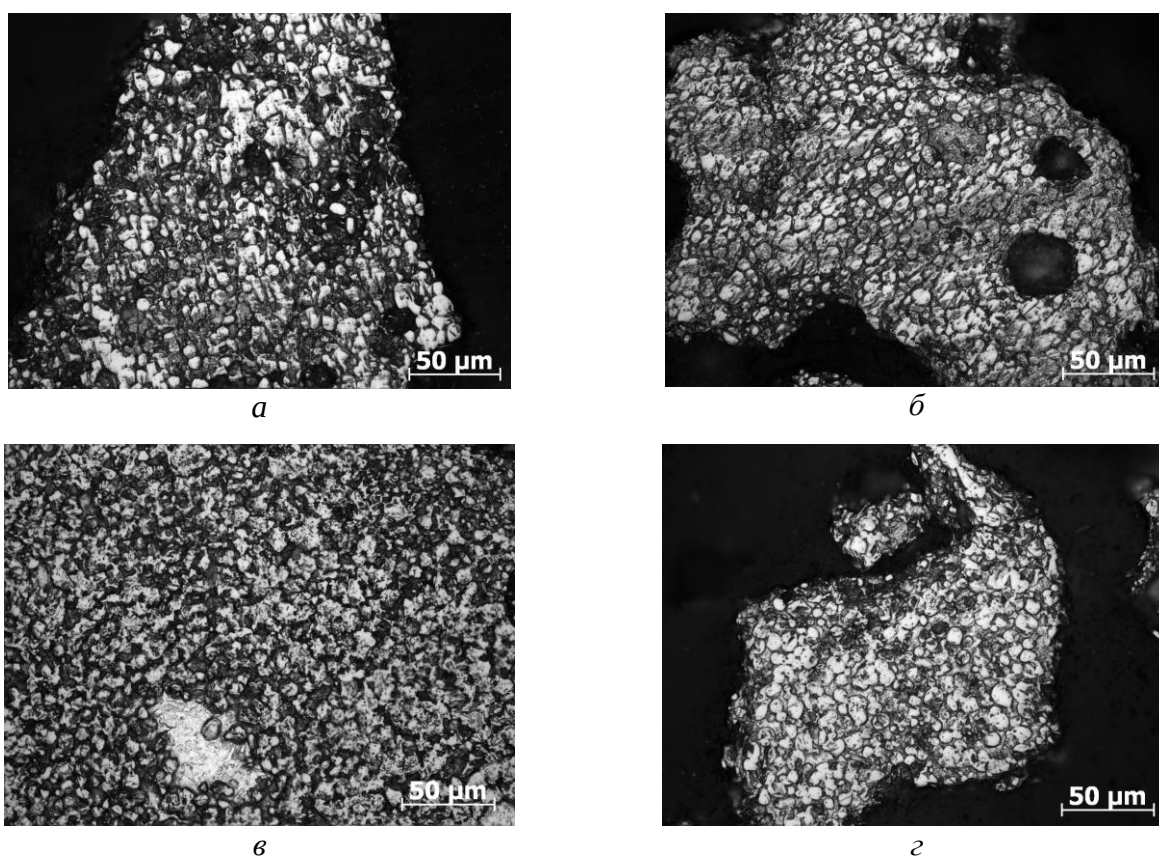


Рисунок 1. Структура СВС порошков TiC+Ti, синтезированных в аргоне (а,в) и на воздухе (б,г). Расчетное (фактическое) содержание титана (об. %): (а,б) - 50 (6,5); (в,г). - 60 (24,6)

Наблюдается корреляция между дисперсностью карбидной фазы в продуктах синтеза и термокинетическими характеристиками послойного горения в реакционных смесях с различным содержанием титана. Чем больше титана в реакционных смесях, тем меньше максимальная температура и скорость движения фронта горения. Подобные зависимости размера карбидных частиц в СВС продуктах от содержания инертной в тепловом отношении металлической связки являются типичными для СВС процессов в реакционных смесях с инертном. В частности, ранее мы обнаружили кратное уменьшение среднего размера частиц карбида титана в СВС композитах «карбид титана – чугунная связка» при увеличении содержания чугунного порошка в реакционных смесях (Kalambaeva S.S., 2017). Однако, в исследованном нами концентрационном интервале послойного горения смесей титан – углерод, содержащих избыток титана, большая часть титана расходуется на образование нестехиометрического карбида. Количество оставшегося свободного титана, который служит инертном, слишком мало, чтобы объяснить сильное понижение максимальной температуры горения. По нашему мнению, основной причиной этого понижения является зависимость энтальпии образования карбида титана от содержания в нем углерода. Чем меньше углерода содержит карбид, тем меньше возникает парных связей «титан – углерод», ответственных за тепловыделение.

Микроструктура наплавленных покрытий

При увеличении содержания углерода в реакционных смесях наряду с увеличением содержания титановой связки в гранулах композиционного порошка также изменялась дисперсность карбидной фазы (Рис. 2).

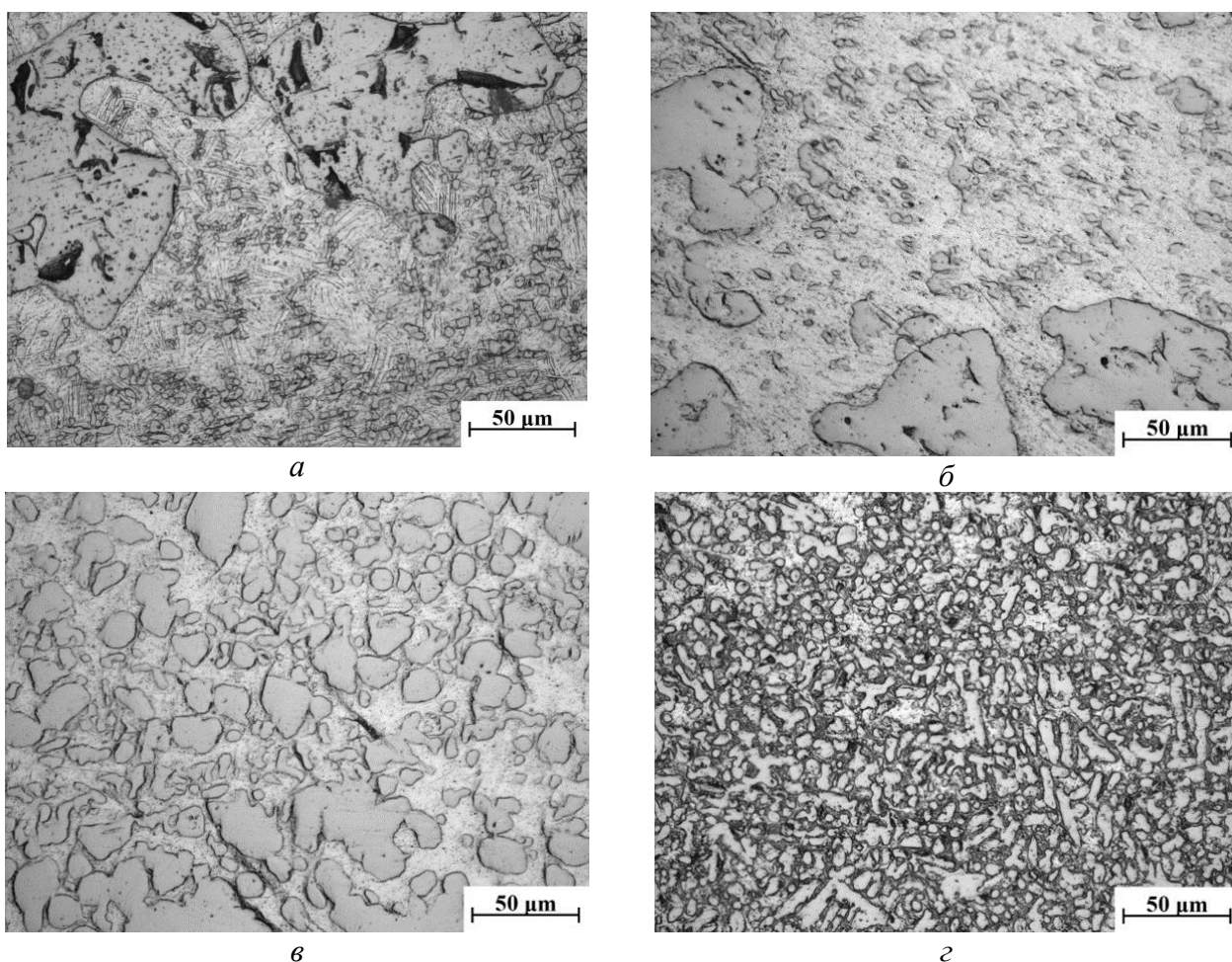


Рисунок 2. Структура покрытий, наплавленных СВС композиционными порошками TiC + Ti с расчетным (фактическим) содержанием титановой связки (об.%):
а - 30 (0); б - 40 (4,5); в - 50 (6,5); г - 60 (24,6)

Дисперсность карбидной фазы оказала значительное влияние на дисперсность и морфологию карбидных включений в наплавленных покрытиях. В наплавках порошками с расчетным содержанием титановой связки 30 и 40 об % (Рис. 2 а,б) содержанием титановой связки (Рис. 2 а) карбидная фаза имеет бимодальное распределение по размерам. Крупные включения с внутренними порами являются нерастворившимися в расплаве наплавочной ванны гранулами СВС-порошка. Их размер при наплавке мало изменился и практически совпадает с начальным (50-200 мкм). Карбиды с размерами, примерно на порядок меньшими по сравнению с размером гранул, выпали при охлаждении из расплава-раствора наплавочной ванны. В наплавках смесью с композиционным порошком с расчетным содержанием связки 50 об.% бимодальность в распределении карбидов по размерам менее выражена (Рис. 2 в), а в наплавке порошком с 60 об.% связки бимодальность отсутствует (Рис. 2 г). Судя по вытянутой дендритоподобной форме большинства карбидных частиц, кристаллизация из жидкого раствора титан – углерод наплавочной ванны является основным механизмом структурообразования этой наплавки.

Отметим, что интегральные концентрации титана и углерода в наплавляемых смесях композиционного порошка и порошка титана одинаковы для всех наплавов и, соответственно, одинакова объемная доля карбидной фазы в структуре наплавов.

Твердость и износостойкость покрытий

Различие в структуре покрытий (Рис. 2), наплавленных СВС-порошками различного элементного состава, является причиной различия в их твердости и абразивной износостойкости (Рис. 3). Увеличение расчетного содержания титановой связки в наплавляемых СВС-порошках приводит к измельчению структуры покрытий (Рис. 2) и одновременно – к увеличению твердости и износостойкости покрытий. В исследованном концентрационном интервале твердость увеличивается с 371 до 714 МПа, то есть в 1,9 раз. Причиной повышения твердости является увеличение дисперсности карбидной фазы в структуре покрытий. Максимальное повышение твердости покрытий по сравнению с титаном ВТ1-0 составляет при этом 3,7 раза, а по сравнению с твердостью титанового сплава ВТ6 – в 2,2 раза.

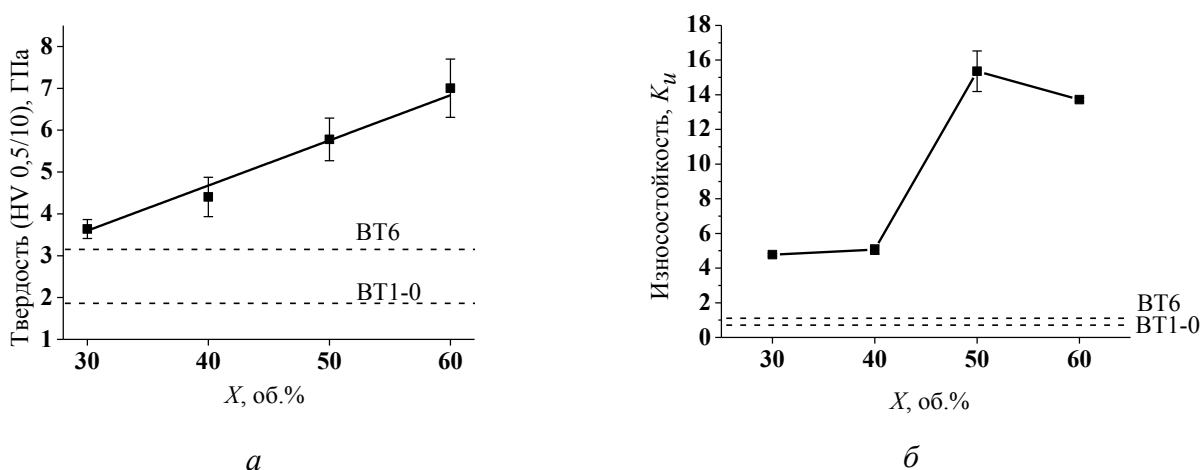


Рисунок 3. Зависимость твердости (а) и износостойкости (б) наплавов от расчетного содержания титановой связки (X, об.%) в композиционных порошках

Скорость износа покрытий в том же концентрационном интервале уменьшается в 3,2 раза. Наибольшую износостойкость имеет покрытие, упрочненное смесью первичных карбидов с размером около 20 мкм и более мелких, преимущественно равноосных карбидных включений (рис. 2 в). Покрытие, упрочненное более дисперсной карбидной фазой с дендритной формой частиц (рис. 2 г), уступает ему по износостойкости. Максимальное

повышение износостойкости покрытий по сравнению с BT1-0 составляет 21,6 раз, а по сравнению с титановым сплавом BT6 – 13,8 раз.

Выводы

В порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана (по сравнению с количеством, необходимым для получения карбида титана эквивалентного состава), в процессе СВС образуется нестехиометрический карбид TiC_x . Значение стехиометрического коэффициента x уменьшается с увеличением содержания титана в реакционных смесях вплоть до $x = 0,5$ на краю концентрационного интервала устойчивого послойного горения.

Изменением содержания титана в реакционных смесях можно эффективно регулировать средний размер частиц карбидной фазы в продуктах синтеза. При большом содержании титана образуется продукт с композиционной структурой из дисперсных карбидных частиц и несвязанного титана.

При синтезе на воздухе происходит частичное окисление продуктов синтеза с образованием двуокиси титана в виде дисперсных частиц и растворения кислорода в поверхностном слое крупных кристаллов карбида титана. Растворенного кислорода в решетке $\alpha-Ti$, а также присутствия азота в продуктах синтеза не обнаружено.

Твердость и абразивная износостойкость электроннолучевых покрытий, наплавленных СВС композиционными порошками "карбид титана – титан" определяется структурными характеристиками, в особенности - плотностью (отсутствием внутренней пористости) карбидных включений в титановой матрице и их дисперсностью.

Электроннолучевая наплавка покрытий композиционными порошками "карбид титана – титан" обеспечивает повышение по сравнению с титаном BT1-0 (сплавом BT6) твердости в 3,7 (2,2) раза, а абразивной износостойкости в 21,6 (13,8) раз, соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01425).

Список литературы

1. Kalambaeva S.S., Korosteleva E.N., Pribytkov G.A. Structure of composite powders "TiC – high chromium cast iron binder" produced by SHS method. IEEE conference publications. MEACS Conference Proceedings (International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems), DOI: 10.1109/MEACS.2014.6986945, pp. 1 – 4 (2014).
2. Zhilyaev V.A., Shtin A.P. Interaction of titanium carbonitrides, oxocarbides, and oxonitrides with concentrated mineral acids, Russian Journal of Inorganic Chemistry, T. 48, № 8, С. 1273-1278 (2003).
3. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения, Физика горения и взрыва, №3, С. 70-75 (1978).
4. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп, Москва : Наука, 144 с. (1981).
5. Кудри Н.А. Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений: Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-т тугоплавких металлов и твердых сплавов; Москва: Металлургия, 127 с. (1985).
6. Панин В.Е. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий / В.Е. Панин, С.И. Белюк, В.Г. Дураков, Г.А. Прибытков, Н.Г. Ремпе, Сварочное производство, № 2. – С. 34-38, (2000).
7. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС, Физика горения и взрыва, №4, С. 55-61 (1986).

STRUCTURE AND PROPERTIES OF METAL-CERAMIC COMPOSITE PRODUCTS OBTAINED BY ADDITIVE METHODS

Krinitcyn M.G.^{1,2,a}, Pribytkov G.A.²

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University
Lenina avenue, 30, 634050, Tomsk, Russia*

² *Institute of Strength Physics and Materials Science
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

^a E-mail: krinmax@gmail.com

The structure and phase composition of composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in powdered titanium-carbon mixtures have been studied in this work, and the structure is related to the hardness and wear resistance of coatings deposited in vacuum by the electron beam melting method using SHS powder. Composite powder with a calculated binder content of 30 to 60 vol. % was obtained by layer-by-layer burning of cylindrical compacts with a diameter of 34 and 57 mm and a mass of 200 and 400 grams of powder mixtures of titanium TPP-8 and carbon black P-803.

For better cladding, SHS powders were diluted with titanium powder to an integrated titanium content of 80 vol. % in the coating. The filler powder mixtures were melted on the substrates of pure titanium alloy in a special installation, which includes a vacuum chamber with a pumping system, a powder dosimeter with a dispenser control device, a manipulator and an electron gun with a high-voltage power supply and an electronic beam control system.

The synthesis products as well as the electron-beam samples were investigated using the X-ray phase analysis (diffractometer DRON-7, Burevestnik, Russia), optical metallography (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) and scanning electron microscopy (EVO 50, Zeiss, Germany).

The data on the phase composition of the powders obtained, as well as the structure of the powders and surfacing are given in the work. It has been revealed that surfacing inherits the structure of powders. The basic mechanical properties of the obtained electron-beam coatings are also determined.

In powdered mixtures of titanium and carbon containing an excess of titanium (in comparison with the amount necessary for obtaining titanium carbide of the equiatomic composition), non-stoichiometric TiC_x carbide is formed in the SHS process. The value of the stoichiometric coefficient x decreases with an increase in the titanium content in reaction mixtures up to $x = 0.5$ at the edge of the concentration interval of stable layer-by-layer combustion. By varying the content of titanium in the reaction mixtures, the average particle size of the carbide phase in the synthesis products can be effectively controlled. In samples with a high content of titanium, a product is formed with a composite structure of dispersed carbide particles and titanium binder.

When synthesized in air, partial oxidation of the synthesis products takes place with the formation of titanium dioxide in the form of dispersed particles and dissolution of oxygen in the surface layer of large crystals of titanium carbide. Dissolution of oxygen in the α -Ti lattice, as well as the presence of nitrogen in the synthesis products, was not detected.

The hardness and abrasive wear resistance of electron beam coatings deposited by SHS with composite powders "titanium carbide - titanium" is determined by the structural characteristics, in particular - by the density (absence of internal porosity) of carbide inclusions in the titanium matrix and their dispersion. Electron beam surfacing of coatings with composite powders "titanium carbide - titanium" provides an increase in hardness 3.7 (2.2) times in comparison with pure titanium (alloy Ti64), and abrasive wear resistance is 21.6 (13.8) times, respectively.

The work was supported by Russian Science Foundation, grant number 17-19-01425

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ИНТЕГРАЦИИ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОМАСШТАБНОГО ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ОТЕЧЕСТВЕННЫМ ПАКЕТОМ ПРОЧНОСТНОГО ИНЖЕНЕРНОГО АНАЛИЗА

А.Н. Привалов

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
Россия, г.Тула, пр. Ленина, 125, 300026*

E-mail: iprivalov.61@mail.ru

Введение

В ТГПУ им. Л.Н. Толстого выполняется прикладная научно-исследовательская работа по теме «Разработка прототипа инженерного программного обеспечения (ИПО) на основе высокопроизводительных вычислений для оценки механических характеристик изделия изготовленного с использованием аддитивных технологий (методом селективного лазерного спекания) с учетом стратегии изготовления изделия», в рамках которой была разработана программа для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий с использованием многомасштабного физического моделирования (ПОЭХМ-АТ). В целях использования существующего отечественного программного обеспечения были проведены экспериментальные работы по интеграции разработанной программы для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий, с использованием многомасштабного физического моделирования с отечественным пакетом прочностного инженерного анализа.

Основная часть

В качестве пакета прочностного инженерного анализа был взят CAE Fidesys – высокоточная CAE-система нового поколения, позволяющая осуществить полный цикл прочностного инженерного анализа от построения расчетной сетки до визуализации результатов расчета. Полная версия пакета Fidesys включает в себя:

- задачи при плоских напряжениях и плоских деформациях;
- расчет напряженно-деформированного состояния при статическом и динамическом нагружении;
- расчет собственных частот и форм колебаний трехмерных тел;
- расчет критических нагрузок и форм потери устойчивости;
- задачи для моделей, содержащих элементы различных типов: балочные, оболочечные, твердотельные;
- модели упругопластического деформирования с использованием критериев Мизеса и Друкера-Прагера;
- геометрически нелинейные задачи;
- физически нелинейные задачи;
- контактные задачи;
- решение задач теплопроводности и термоупругости;
- определение эффективных свойств композитных материалов.

CAE Fidesys поддерживает большинство применяемых CAD-форматов: ACIS (*.sat, *.sab*); IGES (*.igs, *.iges*); STEP (*.stp, *.step*); AVS Files (*.avs); Genesis/Exodus (*.g, *.gen, *.e, *.exo); Facets (*.fac); STL Files (*.stl); Patran (*.pat, *.neu, *.out); Ideas (*.unv); Abaqus (*.inp); Fluent (*.msh); Nastran (*.bdf); Cubit Files (*.cub); SolidWorks (*.sldprt, *.sldasm); Parasolid (*.x_t, *.x_b); Pro/Engineer (*.prt*, *.asm*); Catia (*.CATPart*, *.CATProduct*).

Пакет Fidesys также включает в себя модули, позволяющие проводить расчеты с помощью элементов высокого порядка (метод спектральных элементов), а также

распараллеливать расчеты по технологиям OpenMP и MPI. В CAE Fidesys как в препроцессоре, так и в постпроцессоре имеется поддержка собственного программного интерфейса (API), а также поддержка языка Python, что значительно облегчает возможность интеграции. При выборе пакета прочностного анализа для интеграции с разрабатываемым программным обеспечением учитывалось удобство и сложность реализации интеграции. Учитывая, что только в CAE Fidesys имеется поддержка собственного программного интерфейса (API), а также поддержка языка Python; по совокупности всех условий именно этот пакет был выбран для дальнейшей интеграции.

Для решения задачи интеграции был разработан программный модуль интеграции (ПМИ) программы для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий, с использованием многомасштабного физического моделирования с отечественным пакетом прочностного инженерного анализа CAE Fidesys. Для этого ПМИ программы для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий, с использованием многомасштабного физического моделирования с отечественным пакетом прочностного инженерного анализа CAE Fidesys разрабатывался таким образом, чтобы он содержал скриптовые конструкции, интегрирующие разработанную программу и ядро CAE Fidesys.

При разработке ПМИ предусмотрено, что он должен функционировать под управлением следующих операционных систем:

- Microsoft Windows XP/Vista/7/Server 2008/2008 R2;
- Linux Red Hat Enterprise 6, Debian 6.0.

Прототип ПМИ разрабатывался с учетом совместного функционирования и взаимодействия со следующими сторонними программными средствами:

VTK 5.6.1 или выше (чтение и анализ результатов расчёта).

Прототип ПМИ разрабатывался в среде Visual Studio на языке программирования C++.

Алгоритмом предусмотрена возможность варьирования входных данных и условий проведения расчёта.

Программа для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий с использованием многомасштабного физического моделирования, решает задачи вычисления эффективных свойств представительного объема гетерогенного материала и вычисления характеристик процессов изменения напряженно-деформированного состояния. Для этого на различных этапах выполнения, требуется проводить вычисление напряженно-деформированного состояния в представительных объемах материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий. Данная задача возникает как для уточнения свойств компонентов на микро-масштабе, так и на макро-масштабе для вычисления итоговых эффективных характеристик, а также при вычислениях изменения характеристик материала при его изготовлении. Задача вычисления напряженно-деформированного состояния возникает не только на разных масштабах, но и несколько раз для каждого масштаба с различными распределенными нагрузками внутри представительного объема. Так для вычисления эффективных характеристик одного из компонентов на одном масштабе требуется провести 6 расчетов напряженно-деформированного состояния. Таким образом, данная задача представляет собой наиболее ресурсоемкий этап вычисления эффективных характеристик. В то же время задача вычисления напряженно-деформированного состояния в линейно-упругом массиве является стандартной для всех прочностных пакетов. Пакеты прочностного анализа обладают рядом преимуществ перед использованием собственного решения, поскольку являются коммерческими, в том числе они оптимизированы, верифицированы и валидированы на широком спектре конкретных промышленных задач.

Этап вычисления напряженно-деформированного состояния в ПОЭХМ-АТ может быть заменен обращением к внешнему программному пакету для прочностного моделирования. В качестве внешнего решателя для задачи вычисления напряженно-деформированного состояния был выбран отечественный пакет прочностного инженерного анализа CAE Fidesys.

Для запуска расчетов в CAE Fidesys требуется сформировать файл задачи в формате .fc. На этапе разработки методики и алгоритма для ПОЭХМ-АТ, разрабатываемых, в рамках данной ПНИЭР, была заложена возможность интеграции с внешним решателем задачи определения напряженно-деформированного состояния, в частности для входных данных разрабатываемых прототипов модулей, был выбран формат хранения .fc.

После формирования файла задачи .fc, ПОЭХМ-АТ вызывают расчетный модуль пакета прочностного инженерного анализа CAE Fidesys, - FidesysCalc.exe.

Результатом работы расчетного модуля пакета прочностного инженерного анализа CAE Fidesys являются файлы в формате .vtu и .pvd. Это стандартные файловые форматы библиотеки VTK для представления результатов научных расчетов. Файл .vtu содержит результаты решения задачи, файл .pvd содержит дескриптор, описывающий структуру решения, на случай, если решение задачи требует наличия нескольких файлов .vtu, однако в рамках модуля интеграции он не представляет интереса.

Задача интеграции решается единообразно для всех модулей, разрабатываемых в рамках ПНИЭР. Решение происходит поэтапно:

- ПОЭХМ-АТ вызывает прототип программного модуля интеграции.
- ПМИ формирует файл задачи для пакета прочностного инженерного анализа в формате .fc и производит вызов расчетного модуля пакета прочностного инженерного анализа FidesysCalc.exe.
- Выполняется расчёт.
- ПМИ анализирует файл решения задачи из пакета прочностного инженерного анализа в формате .vtu и производит его чтение с помощью библиотеки VTK, перекладывая результаты во внутренние структуры Outs ПОЭХМ-АТ.

Алгоритм представляет собой последовательное выполнение нескольких шагов.

На первом шаге производится формирование файла задачи для пакета прочностного инженерного анализа в формате .fc. Данный файл содержит основные данные задачи:

- физическая модель проведения расчёта (линейная);
- размерность задачи (трёхмерная);
- расчётные поля, которые необходимо вычислить (перемещения, деформации, напряжения, температуру и др.);
- конечно-элементную сетку (узлы, элементы);
- свойства материала (модули упругости, коэффициент температурного расширения и др.);
- граничные условия (закрепления);
- внутренние распределенные нагрузки;
- параметры решателя СЛАУ:
- абсолютная точность;
- относительная точность;
- максимальное количество итераций;
- предобуславливатель;

Тип задачи (статическая и др.).

Основные данные задачи для пакета прочностного инженерного анализа совпадают с аналогичными данными для ПОЭХМ-АТ, за исключением специфичных данных о распределенных нагрузках на поверхностях внутри представительных объемов.

Создание файла .fc выполнялось с помощью метода Write в классе FidesysCaseWriter.

На втором шаге ПМИ запускает дополнительный процесс, в котором производится запуск расчетного модуля пакета прочностного инженерного анализа FidesysCalc.exe. ПМИ ожидает завершения расчета, проверяя статус запущенного процесса через определенные промежутки времени, в случае возникновения ошибки в расчетном модуле FidesysCalc.exe ПМИ также выдает сообщение об ошибке и завершается.

На третьем шаге производится анализ файла с результатами вычисления из расчетного модуля пакета прочностного инженерного анализа FidesysCalc.exe в формате .vtu. Данные из файла .vtu читаются с помощью библиотеки VTK. Выгружаются во внутренние структуры Outs модуля. Выходные данные содержат поля перемещений, деформаций и напряжений, а также других при необходимости в представительном объеме.

Функциональная схема интеграции ПОЭХМ-АТ с отечественным пакетом прочностного инженерного анализа CAE Fidesys приведена на рисунке 1.

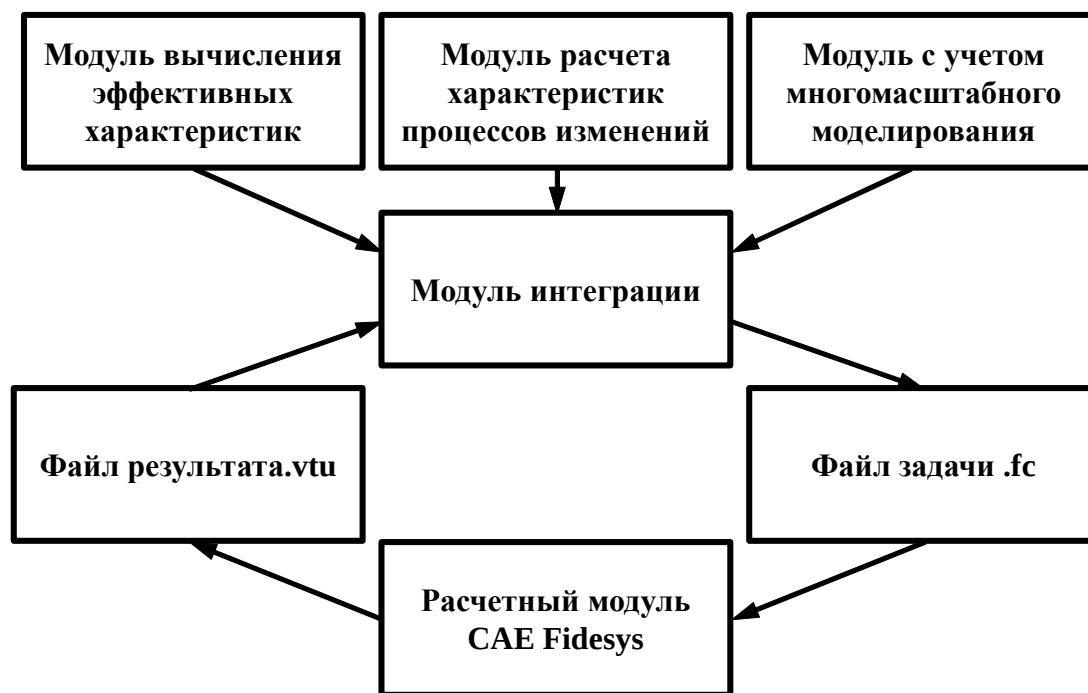


Рисунок 1 - Функциональная схема интеграции

В разрабатываемом ПМИ организована непосредственная связь с пакетом программ CAE Fidesys и взаимодействие с его вычислительными модулями.

Технические средства для функционирования прототипа ПМИ:

Персональная рабочая станция с параметрами не хуже:

- а) Оперативная память объемом не менее 4 Гб;
- б) Память на жестком диске объемом не менее 10 Гб;
- в) Архитектура центрального процессора Nehalem или новее;
- г) Наличие видеопроцессора архитектуры Fermi или новее.

ПМИ программы для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий с использованием многомасштабного физического моделирования с отечественным пакетом прочностного инженерного анализа CAE Fidesys вызывается непосредственно из ПОЭХМ-АТ.

Входные параметры для модуля находятся в программной структуре Ins, содержащей данные для решения задачи о вычислении напряженно-деформированного состояния, а именно: конечно - элементная сетка, материалы, граничные условия, распределенные усилия.

Выходные данные с результатами работы модуля интеграции записываются в структуру Outs, содержащую информацию о распределении полей искомых величин, таких как перемещения, деформации, напряжения, температуры и т.п.

Перечень и описание входных данных приведены в таблице 1. Перечень и описание выходных данных приведены в таблице 2.

После вывода результатов программа завершает выполнение.

Новизна разработанного ПМИ заключается в том, что впервые разработан программный модуль, реализующий алгоритм интеграции разработанных расчётных модулей и ядра отечественного пакета прочностного анализа CAE Fidesys.

Таблица 1 – Используемые входные данные и переменные

№	Наименование переменной	Обозначение Переменной	Тип	Размерность	Диапазон изменений	Модуль - приемник данных
1	Данные для задачи прочностного моделирования с конечноэлементной сеткой	Ins	class Ins	–	–	ПМИ

Таблица 2 – Используемые выходные данные и переменные

№	Наименование переменной	Обозначение Переменной	Тип	Размерность	Диапазон изменений	Модуль - приемник данных
1	Результаты расчета задачи прочностного анализа	Outs	class Outs	–		ПМИ

Работа выполнена по федеральной целевой программе «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEF 157717X0271).

Список литературы

1. Privalov A.N. Zhuravlev G.M., Sergeyev A.N., Gvozdev A.E., Sergeyev N.N., Provotorov D.A. To the effective properties estimation of materials, IEJME: Mathematics Education, Vol. 11, No. 6, P. 1481-1493 (2016).
2. Кузнецова Е.Л. Новый подход к математическому моделированию тепломассопереноса в композиционных материалах при высокотемпературном нагружении, Инженерная физика, № 11, С. 3-10 (2010).
3. Победря, Б. Е. Механика композиционных материалов, Москва: Изд-во Моск. ун-та (1984).
4. Привалов А.Н. Матюхин А.В., Таран В.В. О ходе работ по многомасштабному физическому моделированию материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий, В сборнике: Университет XXI века: научное измерение Материалы Всероссийской конференции, Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, С. 199-203 (2016).

PROGRAM MODULE OF PROGRAM INTEGRATION FOR EVALUATION OF EFFICIENT
CHARACTERISTICS OF MATERIALS OBTAINED AT THE USE OF ADDITIVE
TECHNOLOGIES USING MULTI-SCALE PHYSICAL MODELING WITH A DOMESTIC
PACKAGE OF DURABLE ENGINEERING ANALYSIS

A.N. Privalov

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Prospect Lenina, 125, 300026 Tula, Russia

E-mail: iprivalov.61@mail.ru

In TSPU them. L.N. Tolstoy carried out applied research work on the topic "Development of a software engineering prototype (IPO) based on high-performance computing to assess the mechanical characteristics of a product manufactured using additive technologies (selective laser sintering method) taking into account the product manufacturing strategy" A program for evaluating the effective characteristics of materials obtained by using additive technologies with the use of many scale physical modeling (POEHM-AT). In order to use the existing domestic software, experimental work was carried out to integrate the developed program to evaluate the effective characteristics of materials obtained using additive technologies using multiscale physical modeling with the domestic package of strength engineering analysis.

As a package of strength engineering analysis, CAE Fidesys was taken-a high-end CAE system of a new generation that allows to perform a full cycle of strength engineering analysis from the construction of the calculated grid to the visualization of calculation results. The full version of the Fidesys package includes:

- problems with plane stresses and plane deformations;
- calculation of the stress-strain state under static and dynamic loading;
- calculation of natural frequencies and modes of vibration of three-dimensional bodies;
- calculation of critical loads and forms of loss of stability;
- tasks for models containing elements of various types: beam, shell, solid state;
- elastoplastic deformation by the models of Mises and Drucker-Prager;
- geometrically nonlinear problems;
- physically nonlinear problems;
- contact tasks;
- solution of the problems of thermal conductivity and thermoelasticity;
- determination of effective properties of composite materials.

Fidesys also includes modules that allow for calculations using high-order elements (the method of spectral elements), and also parallelize calculations using OpenMP and MPI technologies. In CAE Fidesys, both in the preprocessor and in the postprocessor, there is support for its own programming interface (API), as well as support for the Python language, which greatly facilitates integration. When choosing a strength analysis package for integration with the developed software, convenience and complexity of integration implementation were taken into account. Given that CAE Fidesys only has support for its own programming interface (API), as well as support for Python, all packages were selected for further integration. To solve the integration problem, a program module (SIP) of the program was developed to evaluate the effective characteristics of materials obtained by using additive technologies using multi-scale physical modeling with the domestic CAE Fidesys strength analysis package. For this purpose, the MIP programs for evaluating the effective characteristics of materials obtained using additive technologies using multiscale physical modeling with the domestic package of strength engineering analysis CAE Fidesys was developed in such a way that it contained script constructs integrating the developed program and core CAE Fidesys. The algorithm provides for the possibility of varying the input data and the conditions for calculating.

The work was carried out under the federal special program "Research and development in priority areas of development of the scientific and technological complex of Russia for 2014-2020" (unique identifier of the RFMEF project 157717X0271).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЫХ СОСТОЯНИЙ ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А.Н. Привалов ^а, А.Е. Гвоздев

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,

Россия, г.Тула, пр. Ленина, 125, 300026

E-mail: iprivalov.61@mail.ru

Введение

В настоящее время, в условиях жесткой конкуренции производителей сложных образцов техники, остро стоит проблема выбора материалов для их изготовления. В свою очередь, это порождает проблему разработки математического, алгоритмического и программного аппарата моделирования характеристик вновь создаваемых материалов. Указанная проблема во всех индустриально развитых странах мира решается путем замены реального объекта его математической моделью, воспроизводящей основные функции оригинала и подобной ему в заданных релевантных аспектах.

Объектом исследования являются материальные тела, создаваемые из материалов, получаемых с использованием аддитивных технологий с различными механическими и физическими свойствами. В настоящее время такие тела можно создавать различными способами: печать на 3D-принтере, намотка нитью, напыление слоев вещества и т.п. Эти и другие способы принято называть аддитивными технологиями, под которыми подразумевается постепенное наращивание тела до требуемых размеров и формы. Для таких тел существенным является то обстоятельство, что объемы различных веществ (компонентов, фаз), составляющих тело обладают характерными размерами, много меньшими характерных размеров всего тела, и в тоже время они намного больше размеров молекул, так что каждое вещество в своем объеме можно считать сплошной средой. Таким образом, в единой композиции материалов, образующих тело налицо три характерных уровня: макро, микро и нано уровень. Поведение материала на макро и микроуровне изучает механика композитов — один из важнейших разделов механики деформируемых твердых тел, который в свою очередь является разделом механики сплошных сред. На основе указанного подхода в ТГПУ им. Л.Н. Толстого выполняется прикладная научно-исследовательская работа по теме «Разработка прототипа инженерного программного обеспечения (ИПО) на основе высокопроизводительных вычислений для оценки механических характеристик изделия, изготовленного с использованием аддитивных технологий (методом селективного лазерного спекания) с учетом стратегии изготовления изделия», в рамках которой были проведены исследования особых состояний труднодеформируемых гетерофазных металлических систем.

Основная часть

Разработана методология комплексного исследования процессов повышенной деформационной способности (сверхпластичности) методами математического моделирования, фазового и структурного анализа труднодеформируемых гетерофазных металлических систем (на примере типичного их представителя — много компонентной высокой легированной стали системы железо-вольфрам-молибден-хром-ванадий-углерод традиционного слиткового передела — сталь марки Р6М5).

С использованием оптимального планирования эксперимента и математического моделирования построены адекватные математические модели процессов пластического формоизменения стали для различных схем напряженного состояния. На основе разработанных многофакторных математических моделей изотермического деформирования стали Р6М5 определены температурно-скоростные интервалы повышенной пластичности и сверхпластичности, кинетика и стадийность их проявления.

Получены систематические данные о температурно-скоростных параметрах СПД в интервале температур фазовых переходов 750...850°C и скоростей деформации 0,0001...0,042 с⁻¹. Построены температурно-скоростные карты линий равных значений исследуемых критериев (σ , δ , m , Q), повышенной пластичности и сверхпластичности стали Р6М5. Интервал температур сверхпластичности при осадке стали составил 800...820°C, а скорость деформации - от 0,002 до 0,005 с⁻¹. При растяжении выявлены температурные интервалы повышенной пластичности ($\delta > 90\%$) и сверхпластичности ($\delta > 120\%$): 760...770°C и 825...835°C. Сверхпластичность интенсивно развивается при температуре 830°C и сопротивлении деформации 80 МПа. Установлено, что сверхпластическая деформация повышает дисперсность карбидной фазы и химическую однородность стали Р6М5. При осадке и растяжении в области повышенной пластичности дисперсность структуры стали также возрастает по сравнению с исходным состоянием. Формирование заготовок из стали Р6М5 с повышенными эксплуатационными характеристиками при осадке обеспечивается СПД за счет увеличения дисперсности и структурной однородности. Степень деформации стали Р6М5 при повышенной пластичности превышает 90%, а при СПД 120%.

Разработан способ получения заготовок металлорежущего инструмента из стали Р6М5 в условиях повышенной пластичности и сверхпластичности (защищен патентом; пол. реш. по заявке № 2002121147), который позволяет повысить КИМ до 0,8...0,9, снизить расход энергоресурсов и увеличить стойкость инструмента в 1,8...2,2 раза. Это позволяет отнести его к малоотходным, ресурсосберегающим технологиям рационального природопользования. Установлено, что защитное покрытие на основе жидкого стекла в условиях СПД позволяет повысить ресурс деформационной способности стали на 15...20 %. Выявлены области повышенной пластичности ($\delta > 90\%$) при 770°C и сверхпластичности ($\delta > 120\%$) при температуре 830°C, в которых целесообразно проводить ресурсосберегающую обработку стали Р6М5 при больших степенях деформации. Как установлено М.Х. Шоршоровым, одним из основных условий проявления эффекта сверхпластичности металлических сплавов и соединений является условие равенства скоростей процессов деформационного упрочнения и процессов возврата. Математически это условие можно записать следующим образом (Кузовлева О.В., 2016):

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial e} de + \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{e}} d\dot{e} \right) \geq \frac{1}{f} \left| \frac{\partial f}{\partial e} \right| de + \frac{1}{\sigma} \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right| d\tau \quad (1)$$

Величина $(|\partial f / \partial e| de) / f$ - характеризует относительное уменьшение площади поперечного сечения образца с увеличением степени деформации ε при растяжении. Величина $(|\partial \sigma / \partial \tau| d\tau) / \sigma$ - интенсивность развития релаксационных процессов, т. е. физическое разупрочнение образца. Интенсивность развития релаксационных процессов $\partial \sigma / \partial \tau$ при сверхпластичности чрезвычайно высокая вследствие очень высокой диффузионной подвижности атомов в поликристалле. Величина $(\partial \sigma / \partial e)$ - характеристика деформационного упрочнения, а величина $(\partial \sigma / \partial \dot{e})$ - скоростного упрочнения. Чтобы обеспечить компенсирование суммарного разупрочнения за время τ при степени деформации e , сверхпластичные материалы должны обладать повышенными характеристиками деформационного $(\partial \sigma / \partial e)$ и скоростного упрочнения $(\partial \sigma / \partial \dot{e})$, что обычно и наблюдается на практике.

А.С. Тихонов рассматривает сверхпластичное состояние металлической системы как высокоактивированное с повышенной свободной энергией. Причинами повышенной свободной энергии могут быть такие дефекты кристаллической решетки, как межфазные и межзеренные границы, границы субструктурных элементов, вакансии, дислокации, дефекты упаковки, примесные атомы. В технологии такое высокоактивированное состояние достигается механической, термической, термомеханической обработкой (Кузовлева О.В., 2016). Э.С. Макаров, исследуя процессы пластичности дилатирующих сред, отмечает также, что развитие техники выдвигает все более сложные задачи, эффективное решение которых связано, как с совершенствованием расчетных методов, так и с уточнением математических

моделей изучаемых процессов. При изучении процессов деформирования материалов в различных физико-механических и механических полях установлено, что сопряженные поля различной природы имеют определяющее значение для решения проблемы получения высококачественных керамических деталей с повышенными эксплуатационными свойствами в состоянии сверхпластичности (Кузовлева О.В., 2016, Макаров Э.С., 2017). Получены аналитические модели эффективной энергии активации процесса пластического течения материала при растяжении в температурно-скоростном поле. Установлено, что между сопротивлением деформации σ , относительным удлинением δ и эффективной энергией активации процесса пластической деформации $Q_{эфф}$ имеется корреляция: понижению σ соответствует повышение δ и снижение $Q_{эфф}$ в исследуемом температурно-скоростном поле.

Моделирование особых состояний металлических систем (состояний превращений, повышенной деформационной способности, сверхпластичности) может быть использовано в аддитивных технологиях, обработке материалов и в сопряженных тепловых, механических полях и в малоотходных, ресурсосберегающих технологиях обработки порошковых металлических систем в различных условиях и состояниях (Кузовлева О.В., 2016, Gvozdev A.E., Bogolyubova D.N. 2015, Gvozdev A.E., Golyshev I.V., 2015, Zhuravlev G.M., 2016, Gvozdev A.E., 2017, Макаров Э.С., 2017, Гвоздев А.Е., 2017, Breki A.D., 2017, Zhuravlev G.M., 2016).

Работа выполнена по федеральной целевой программе «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEF157717X0271).

Список литературы

1. Breki A.D. On friction of metallic materials with consideration for superplasticity phenomenon / A.D. Breki, A.E. Gvozdev, A.G. Kolmakov, N.E. Starikov, D.A. Provotorov, N.N. Sergeyev, D.M. Khonelidze // Inorganic Materials: Applied Research, Vol. 8, No. 1. С. 126 – 129 (2017).
2. Gvozdev A.E. Features of softening processes of aluminum, copper, and their alloys under hot deformation // A.E. Gvozdev, D.N. Bogolyubova, N.N. Sergeev, A.G. Kolmakov, D.A. Provotorov, I.V. Tikhonova // Inorganic Materials: Applied Research, Vol. 6, No. 1, P. 32 – 40 (2015).
3. Gvozdev A.E. Multiparametric optimization of laser cutting of steel sheets / A.E. Gvozdev, I.V. Golyshev, I.V. Minayev, A.N. Sergeyev, N.N. Sergeyev, I.V. Tikhonova, D.M. Khonelidze, A.G. Kolmakov // Inorganic Materials: Applied Research, Vol. 6, No. 4. P. 305 – 310 (2015).
4. Gvozdev A.E. Temperature distribution and structure in the heat-affected zone for steel sheets after laser cutting / A.E. Gvozdev, N.N. Sergeyev, I.V. Minayev, I.V. Tikhonova, A.N., Khonelidze D.M. Sergeyev, D.V. Maliy, I.V. Golyshev, A.G. Kolmakov, D.A. Provotorov // Inorganic Materials: Applied Research, Vol. 8, No. 1. P. 148 – 152 (2017).
5. Zhuravlev G.M. To the effective properties estimation of materials / G.M. Zhuravlev, A.N. Sergeyev, A.E. Gvozdev, N.N. Sergeyev, A.N. Privalov, D.A. Provotorov // IEJME: Mathematics Education, Vol. 11, No 6, P. 1481 – 1493 (2016).
6. Zhuravlev G.M. To the effective properties estimation of materials / G.M. Zhuravlev, A.N. Sergeyev, A.E. Gvozdev, N.N. Sergeyev, A.N. Privalov, D.A. Provotorov // IEJME: Mathematics Education, Vol. 11, Iss. 6, P. 1481-1493, Article Number: iejme.2016.133 (2016).
7. Гвоздев А.Е., Журавлев Г.М., Сапожников С.В. К теоретическому анализу процесса компактирования порошковых материалов прессованием // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле, Вып. 4. С. 273-283 (2017).
8. Кузовлева О.В. О состоянии превращения металлов и сплавов: монография / О.В. Кузовлева, А.Е. Гвоздев, И.В. Тихонова, Н.Н. Сергеев, А.Д. Бреки, Н.Е. Стариков, А.Н. Сергеев, А.А. Калинин, Д.В. Малий, Ю.Е. Титова, С.Е. Александров, Н.А. Крылов, Тула: Издательство ТулГУ, 245 с. (2016).
9. Макаров Э.С. Применение теории пластичности дилатирующих сред к процессам уплотнения порошков металлических систем / Э.С. Макаров, А.Е. Гвоздев, Г.М. Журавлев, А.Н. Сергеев, И.В. Минаев, А.Д. Бреки, А.Д. Малий // Чебышевский сборник, Т.18, Вып. 4, С. 226-242 (2017).

MODELING OF SPECIAL CONDITIONS OF DIFFICULTALLY DEFORMABLE HETERO-PHASE METAL SYSTEMS

A.N. Privalov ^a, A.E. Gvozdev

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University

Prospect Lenina, 125, 300026 Tula, Russia

E-mail: iprivalov.61@mail.ru

At present, in the conditions of tough competition of manufacturers of complex equipment, the problem of choosing materials for their production is acute. In turn, this raises the problem of developing a mathematical, algorithmic and software apparatus for modeling the characteristics of newly created materials. This problem in all industrially developed countries of the world is solved by replacing the real object with its mathematical model, reproducing the basic functions of the original and the like in given relevant aspects.

Based on this approach in TSPU them. L.N. Tolstoy carried out applied research work on the topic "Development of a software engineering prototype (IPO) based on high-performance computing to assess the mechanical characteristics of a product manufactured using additive technologies (selective laser sintering method) taking into account the product manufacturing strategy", within which Studies of the special states of hard-deformed heterophase metal systems.

The methodology of complex investigation of processes of increased deformation capacity (superplasticity) by methods of mathematical modeling, phase and structural analysis of hard-deformed heterophase metal systems is developed.

With the use of optimal experiment planning and mathematical modeling, adequate mathematical models of the processes of plastic forming of steel for various stress state schemes have been constructed.

Systematic data on the temperature-velocity parameters of superplastic deformation in the temperature range of phase transitions and strain rates are obtained. Thermal-velocity maps of lines of investigated criteria, increased plasticity and superplasticity of steel P6M5 are constructed.

It is established that superplastic deformation increases the dispersion of the carbide phase and the chemical homogeneity of the P6M5 steel. In the case of draft and tension in the region of increased plasticity, the dispersion of the steel structure also increases in comparison with the initial state. Formation of blanks from steel R6M5 with increased performance characteristics during draft is provided by superplastic deformation due to increased dispersion and structural homogeneity.

A method has been developed for producing blanks of a metal cutting tool made of P6M5 steel in conditions of increased plasticity and superplasticity, which makes it possible to increase the CMM, to reduce the energy consumption and to increase the tool life.

Areas of increased plasticity at and superplasticity at a temperature in which it is expedient to conduct resource-saving treatment of P6M5 steel at high degrees of deformation are revealed.

Analytical models of the effective activation energy of the process of plastic material flow under tension in a temperature-velocity field are obtained. It is established that there is a correlation between the strain resistance, the relative elongation and the effective activation energy of the plastic deformation process.

Modeling of special states of metal systems (states of pre-transformations, increased deformation capacity, superplasticity) can be used in additive technologies, material processing and in coupled thermal, mechanical fields and low-waste, resource-saving technologies for processing powder metal systems under various conditions and conditions.

The work was carried out under the federal special program "Research and development in priority areas of development of the scientific and technological complex of Russia for 2014-2020" (unique identifier of the RFMEF project 157717X0271).

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛП НА ПОРИСТОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВА Ti-Nb

А.А. Сапрыкин^{1,а}, Ю.П. Шаркеев^{2,б}, Е.А. Ибрагимов^{1,в}

¹Юргинский технологический институт НИ ТПУ,

Россия, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, 652050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634050

E-mail: ^а sapraa@tpu.ru, ^б sharkeev@ispms.tsc.ru, ^в ibragimov@tpu.ru

Введение

Селективное лазерное плавление (СЛП) порошковых материалов на сегодняшний день позволяет помимо синтеза изделий сложной геометрической формы получать сплавы и изделия из смеси однокомпонентных порошков. Одним из примеров является получение биоинертного сплава системы Ti-Nb из смеси чистых однокомпонентных порошков титана и ниобия (Saprykin A.A., 2016, Sharkeev Yu.P., 2016, Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., 2016). В процессе СЛП на конечное качество изделия непосредственно влияют технологические параметры и условия процесса плавления. В (Mani M., 2015) авторы выделяют более 100 технологических параметров, так или иначе оказывающих влияние на технологический процесс СЛП, однако, среди них выделяют несколько наиболее важных. Это скорость сканирования, мощность лазерного излучения, толщина слоя порошка, стратегия сканирования. Так как порошок Ti является тугоплавким, то в процессе СЛП смеси порошков Ti и Nb наблюдается повышенная пористость объемных образцов. Поэтому необходимо провести экспериментальные исследования, позволяющие выявить влияние технологических параметров СЛП на пористость изделий из сплава Ti-Nb.

Методы и оборудование экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования реализовывались на установке селективного лазерного плавления ВАРИСКАФ- 100МВС (Рис. 1).



Рисунок 1 – Экспериментальная установка СЛП ВАРИСКАФ-100МВС

Установка предназначена для послойного синтеза изделий различной пространственной формы из порошкового материала методом селективного лазерного плавления. Конструкция установки позволяет синтезировать изделия, как в условиях высокого вакуума, так и в различных газовых средах. В качестве порошкового материала использовался композитный порошок, полученный методом механического смешивания в мельнице АГО-2С в соотношении массовых долей 55 мас. % Ti и 45 мас. % Nb (Ti45Nb) (Шаркеев Ю.П., Ковалевская Ж.Г. 2016). В качестве параметров, оказывающих

влияние на пористость в образцах при СЛП, были выбраны мощность сканирования, скорость сканирования, стратегия сканирования, вторичный переплав, см. схему на рисунке 2.

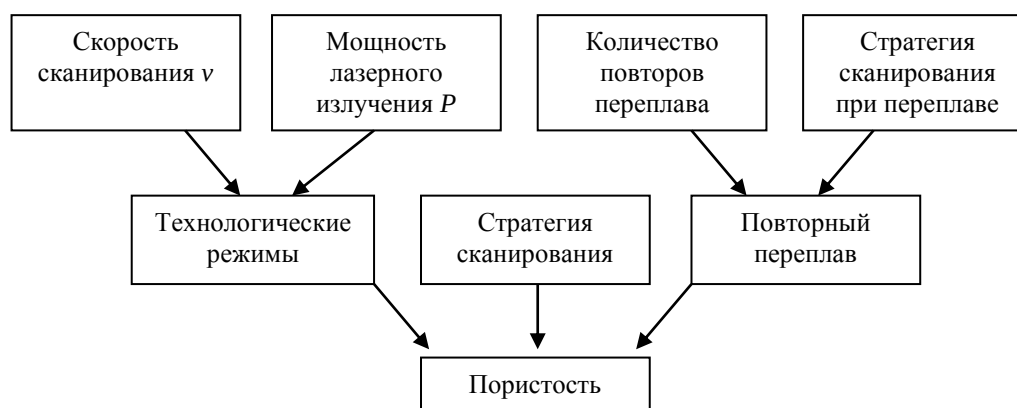


Рисунок 2 – Исследуемые параметры СЛП

При исследовании синтеза селективного лазерного плавления без повторного переплава изменялись технологические параметры: мощность лазерного излучения, $P=65\text{--}100$ Вт; скорость сканирования, $v=40\text{--}70$ мм/с; толщина слоя порошка, $h_n=0,05$ мм. Исследование влияния стратегии сканирования реализовывалось при $P=100$ Вт; $v=60$ мм/с; $h_n=0,025\text{--}0,05$ мм. При исследовании влияния вторичного переплава, его повторов и стратегии мощность лазерного излучения составляла $P=100$ Вт, скорость сканирования $v=60\text{--}200$ мм/с. Неизменными технологическими параметрами СЛП являлись температура порошка, $t_n=100$ °С; расстояние между соседними треками (шаг сканирования), $S=0,05$ мм; диаметр пятна лазерного излучения, $d_{\text{ли}}=150$ мкм.

В результате проведенных экспериментов была получена панель объемных образцов. В плоскости плавления размер образцов составил 8×8 мм, толщина варьировалась от 3 до 8 мм. Все образцы были получены в защитной среде аргона. Пористость образцов определялась оптическим методом по ГОСТ 5639.

Результаты и обсуждения

Результаты влияния мощности лазерного излучения и скорости сканирования на пористость образцов представлена на рисунке 3.

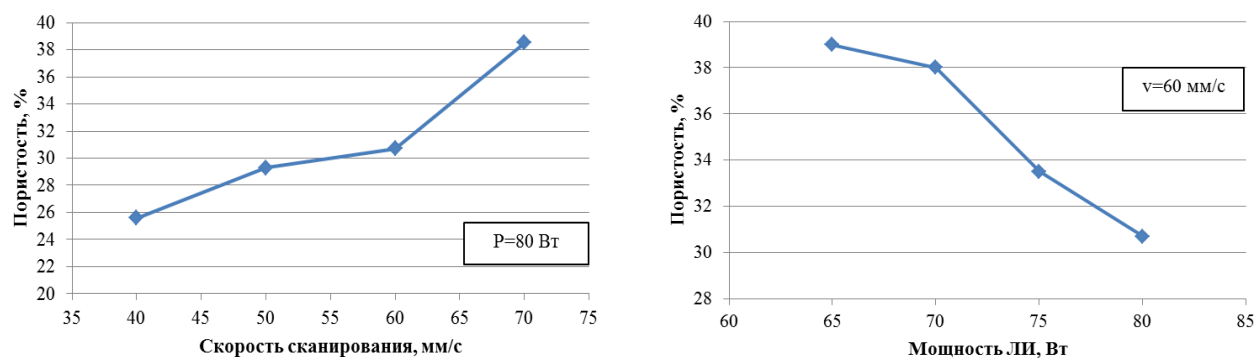


Рисунок 3 – Влияние скорости сканирования и мощности лазерного излучения на пористость объемных образцов полученных при СЛП

Как видно из графиков на рис. 3, для снижения пористости в образцах режимы СЛП необходимо выбирать в области низких скоростей сканирования и высоких значений мощности лазерного излучения. Однако, экспериментально установлено, что при скоростях менее 30 мм/с при мощности 80 Вт пористость в образцах увеличивается, а по поверхности образца происходит образование крупных капель расплава, что в свою очередь приводит к

невозможности наносить слой порошка заданной толщины (Рис. 4). При исследовании влияния повторного переплава каждого слоя была подобрана наиболее эффективная стратегия переплава (Рис. 5), при которой область сканирования разделялась на участки и переплав осуществлялся поочередно и в строго заданном направлении. Дополнительно проведено исследование влияния скорости повторного переплава (Рис. 6).

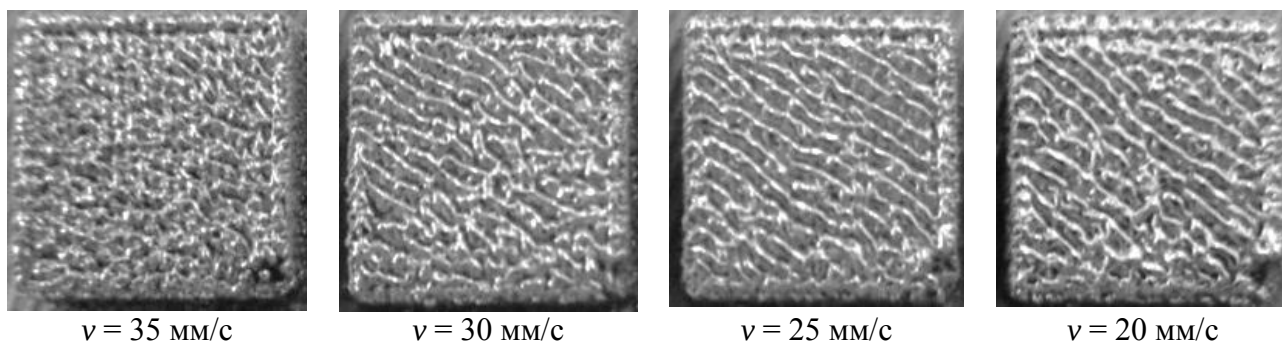


Рисунок 4 – Влияние снижения скорости сканирования на качество поверхности образцов:
 $P = 80 \text{ Вт}$, $t_n = 100^\circ\text{C}$, $h = 0,05 \text{ мм}$, $d_{\text{ЛП}} = 150 \text{ мкм}$

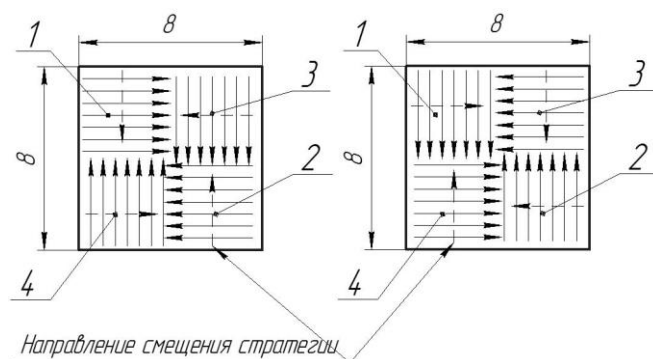


Рисунок 5 – Стратегия переплава

Шлиф поперечный

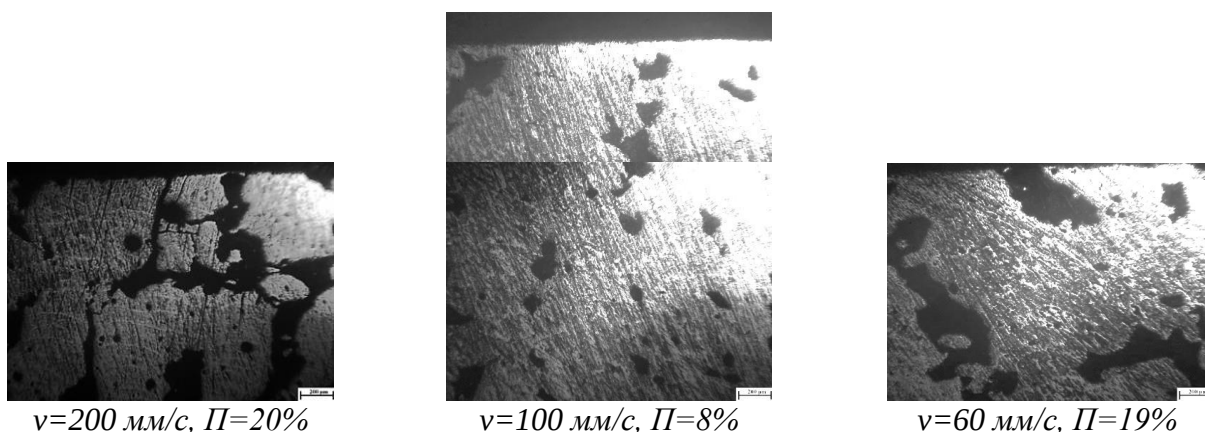


Рисунок 6 – Изменение пористости от скорости сканирования при переплаве слоя

Из представленных результатов видно, что снижение скорости сканирования при переплаве до 100 мм/с положительно влияет на уменьшение количества пор с размером в интервале 10–100 мкм и трещин в объеме образца. Однако при дальнейшем снижении скорости сканирования пористость вновь возрастает.

При исследовании влияния стратегии сканирования без повторного переплава было рассмотрено 18 различных вариантов стратегий. Наиболее приемлемой оказалась стратегия

с разбиением на прямоугольные подобласти и сканированием вдоль длинной стороны для режимов СЛП: $P=100$ Вт; $v=70$ мм/с; $S=0,1$ мм; $h_n = 0,025$ мм (Рис. 7, а). При данной стратегии сплавления слоев удалось практически полностью уйти от образования крупных пор размером более 50 мкм.

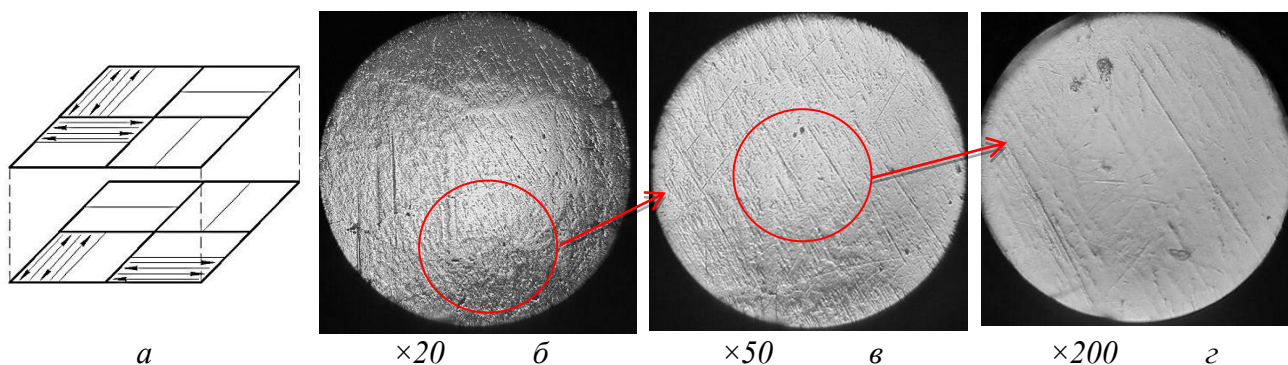


Рисунок 7 – Влияние стратегии СЛП на пористость: а) схема стратегии; б-г) поверхность микрошлифа образца

Заключение

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что помимо основных технологических параметров СЛП, позволяющих снизить пористость в образцах сплава Ti-Nb, таких как скорость сканирования, мощность лазерного излучения, толщина слоя порошка, необходимо учитывать важный параметр как стратегия сканирования. Безусловно, значительную роль на пористость оказывает мощность лазерного излучения. Увеличение мощности до 100 Вт позволило снизить пористость в образцах до 25%, и при ее дальнейшем увеличении пористость прогнозируемо будет снижаться. Однако наибольший вклад по результатам экспериментов оказывает стратегия сканирования. В настоящее время в литературе рассматривается большое количество экспериментальных исследований, связанных с огромным числом различных стратегий. При этом на сегодня не определены оптимальные стратегии сканирования, позволяющие получить минимальную пористость, и это требует дальнейших экспериментальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00191).

Список литературы

1. Mani M. Measurement Science Needs for Real-time Control of Additive Manufacturing Powder Bed Fusion Processes [Электронный ресурс] / M. Mani, B. Lane, A. Donmez, S. Feng, R. Fesperman. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.6028/NIST.IR.8036> (2015).
2. Saprykin A.A. Forming a single layer of a composite powder based on the Ti-Nb system via selective laser melting (SLM) / A.A. Saprykin [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 140: Interdisciplinary Problems in Additive Technologies. Article number 012001, 9 p. (2016).
3. Sharkeev Yu.P. Phase Composition and Microstructure of Ti-Nb Alloy Produced by Selective Laser Melting / Yu.P. Sharkeev [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 140: Interdisciplinary Problems in Additive Technologies, Article number 012020, 5 p. (2016).
4. Шаркеев Ю.П. Исследование строения и фазового состава порошков Ti и Nb после механической активации / Ю.П. Шаркеев, Ж.Г. Ковалевская, М.А. Химич, А.А. Сапрыкин, В.И. Яковлев, В.А. Батаев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты): научно-технический и производственный журнал, Т. 70, №1, С.42-51 (2016).
5. Шаркеев Ю.П. Структурное и фазовое состояние сплава Ti-Nb при селективном лазерном сплавлении композитного порошка / Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, Ж.Г. Ковалевская, А.А. Сапрыкин, Е.А. Ибрагимов, И.А. Глухов, М.А. Химич, П.В. Уваркин, Е.В. Бабкова // Известия вузов. Физика, Т. 59, № 3, С. 99-102 (2016).

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SLM ON THE POROSITY OF ALLOY Ti-Nb

A.A. Saprykin^{1,a}, Yu.P. Sharkeev^{2,b}, E.A. Ibragimov^{3,c}

¹ *Yurga Institute of Technology, TPU Affiliate,
Leningradskaya str.26, 652050, Yurga, Russia*

² *Institute of Strength Physics and Materials Science
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

^a E-mail: sapraa@tpu.ru, ^b e-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru, ^c e-mail: ibragimov@tpu.ru.

Selective laser melting (SLM) allows making products with a complex geometry. The laser beam under control of a computer program, selectively affects the particles of the powder. Particles of the powder are heated, sintered, and then fused together. By changing process conditions SLM is possible to obtain products with a given structure and physical and mechanical properties. SLM composite powder in mass proportions of 55% Ti and 45% Nb (Ti-45Nb) is made on an experimental machine of layer by layer laser sintering «VARISKAF-100MVS». As a result of the experiments, it was obtained panel of samples. Samples were made with a side of 8 mm and a thickness of 3-8 mm. The change in the porosity was considered according to the technological conditions of SLM. The used processing parameters for forming 3D specimens were laser power, 100 W; scan speed, 70 mm/s; scan interval, 0.1 mm; temperature of powder, 300 °C. The influences of the thickness of a powder layer of 0.025-0.05 mm and various scanning strategies on the change in porosity are considered.

The results of the experimental studies showed that in addition to the main technological parameters of the SLP, the scanning speed, the laser radiation power, the thickness of the powder layer, the diameter of the laser spot, the temperature of the powder, it is necessary to take into account such a parameter as the scanning strategy. Of course, the power of laser radiation has a significant role on porosity. The increase in power to 100 W reduced the porosity in the samples to 25%, and with its further increase the porosity continues to decrease. But according to the results of the experiments, the greatest contribution is made by the scanning strategy. One of the problems in determining the optimal scanning strategy is a large number of experimental studies associated with a large number of variations of strategies. In this case, the result obtained, which made it possible to almost completely get rid of large pores, is not final and requires further experimental studies.

By changing the technological parameters of SLM, a minimum porosity value is obtained in samples of the Ti-Nb alloy. But the problem of the formation of cracks in the volume of samples is not solved.

The work was supported by Russian Science Foundation, grant number is 15-19-00191.

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ ДЛЯ 3D- ПЕЧАТИ С ПОМОЩЬЮ ДОБАВКИ AGOCEL S-2000

Е.А. Сорокина, Н.О. Копаница

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: rtak.5@mail.ru

Введение

Применение аддитивных технологий позволило расширить горизонты для многих динамично развивающихся направлений промышленного производства, в том числе и в строительстве. Однако, существенным препятствием для широкого внедрения аддитивных технологий является отсутствие базы национальных стандартов для аддитивного производства, в частности, по общей и специальной квалификации материалов, конструкциям, технологиям, оборудованию, контролю качества, свойств и порядку применения изделий аддитивного производства. Технологии послойной печати могут стать прорывом для строительства зданий и изготовления конструкций из материалов на основе минеральных вяжущих (Рис. 1). Для применения аддитивных технологий в строительстве требуются разработки и изучение новых материалов с заданными свойствами, используемых в 3D-печати.



Рисунок 1. Печать конструкций на строительном 3D-принтере.

Важной задачей для реализации возможностей 3D-печати является подбор составов композиционных строительных материалов, отвечающих требуемым эксплуатационным характеристикам возводимого здания и удовлетворяющих особенностям технологического оборудования (Зленко М.А, 2015). Чаще всего с этой целью используют мелкозернистые бетонные смеси, обладающие необходимой прочностью, жесткостью, морозостойкостью, повышенными адгезионными и когезионными свойствами, а также скоростью твердения.

В настоящее время рекомендации по подбору составов бетонов, обладающих необходимым набором свойств, отсутствуют (Копаница Н.О., 2016). При проектировании составов композиционных материалов необходимо учитывать также особенности 3D-принтера (время подачи смеси, давление смеси, материалы контактных поверхностей).

На сегодняшний день существует большое количество модифицирующих добавок в бетонную смесь, позволяющих регулировать такие ее свойства, как адгезию, уменьшение вероятности расслаивания бетонной смеси, увеличение ее удобоукладываемости (пластичности), улучшение тиксотропных свойств, увеличение плотности и прочности бетона. Эти добавки в настоящее время широко используются для приготовления клеевых, штукатурных, ремонтных и других смесей. В то же время, для придания нужных свойств бетонной смеси зачастую приходится вводить в ее состав довольно большое количество добавок, что значительно увеличивает стоимость смеси. Нередко улучшение определенной характеристики смеси приводит к ухудшению ее других свойств. Например, увеличение адгезионных и прочностных характеристик бетонной смеси, путем введения в ее состав полимерных добавок, приводит к снижению прочности бетонного камня при его увлажнении. Введение в бетонную смесь ускорителей схватывания сокращают время формования, но резко снижают прочность (Ратинов В.Б., 1973).

Обычно увеличение прочности бетона достигается уменьшением водоцементного отношения, что обеспечивается использованием пластификаторов бетонной смеси. В качестве пластификаторов наиболее активно используются лигносульфонаты и производные нафталина. Для регулирования реологических свойств бетонной смеси можно использовать полиалкиленоксиды, полисахариды, эфиры целлюлозы, полиакриловую кислоту, полиакриламид, крахмал и смеси этих веществ.

Испытания различных модифицирующих добавок показали, что их применение не обеспечивает такое изменение свойств бетонной смеси, которое позволило бы исключить все проблемы, возникающие, в частности, при транспортировке бетонной смеси по трубопроводу 3D-принтера, а также при формовании готовых изделий.

Бетонная смесь, транспортируемая по шлангам, должна иметь сравнительно высокую подвижность для обеспечения возможности ее механизированной подачи к месту экструзии и не расслаиваться, в то же время она должна сохранять форму после экструзии. Отвержденный бетон должен иметь высокую прочность и деформативность, особенно при изгибающих нагрузках и высокую адгезию к бетону.

Поэтому актуальной является задача разработки комплексной добавки для бетонной смеси, которая придает бетонной смеси высокие тиксотропные свойства с одновременным увеличением прочности формируемого бетонного камня и его адгезии к бетону.

Цель данной работы состояла в оценке влияния добавки Agocel-2000 на основе полиакриламида на основные свойства цементно-песчаных растворов (водоудерживающая способность, подвижность, прочность).

Эксперимент/Материалы и методы

Для исследования свойств цементно-песчаных растворов, модифицированных полиакриламидом, готовились образцы - кубики с размерами 20×20×20 мм, хранившихся в воздушно - влажных условиях, после чего проводились испытания на прочность в соответствии с ГОСТ 10180-2012 в 3, 7, 28 суток твердения. Для проведения испытаний готовились цементно-песчаные растворы, соотношение вяжущее: песок составляло 1:2. Исследовались и реологические характеристики свежеприготовленных растворов: подвижность, водоудерживающая способность (ГОСТ 31356-2013).

В работе были использованы: портландцемент класса Цем I 42,5Н, по ГОСТ 31108-2016. Испытание песка проводилось в соответствии с ГОСТ 8736-2014. Определялся зерновой состав и модуль крупности песка, насыпная плотность, истинная плотность, содержание пылеватых и глинистых частиц (таблица 1), вода затворения по ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».

Таблица 1 Характеристики песка

Содержание гравия, %	Частные и полные остатки, % на ситах, мм					Содержание пылеватых и глинистых частиц, %	Модуль крупности	Плотность, кг/м ³	
	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16			насыпная	истинная
-	0	0	10,5	68,0	20,0	2,0	1,88	1490	2170
	0	0	10,5	78,5	98,5				

Для исследования была выбрана модифицирующая добавка AGOCEL S 2000 обладающей вязкостью 1 500mPa s (5 г/л, 20 °С, Брукфилд RVT 20 об/мин.) на основе полиакриламида.

Механизм действия полиакриламида связан со взаимодействием с водой затворения смеси. Предположительно, что формирование в смеси коагуляционной структуры, обеспечивающие тиксотропные свойства смеси, обусловлено образованием пространственной фазовой сетки. В то же время, в связи с тем, что формирование структуры происходит за счет слабых физических сил, структура смеси легко разрушается при воздействии на смесь механических нагрузок, тем самым вязкость смеси при транспортировке не повышается. Таким образом, введение в смесь для 3D-печати полиакриламида снижает подвижность раствора, предотвращая растекание после процесса формирования изделий (Баженов Ю.М., 1983, Толстая С.Н., 1966).

Для определения рационального соотношения «добавка – сухое вещество», добавки смешивались с цементом в количестве 0,002; 0,004; 0,006 % от массы сухих компонентов. Сначала перемешивались сухие компоненты, после чего смесь затворялась водой. Водоцементное отношение цементно-песчаного раствора определялось исходя из обеспечения подвижности и связности компонентов составляло 0,53 (в соответствии с нормативом ВСН 83-92 Технические указания по применению бетонов и цементно-песчаных растворов, твердеющих на морозе, при строительстве искусственных сооружений).

Результаты

Результаты исследования показали, что добавка на основе полиакриламида в незначительных количествах активно регулирует подвижность смеси (Рисунок 2). Отмечается снижение подвижности смеси на 8,3 % по сравнению с контрольным образцом. При введении добавки в количестве 0,006% отмечается снижение подвижности до предела, составляющего 2-3 мм от размеров формы-кольца для испытаний.

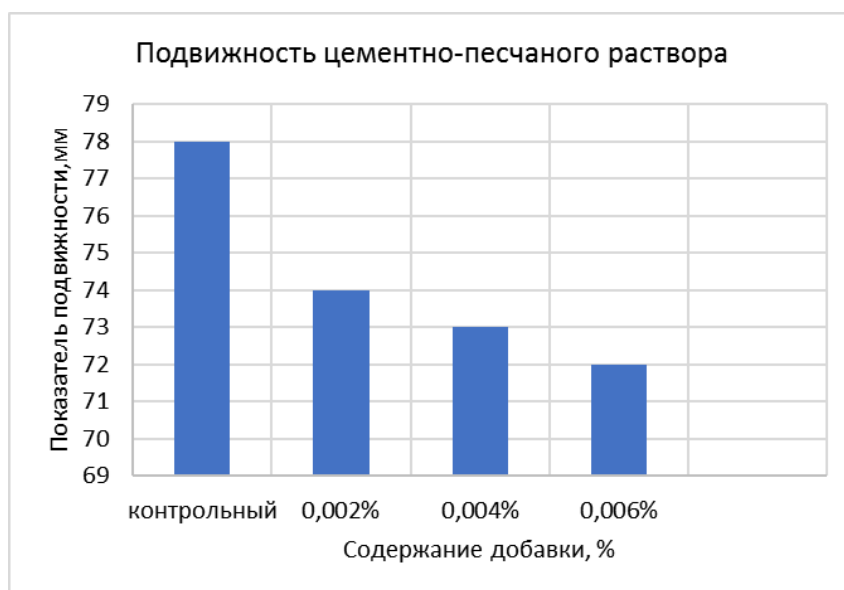


Рисунок 2. Показатель подвижности цементно-песчаного раствора по распылу кольца

На рисунке 3 показаны результаты исследований влияния добавки на водоудерживающую способность цементно-песчаного раствора. При введении добавки отмечается незначительное снижение показателя водоудерживающей способности на 0,2-0,6%. В дальнейшем низкие показатели могут приводить к расслаиваемости смеси во время транспортировки.

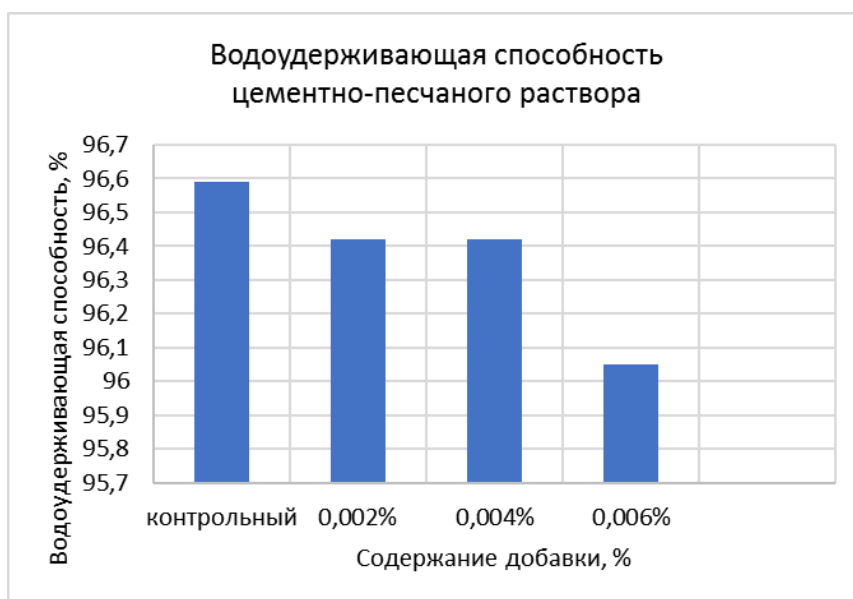


Рисунок 3. Показатель водоудерживающей способности цементно-песчаного раствора

На рисунке 4 представлены диаграммы роста прочности затвердевшего цементно-песчаного раствора на 3, 7, 28 суток твердения. Прирост прочности составил 15% на 3 суток твердения и 18 % на 7 суток по сравнению с контрольным образцом при введении 0,004% добавки от массы сухого вещества. Ранний набор прочности является важной составляющей при формировании составов смесей для 3D-печати. На 28 суток твердения прочность всех испытываемых образцов становится примерно одинаковая. Максимальный прирост прочности отмечался при введении 0,004 % добавки от массы сухого вещества.

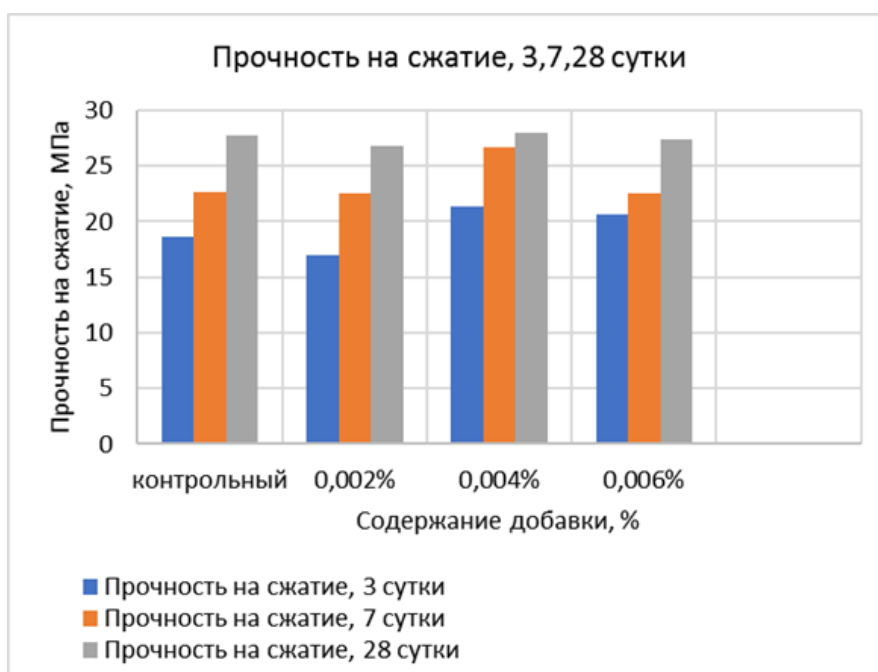


Рисунок 4. Показатель прочности затвердевшего цементно-песчаного раствора

Заключение

Применение полиакриламида показало увеличение тиксотропных свойств при введении малых количеств добавки в цементно-песчаную смесь, однако вместе с этим отмечается снижение водоудерживающей способности смеси. В дальнейшем это свойство может приводить к расслоению смеси на фракции, тем самым отрицательно будет сказываться на прочности готового изделия. Но в то же время введение добавки позволяет увеличивать прочностные характеристики затвердевшего раствора. Таким образом данную добавку целесообразно использовать в качестве составляющей многокомпонентной добавки полифункционального действия при формировании составов смесей для 3D-печати.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Бетонополимеры, М.: Стройиздат, 472 с. (1983).
2. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш; пособие для инженеров.– М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 220 с. (2015).
3. Копаница Н.О. Особенности формирования требований к строительно-техническим характеристикам бетонных смесей для 3d-печати / Н.О. Копаница, Е.А. Сорокина, В сборнике: Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2016) материалы III Международной научной конференции студентов и молодых ученых, С. 407-410 (2016).
4. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон, Москва: Стройиздат, 207 с. (1973).
5. Толстая С.Н., Бородина В.Н. Структурирование наполненных полимерных систем. В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур, Москва: Наука, с.45-48. (1966).

RHEOLOGICAL PROPERTIES REGULATION OF MIXTURE FOR 3D-PRINTING BY USING OF AGOCEL S-2000 ADDITIVE

E.A. Sorokina, N.O. Kopanitsa

Tomsk state architectural-construction university

Solyanaya sq., 2, 634003, Tomsk, Russia

E-mail: rtak.5@mail.ru

An important task for realizing the possibilities of 3D-printing is the selection of mixtures of composite building materials that meet the required performance characteristics of the erected building and meet the requirements of the equipment. Fine-grained concrete mixtures are used that have the necessary strength, rigidity, frost resistance, increased adhesive and cohesive properties, and hardening speed are mostly used for this purpose.

At present, there are no recommendations on the selection of mixtures of concrete with the necessary set of properties. When designing the mixtures of composite materials, it is also necessary to take into account the features of the 3D-printer (mixture delivery time, mixture pressure, contact surface materials).

Concrete mixture transported through hoses must have relatively high mobility to allow its mechanized feeding to the extrusion site and not to separate, while it must retain its shape after extrusion. Hardened concrete must have high strength and deformability, especially with bending loads and high adhesion to concrete.

Therefore, the actual task is to develop a complex additive for a concrete mix, which gives the concrete mix high thixotropic properties with simultaneous increase in strength of the formed concrete stone and its adhesion to concrete.

The aim of this work is to study with the help of Agocel S-2000 additive based on polyacrylamide the control of the basic properties of solutions (water retention, mobility, strength).

The samples, cubes with dimensions 20×20×20 mm stored in air-moist conditions, were prepared to study the properties of cement-sand mortars modified with polyacrylamide, after which tests were carried out for strength in accordance with the State Standard 10180-2012 at 3, 7, 28 days of hardening. To carry out the tests, cement-sand mortars were prepared, the ratio is binding: the ratio of sand was 1: 2. The rheological characteristics of freshly prepared solutions were also studied: mobility, water-retaining capacity (the State Standard 31356-2013).

The following were used in the work: portland cement class Cem I 42,5N, according to the State Standard 31108-2016. The sand test was carried out in accordance with the State Standard 8736-2014.

A modifying additive Agocel S-2000 with a viscosity of 1,500mPa s (5 g/l, 20°C, Brookfield RVT 20 rpm) based on polyacrylamide was chosen for a study.

To determine the rational "additive-cement" ratio, additives were mixed with cement in the amount of 0.002; 0.004; 0.006% of the weight of the dry components. The dry components were first mixed, after which the mixture was covered with water. The water-cement ratio was 0.53.

The use of polyacrylamide showed a high thickening power when small amounts of additive were added to the cement-sand mixture. However, when introduced into the formulations, the water-holding capacity of the mixture is decreased. In the future, this property can lead to stratification of the mixture into fractions, thereby negatively affecting the strength of the finished product. But at the same time, the introduction of an additive makes it possible to increase the strength characteristics of concrete. Thus, it is expedient to use this additive as a part of multicomponent polyfunctional action additive when forming mixture compositions for 3D-printing.

ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

**А.Д. Тересов, Ю.Ф. Иванов, П.В. Москвин, Е.А. Петрикова,
О.В. Крысина, Н.Н. Коваль**

*Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: tad514@yandex.ru*

Введение

Целенаправленное конструирование поверхности материалов и изделий с использованием современных электронно-ионно-плазменных методов является актуальной задачей, так как ее решение позволяет создавать функциональные слои и покрытия, существенно повышающие физико-механические и соответственно эксплуатационные характеристики деталей машин и механизмов, а также разнообразного инструмента, увеличивая их срок службы в экстремальных условиях эксплуатации и приводя, таким образом, к энерго- и ресурсосбережению (Грибков В.А., 2008, Тюрин Ю.Н., 2008, Rotshtein V., 2006, Иванов Ю.Ф., 2007). Новым шагом в разработке комплексной электронно-ионно-плазменной технологии, определяющей ее несомненную научную новизну и практическую значимость, является совмещение в едином вакуумном цикле составляющих ее процессов: (1) формирование градиентного многофазного поверхностного слоя путем газофазного насыщения поверхности материала элементами внедрения (азот, углерод, кислород и т.д.), (2) синтез тонких металлических пленок или сверхтвердых наноструктурированных покрытий на основе нитридов (карбидов, боридов и т.д.) тугоплавких металлов (TiCuN, ZrMoN, TiSiN и т.д.) ионно-плазменными методами и (3) формирование поверхностных сплавов при миксинге системы пленка/подложка с прогнозируемыми функциональными свойствами или вплавленные в подложку этих покрытий высокоинтенсивным импульсным электронным пучком с целью увеличения сил адгезии системы покрытие/подложка (Devyatkov V.N., 2017).

В настоящее время для изготовления изделий из металла быстрыми темпами развивается повсеместное применение 3D-принтеров, использующих для сплавления металлического порошка лазерное излучение или электронный пучок (Гибсон Я., 2016, Шишковский И.В., 2015, Evans B., 2012). Особенностью данных методов является то, что построение изделия происходит в тонком (50-100 мкм) слое металлического порошка, где отдельные частицы спекаются под действием лазерного или электронно-пучкового воздействия. В результате на границе изделие/порошок образуется пористый слой с большой шероховатостью (до $R_a=30$ мкм, $R_z=150$ мкм), обусловленный прилипанием отдельных частиц порошка. В большинстве случаев для дальнейшего использования изделия необходимо провести финишную обработку поверхности материала. Ранее (Тересов А.Д., 2017) на примере титанового сплава ВТ6 было показано, что наряду с традиционными технологиями финишной обработки поверхности металлических изделий (механическая обработка, химическое, электрохимическое травление), может использоваться импульсная электронно-пучковая полировка.

Целью настоящей работы является разработка комбинированного способа финишной обработки поверхности металлических изделий, изготовленных методами аддитивного производства, сочетающего в едином вакуумном цикле предварительное дуговое напыление покрытия и последующую импульсную электронно-пучковую модификацию системы «пленка/подложка», объединяющую уменьшение шероховатости и легирование поверхности подложки материалом покрытия, с целью придания ей требуемых механических свойств.

Материал и методики исследования

Материалом исследования являлись образцы титанового сплава ВТ6 в виде плоских пластин размером $15 \times 15 \times 2$ мм, изготовленные методом послойного селективного электронно-пучкового сплавления в вакууме (установка «Arcam A2X» фирмы Arcam (Швеция) (Additive Manufacturing, 2018)) металлического порошка с размером частиц 40-100 мкм. Кроме того, для механических испытаний на растяжение были вырезаны образцы с узкой частью с параллельными сторонами и прямоугольными концами.

Комплексная обработка поверхности созданных методом аддитивных технологий образцов титанового сплава ВТ6 выполнялась в едином вакуумном цикле на установке «КОМПЛЕКС» (Devyatkov V.N., 2017) и включала в себя два основных этапа: осаждение металлической пленки Zr, поверхностное легирование электронным пучком системы «пленка/подложка». Дополнительно варьировалось использование предварительного электронно-пучкового выплаживания поверхности образцов перед напылением пленок и применение финишной обработки после легирования.

Осаждение металлической пленки Zr толщиной 2 мкм, выполнялось методом вакуумного дугового распыления при испарении Zr-катода. Осаждению пленки предшествовал этап очистки подложки в плазме дугового разряда низкого давления. С использованием плазмогенератора «ПИНК» (Коваль Н.Н., 2013) в объеме вакуумной камеры зажигался дуговой разряд с током 20 А при давлении рабочего газа – аргона $7,6 \cdot 10^{-2}$ Па. На образцы подавалось импульсное отрицательное относительно стенок камеры электрическое смещение амплитудой 900 В, частотой 50 кГц, коэффициентом заполнения 50%. Время обработки составляло 15 минут.

В присутствии плазмы дугового разряда плазмогенератора «ПИНК» с током 20 А производилось вакуумно-дуговое распыление Zr-катода при токе разряда испарителя 80 А и давлении аргона $7,6 \cdot 10^{-2}$ Па. На образцы подавалось импульсное отрицательное смещение амплитудой 35 В, частотой 50 кГц, коэффициентом заполнения 60%. Скорость осаждения пленки Zr составляла 18,6 мкм/час.

Поверхностное легирование подложки материалом осажденной пленки, осуществленное в результате импульсного плавления системы «пленка/подложка» высокоинтенсивным импульсным электронным пучком (Koval N.N., 2009) выполнялось при следующих параметрах: давление рабочего газа (Ar) в вакуумной камере – $3,6 \cdot 10^{-2}$ Па, длительность импульса разряда – 200 мкс, энергия электронов – 15 кэВ, плотность энергии электронного пучка в импульсе – 45 Дж/см². Легирование производилось под действием 10-и импульсов с частотой следования $0,3 \text{ с}^{-1}$ (режим №1). Этот же режим применялся для предварительного выплаживания и уменьшения пористости поверхностного слоя образцов перед напылением покрытия.

Финишная обработка поверхности образцов импульсным электронным пучком выполнялась при следующих параметрах: давление рабочего газа – $3,6 \cdot 10^{-2}$ Па, длительность импульса тока плазменного катода – 50 мкс, энергия электронов – 15 кэВ, что соответствовало плотности энергии электронного пучка в импульсе – 20 Дж/см². Обработку производили под действием 3-х импульсов с частотой следования $0,3 \text{ с}^{-1}$ (режим №2). Ранее проведенные исследования (Тересов А.Д., 2017) показали, что режим №1 позволяет значительно снизить шероховатость и пористость поверхности исходных образцов сплава ВТ6, изготовленных методом послойного селективного электронно-пучкового сплавления в вакууме, а режим №2 модифицировать механические свойства и выполнить финишную обработку поверхностного слоя.

Экспериментальным путём было выбрано четыре режима модификации поверхности (Табл. 1), отличающихся наличием предварительного выплаживания и уменьшения пористости поверхностного слоя (режим №1) и использованием режима финишной обработки (режим №2).

Шероховатость поверхности образцов исследовалась с помощью оптического профилометра МНП-1 (базовая длина 0,8 мм, не менее десяти измерений на образце).

Исследование микротвёрдости поверхности образцов проводили на приборе «ПМТ-3М». Измерение осуществляли не менее чем в десяти точках на разных участках поверхности при нагрузке 0,5 Н.

Таблица 1. Режимы обработки поверхности образцов титанового сплава ВТ6

Номер образца	Предварительная обработка в режиме №1 (45 Дж/см ² , 200 мкс)	Напыление Zr-покрытия (2 мкм)	Последующая обработка в режиме №1 (45 Дж/см ² , 200 мкс)	Финишная обработка в режиме №2 (20 Дж/см ² , 50 мкс)
1	да	да	да	да
2	да	да	да	нет
3	нет	да	да	да
4	нет	да	да	нет

Механические испытания материала на растяжение осуществляли на установке «Instron», модель 3369. Начальная толщина, ширина и длина рабочей части образцов 2 мм, 2 мм и 10 мм, соответственно; скорость испытания 0,2 мм/мин; температура 20 °С. Напыление покрытия и облучение образцов осуществлялось с обеих плоских сторон.

Трибологические свойства образцов изучали при сухом трении по схеме диск-шарик на установке «TRIBOtechnic». Индентором (контртелом) служил шарик диаметром 6 мм из твердого сплава WC-Co. Испытания проводили при комнатной температуре и относительной влажности 50% при следующих условиях: нормальная нагрузка на индентор 3 Н, скорость скольжения 2,5 см/с, диаметр дорожки 4 мм, дистанция, пройденная шариком, 15 м. Объем износа материала определялся после проведения профилометрии образовавшегося трека.

Для исследования структуры поверхности образцов использовался растровый электронный микроскоп SEM-515 «Philips» ($U_{\max}=30$ кВ).

Результаты исследований и их обсуждения

Фотографии поверхности образцов после легирования цирконием, сделанные с помощью сканирующего микроскопа, представлены на рисунке 1. Показано, что использование режима финишной обработки поверхности (режим №2) приводит к образованию пластинчатой структуры, напоминающей мартенсит (Рис. 1 *а,в*). Режим легирования поверхностного слоя (режим №1) формирует структуру ячеистой кристаллизации с размером ячеек 0,5-1,5 мкм (Рис. 1 *б,г*). Микрорентгеноспектральный анализ поверхности не выявил отличия в элементном составе для всех режимов облучения.

Исследования шероховатости, микротвёрдости и трибологических свойств образцов представлены в таблице 2. Оптимальное улучшение механических свойств поверхности образцов ВТ6, легированных цирконием, относительно исходных образцов показали режимы с использованием финишной обработки (№1+№2 с предварительной обработкой, №1+№2 без предварительной обработки). Микротвёрдость поверхности при этом увеличилась на $\approx 40\%$ относительно исходного материала. Увеличение коэффициента трения на $\approx 24\%$ сопровождается ростом параметра износа на $\approx 43\%$ для образцов без предварительной обработки. Образец с предварительной обработкой показал схожий с исходным результат. Шероховатость поверхности образцов, легированных в оптимальных режимах, оказалась на уровне $R_a = 0,8-1,8$ мкм, что близко к значениям, полученным на исходных образцах при электронно-пучковом выглаживании. Результаты испытания легированных образцов на растяжение представлены на рисунке 2.

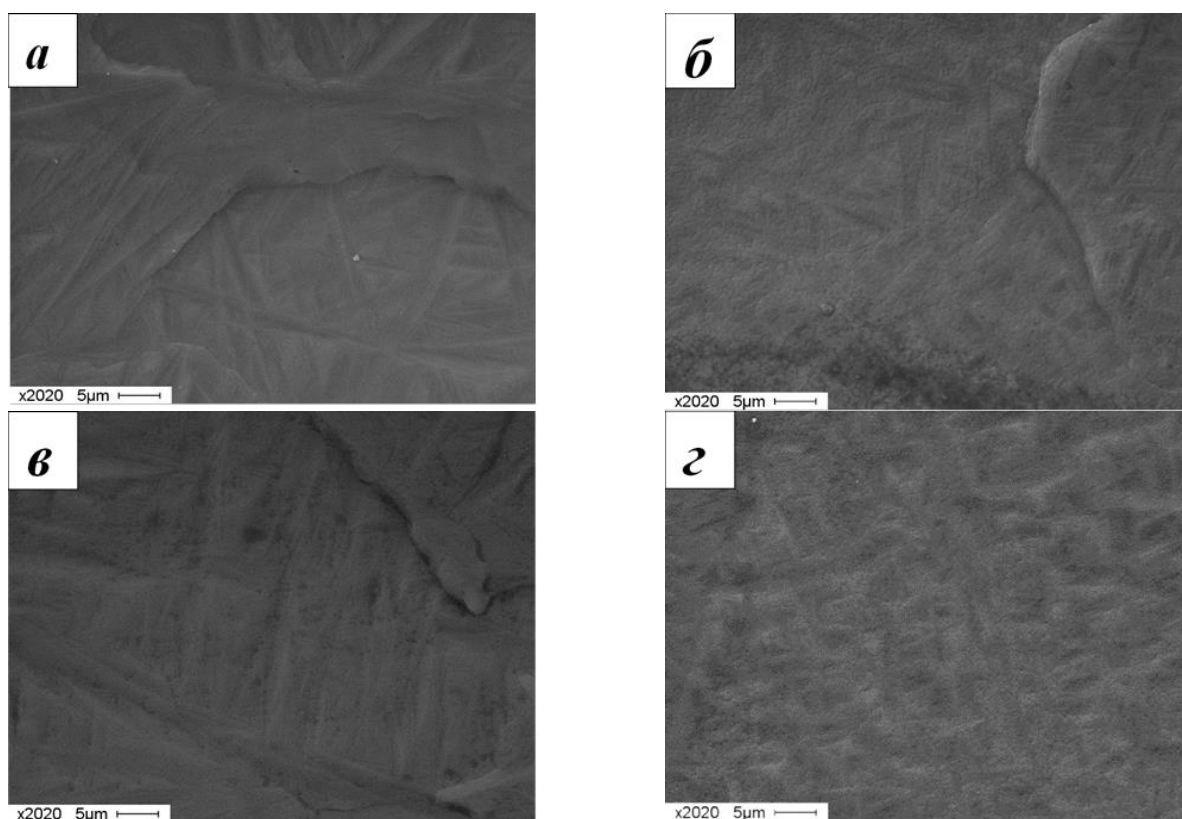


Рисунок 1. Структура поверхности титанового сплава ВТ6 легированного цирконием в разных режимах: а – режим №1+№2 с предварительной обработкой; б – режим №1 с предварительной обработкой; в – режим №1+№2 без предварительной обработки; г – режим №1 без предварительной обработки

Таблица 2. Шероховатость, микротвёрдость и трибологические свойства поверхности образцов ВТ6, легированных цирконием

Режим	Микротвёрдость, HV ₅₀	Коэффициент трения	Параметр износа, 10 ⁻⁴ мм ³ /Н·м	Шероховатость, мкм	
				R _a	R _z
№1 (без предварительной обработки)	462	0,46	6,6	2,3±0,5	9,6±1,5
№1+№2 (без предварительной обработки)	437	0,45	6,6	0,8±0,5	5,2±1,5
№1 (с предварительной обработкой)	364	0,47	7,7	1,8±0,5	11,6±1,5
№1+№2 (с предварительной обработкой)	420	0,44	4,7	1,6±0,5	8,1±1,5
Исходный	306	0,36	4,6	20,2±1,5	93,8±10
№1+№2	303	0,32	5,2	1±0,5	5±1,5

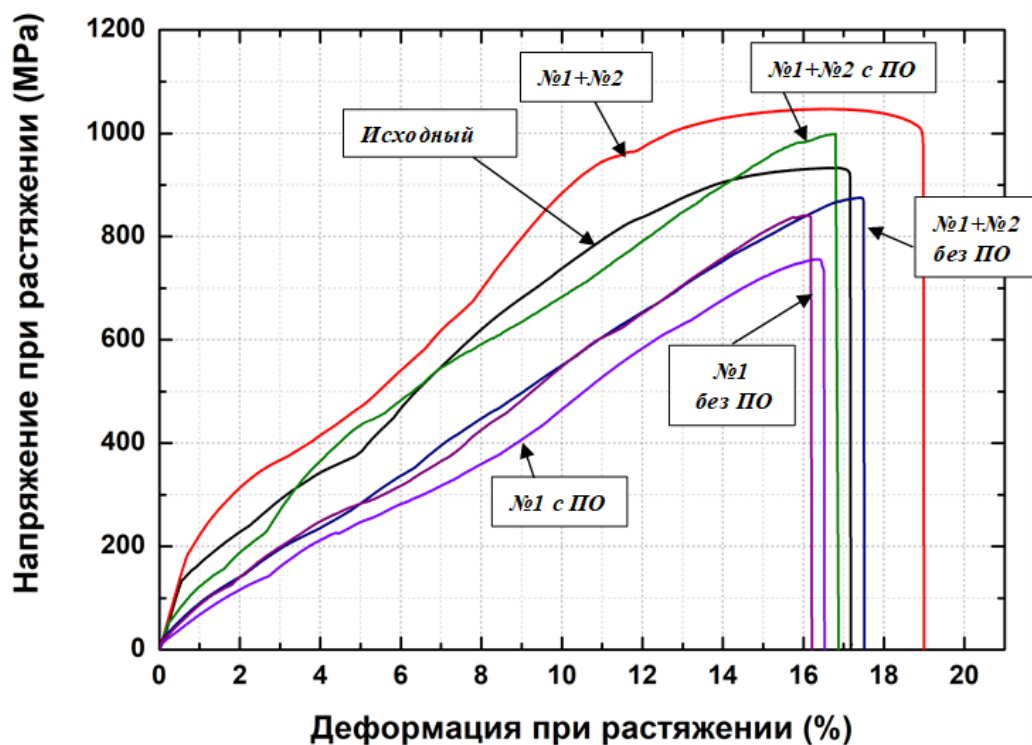


Рисунок 2. Результаты испытаний на растяжение образцов титанового сплава ВТ6, легированного цирконием в разных режимах

Максимальные значения прочности на разрыв также показали образцы, легированные в режимах №1+№2 (с предварительной обработкой и без неё). Их значения сравнимы с испытаниями исходных образцов без электронно-пучкового воздействия ($\pm 7\%$). Несмотря на разницу в предельной прочности все образцы показали близкие значения пластичности (Табл. 3).

Таблица 3. Испытания на растяжение образцов титанового сплава ВТ6, изготовленных методом аддитивного производства

Номер режима	Предел прочности на разрыв, МПа	Деформация при растяжении, %
№1+№2 с ПО	999,3	17,3
№1+№2 без ПО	874,5	17,6
№1 с ПО	755,7	16,6
№1 без ПО	840,6	16,2
Исходный	933,2	17,2
№1+№2	1047,2	19

Структура поверхности разрушения лучшего и худшего (по пределу прочности) легированных образцов представлена на рис. 3. Фотографии поверхности разрушения демонстрируют наличие полостей и пор в объёме исходного материала, что свидетельствует о недостаточно качественном сплавлении частиц металлического порошка в процессе выращивания образцов. В целом разрушение структуры образцов носит схожий характер.

Кроме того, на обоих образцах различим легированный слой, толщина которого составляет около 20 мкм.

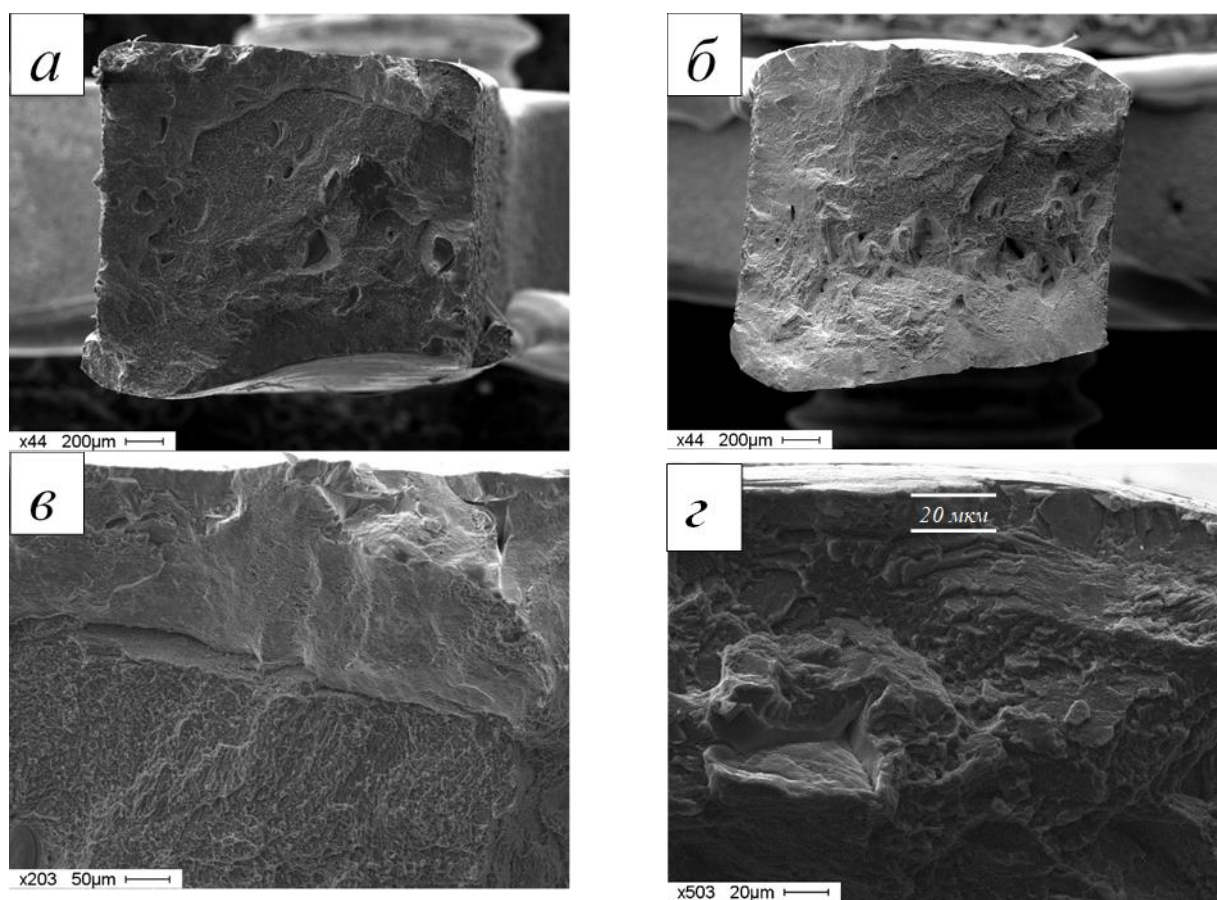


Рисунок 3. Фотографии поверхности разрушения образцов титанового сплава ВТ6, легированного цирконием: а, в – режим №1+№2 с предварительной обработкой; б, г – режим №1 с предварительной обработкой

Заключение

Таким образом в результате проведённых исследований было показано, что комплексная технология легирования цирконием в одном вакуумном цикле поверхности образцов титанового сплава ВТ6, изготовленных методом аддитивного производства, позволяет осуществлять одновременное выглаживание и модификацию прочностных свойств поверхностного слоя. В оптимальных режимах обработки было получено увеличение микротвёрдости на $\approx 40\%$ по сравнению с нелегированными образцами. Значения шероховатости, прочности на разрыв и износостойкости при этом соответствуют исходному материалу.

Разработанный способ уменьшения шероховатости (исходная $R_a \sim 20$ мкм) и улучшения прочностных свойств поверхности материалов и изделий, изготовленных с помощью аддитивных технологий, заключается в легировании поверхности другим материалом или композитом путём создания в едином вакуумном цикле системы «плёнка/подложка» (толщина плёнки 2–4 мкм) и последующем облучении импульсным электронным пучком в режиме выглаживания поверхности (плотность энергии в импульсе > 30 Дж/см², длительность импульса 150–200 мкс), а затем в режиме финишной обработки (плотность энергии в импульсе ≤ 20 Дж/см², длительность импульса 50–100 мкс). Степень воздействия обоих режимов определяется количеством импульсов, которые подбираются индивидуально для каждого материала. Дополнительно перед нанесением покрытия может

использоваться режим предварительный обработки, который соответствует режиму выглаживания.

Исследование выполнено за счёт гранта РНФ (проект №14-29-00091).

Список литературы

1. Additive Manufacturing (2018). Режим доступа: <http://www.arcam.com/technology/additive-manufacturing/> (дата обращения 05.01.2018).
2. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering, *Vacuum*, 143, 464-472 (2017).
3. Evans B. Practical 3D printers: The science art of 3D printing, New York: Apress, 306 (2012).
4. Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. Effect of intensified emission during the generation of a submillisecond low-energy electron beam in a plasma-cathode diode, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 37, no 10, 1890–1896 (2009).
5. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams, *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques* / ed. by Y. Pauleau, Elsevier, Chapter 6, 205–240 (2006).
6. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трёхмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство, М: Техносфера, 656 (2016).
7. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А. и др. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки металлов, М.: Круглый стол, 528 (2001).
8. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения, *Структура и свойства перспективных металлических материалов* / под общ. ред. А.И. Потекаева, Томск: Изд-во НТЛ, Гл. 13, 345–382 (2007).
9. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Лопатин И.В., Ахмадеев Ю.Х., Шугуров В.В., Крысина О.В., Денисов В.В. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов, *Российский химический журнал*, т. LVII, № 3-4, 121-133 (2013).
10. Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н. Структура и свойства сплава ВТ6, полученного методом послойного селективного спекания порошка, *Известия высших учебных заведений. Физика*, Т. 60, № 8, 93-97 (2017).
11. Тюрин Ю.Н., Жадкевич М.Л. Плазменные упрочняющие технологии, Киев: Наукова думка, 216 (2008).
12. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения, СПб: Изд-во Питер, 348 (2015).

ELECTRON-ION-PLASMA SURFACE MODIFICATION OF METALLIC SAMPLES FABRICATED BY ADDITIVE MANUFACTURING

A.D. Teresov, Yu.F. Ivanov, P.V. Moskvina, E.A. Petrikova, O.V. Krysina, N.N. Koval

Institute of high current electronics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Institutskaya str., 2/3, 634055, Tomsk, Russia

E-mail: tad514@yandex.ru

Works on formation on a surface of the samples of Ti64 titanium alloy made by method of additive manufacturing, the film/substrate system with the subsequent mixing by means of a pulse electron beam are carried out. Zirconium film of 2 μm thick was deposited by method of plasma assisted arc in the presence of gas plasma of arc discharge generated by «PINK» plasma generator.

Superficial alloying of a substrate with material of the deposited film and finishing processing of a surface was carried out as a result of pulse melting of the film/substrate system by a high-intensity pulsed electron beam.

Mechanical properties of a surface of the modified samples (roughness, microhardness, structure, wear resistance) made by means of additive technologies and irradiated in selected optimum modes in comparison with initial samples are defined. Mechanical tests of samples on stretching are carried out («Instron», model 3369). Regularities of change of structure and mechanical properties of a surface depending on the mode of processing of samples are revealed.

It is shown that alloying of the samples of Ti64 titanium alloy made by method of additive manufacturing in a single vacuum cycle on «COMPLEX» installation by deposition of a thin film of zirconium and the subsequent liquid-phase mixing by means of pulse electron beam treatment allows considerably to reduce roughness and porosity of a surface layer and to increase its mechanical properties. In the optimum modes of processing the increase in microhardness at $\approx 40\%$ in comparison with initial samples has been received. Values of roughness, tensile strength and wear resistance correspond to initial material.

This work was supported by Russian Science Foundation, grant number is 14-29-00091.

МИКРОСТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ ХОЛОДНЫМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИМ ЛАЗЕРНЫМ СПЕКАНИЕМ

**А.А. Филиппов^{1, а}, В.М. Фомин^{1,2,3}, В.Ф. Косарев¹, Н.С. Ряшин¹, А.М. Оришич^{1,3},
А.Г. Маликов¹, А.А. Голышев¹**

¹ *Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 4/1, 630090*

² *Новосибирский государственный технический университет
Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, 630073*

³ *Новосибирский государственный университет
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090*

^а E-mail: filippov@itam.nsc.ru

Введение

В настоящее время получение изнoso- коррозионностойких, механически прочных, теплостойких покрытий для создания высокопрочного режущего инструмента, защиты элементов различных деталей, сталкивающихся с агрессивной средой, которая включает как химически активные соединения, так и различные частицы пород, песка и т.д., является актуальной задачей. Для увеличения характеристик изделий используют металломатричные композитные покрытия, состоящие из смеси порошков различных металлов с различными по содержанию и химическому составу карбидами (Roy M., 2013). Существуют различные методы получения данных металломатричных композитных покрытий: холодное газодинамическое напыление (ХГН), лазерно-порошковая наплавка, селективное лазерное плавление, плазменное напыление, электронно-лучевая наплавка и другие (Feng C., 2012; Meng Q.W., 2006; Zhu H., 2013; Rafieia M., 2014; Deschuyteneera D., 2015; Mul D., 2015). Разрабатываются также новые технологии создания покрытий с целью увеличения физико-механических характеристик, одним из которых является комбинированный метод создания покрытия с помощью ХГН с последующей обработкой лазерным излучением (Magrosso T., 2011; Sova A., 2013; Pozaa P., 2014).

Особый интерес представляет получение металломатричных композитов на основе карбида бора и никеля. Выбор карбид бора обусловлен тем что, В4С обладает хорошими механическими свойствами, высокой твердостью, устойчивостью к воздействию химических веществ и очень низкой плотности. Никель обладает повышенной коррозионной стойкостью и легко поддается обработке. В настоящей работе впервые исследуется микроструктура металломатричных композиционных покрытий на основе Ni и В4С, полученных комбинированным методом. Представленный метод предполагает последовательное применение методов холодного газодинамического напыления (ХГН) и лазерной обработки. Целью исследований являлось изучение микроструктуры переплавленной смеси и определение элементного состава в лазерных треках. Исследуются условия формирования металлокерамических слоев треков на покрытии ХГН в зависимости от параметров лазерного воздействия и структуры покрытия ХГН и различной концентрации В4С в исходной смеси.

Материалы и методы

Для получения методом холодного газодинамического напыления композиционного покрытия типа «металлическая матрица + керамические включения» использовались абразивные порошки В4С с медианными размерами частиц d50, равными 44 мкм (F320, ПАО «Запорожбразив», Украина). В качестве металлической компоненты использовался порошок Ni ПНК-УТ-1 (производство ОАО «Кольская ГМК», Россия), d50 = 10,4 мкм.

Анализ объемного распределения частиц по размеру данных порошков осуществлялся с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц LS 13 320 (Beckman Coulter, США). С помощью V-образного смесителя Venus FTLMV-02 (FILTRA VIBRACION, Испания) были подготовлены механические смеси порошков Ni и B₄C с массовой концентрацией карбида бора 0, 10, 30, 50 и 90 % в исходной смеси. Смешивание порошков производилось с в течение 30 мин для каждой смеси.

Эксперименты по холодному газодинамическому напылению проводились на экспериментальном стенде ХГН, разработанном в ИТПМ СО РАН, в качестве подложек применялись пластины из сплава титана BT-20 размером 50x50x3 мм, рабочим и несущим газом был выбран воздух. Покрытия из смесей наносилось с использованием дозатора и плоского стального сопла Лавалья.

Обработка лазерным излучением (ЛИ) полученных покрытий ХГН осуществлялась на созданном в ИТПМ СО РАН лазерном комплексе АЛТК «Сибирь 1». АЛТК «Сибирь 1» включает непрерывный СО₂-лазер мощностью до 5 кВт и параметром качества пучка K = 0,7 и компьютерную систему управления лазером и технологическим столом. Лазерное излучение с помощью линзы из ZnSe с фокусным расстоянием 304 мм фокусировалось вглубь материала, на поверхность и над материалом. Перетяжка фокуса Δf располагалась в -20 мм, 0, +20 мм от верхней поверхности подложки, диаметр пятна на поверхности для -20 мм и +20 мм составлял примерно 2 мм. Наплавка осуществлялась в защитной атмосфере гелия, подававшегося через сопло, расход газа составил 5 л/мин.

Подготовка поперечных шлифов образцов осуществлялась на шлифовально-полировальном оборудовании компании Prezi.

Исследование микроструктуры осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeuss EVO MA 15, используя детектор обратно рассеянных электронов. Элементный состав полученных структур исследовался с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA X-Max 80 мм².

Результаты экспериментов и обсуждение

На первоначальном этапе оптимизировались режимы лазерного воздействия (мощность излучения скорость перемещения излучения, положения фокуса линзы относительно верхней границы покрытия) для получения без внешних дефектов качественных единичных треков. В результате установлено, что для толщины ХГН покрытия ≈ 250 мкм при различном содержании B₄C в исходной смеси качественный трек получается при мощности излучения 0,6 кВт, скорости перемещения 0,4 м/мин и положении фокуса -20 мм от верхней границы покрытия.

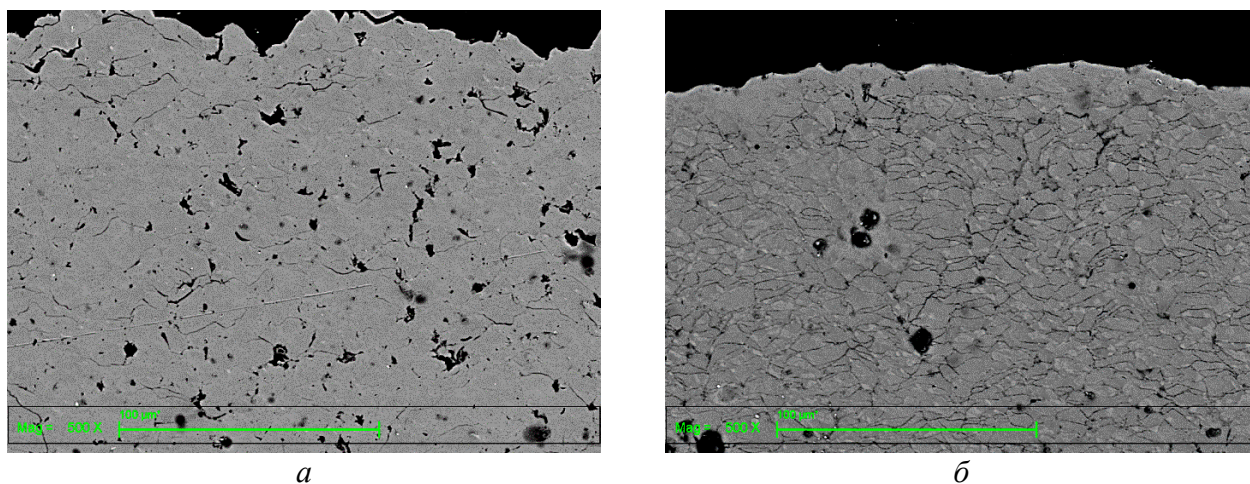


Рисунок 1. СЭМ-изображения ХГН-покрытий из никеля: а) до лазерной обработки, б) после лазерной обработки

Стоит отметить, что при концентрациях до 30% B_4C , толщина нанесенного покрытия практически одинакова и составляет 250-300 мкм. Для высоких концентраций карбида бора отмечается снижение толщины покрытия до 30-50 мкм. Керамические частицы не прилипают друг к другу ввиду высокой твердости и распределены в ХГН-покрытии равномерно по всей толщине. При взаимодействии с покрытием они могут упруго отскочить (при попадании в керамику) или, уплотнив металлический слой, прилипнуть к никелю. С ростом концентрации карбида бора в смеси растет и его объемное содержание в покрытии, однако доля твердых частиц в покрытии существенно меньше, чем в исходных смесях.

Сформированное ХГН-покрытие представляет собой структуру из деформированного металлического порошка с керамическими включениями с четкой границей между частицами (Рис. 2). Кроме того, для ХГН-покрытия характерно небольшое количество пор внутри неправильной формы, а также неровная поверхность покрытия. Такие особенности непосредственно связаны с используемым методом получения покрытия и используемыми порошками. В процессе получения ХГН-покрытий компоненты смеси нагреваются недостаточно для прохождения химических реакций или фазовых переходов.

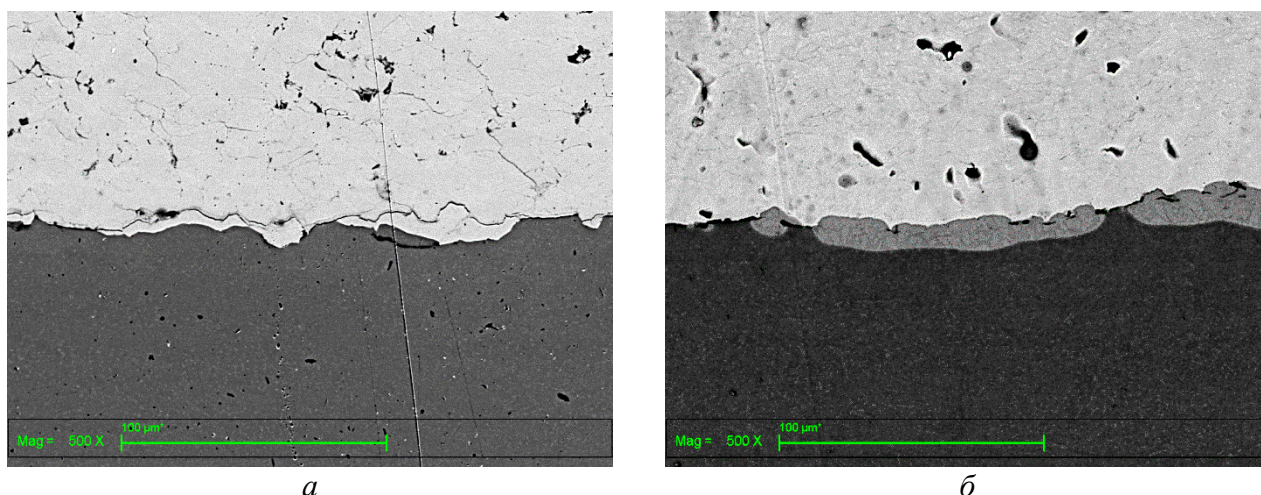


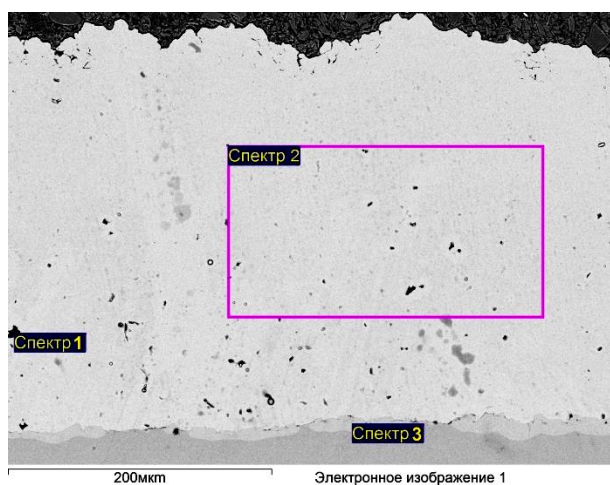
Рисунок 2. Граница между ХГН-покрытием и титановой подложкой из BT-20:
а) до лазерной обработки, б) после лазерной обработки

Очевидно, что при лазерном излучении возникает сложная картина взаимодействия подложки, покрытия и компонентов смеси, вызванная значительными градиентами температур, различием в физико-механических свойствах компонентов, структурой покрытия. Из-за высокой температуры, возникающей в покрытии под воздействием лазерного излучения, активизируются комплексный процесс спекания вещества: диффузионные процессы переноса масс, плавление компонентов смеси, смачивание твердых частиц расплавленной фазой, конвективный перенос вещества в каверне расплава, химические реакции между компонентами.

Для ХГН-покрытия из чистого никеля и переплавленного слоя, было обнаружено уплотнение деформированных частиц никеля, уменьшение количества пор в объеме, выравнивание поверхности покрытия, обусловленное, по-видимому, диффузионными процессами, возникающими при нагреве. Активность титана из материала подложки при температурах выше 1000 °С привела к образованию никель-титановых фаз на границе подложка-покрытие.

Для переплавленных ХГН-покрытий также характерны процессы диффузионного спекания и образования интерметаллидных фаз. Также, в расплавленной части отсутствуют границы между деформированными частицами, однако отмечены пузыри размерами от 5 до 30 мкм. Пузыри равномерно расположены в объеме расплавленного покрытия. Внутри

пузырей находятся частицы вещества, сочетающего в себе бор, углерод и кремний. Частицы карбида бора при взаимодействии с кремнием в диапазоне температур 1000-1900 °С могут образовывать карбиды кремния и силициды бора в различном стехиометрическом соотношении.

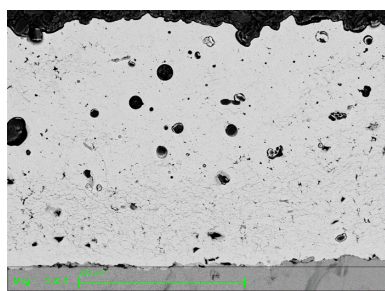


а

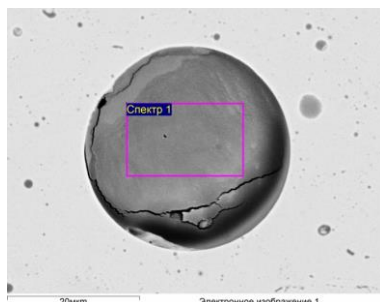
№ спектра/ Элементы	1	2	3
B	16,8	21,5	15,4
C	26,3	28,4	23,9
Ni	47,8	50,1	15,5
Ti	0	0	25,2
Прочие	Si(0,7), N (8,4)	0	Al(2,6), O(17,4)

б

Рисунок 3. а) СЭМ-изображение образца, содержащего 30% карбида бора в исходной смеси, с указанными областями энерго- дисперсионного анализа;
б) содержание элементов в указанной области



а



б

Элементы	Содержание
B	17,7
C	23,1
Si	31,7
O	16,2
Прочие	F(2,6), Ni (8,6)

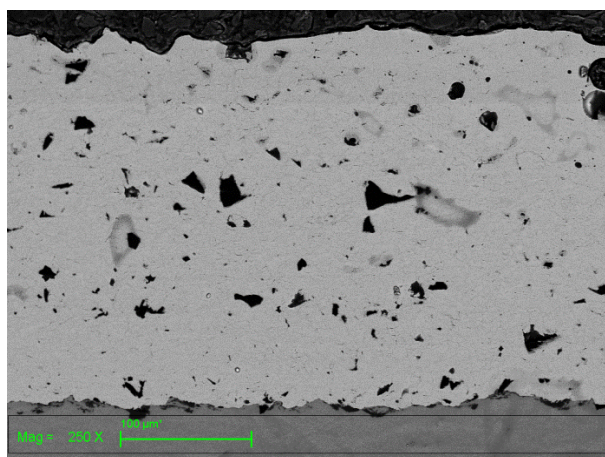
в

Рисунок 4. СЭМ-изображение образца, содержащего 50% карбида бора в исходной смеси:
а) общий вид, б) увеличенное изображение пузыря с указанной областью энерго- дисперсионного анализа, в) содержание элементов в указанной области

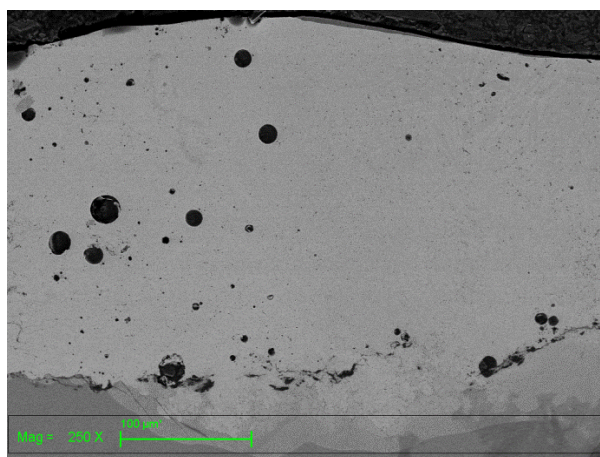
С ростом концентрации керамической компоненты в смеси были обнаружены новые эффекты при лазерном воздействии: конвективный перенос расплавленного вещества приводит к существенному изменению формы поверхности расплавленного ХГН-покрытия. В местах воздействия лазера для образцов без карбида бора и с содержанием керамики 10% не обнаружено изменение толщины покрытия, в то время как для больших концентраций наблюдается утолщение покрытия и формирование каверны в форме линзы. Вероятно, это вызвано активным движением расплавленных масс к центру каверны и стягиванием расплавленного металла к нагретому участку. Граница подложка-покрытие становится размытой из-за активного перемешивания расплавленного никеля и титана.

Еще более значительные изменения в покрытии после лазера по сравнению с не переплавленным ХГН-слоем произошли в образце, содержащем 90% керамики в исходной смеси. Полученный образец покрытия не удалось получить толщиной 250 мкм, из-за крайне

низкого коэффициента напыления. Толщины покрытия до лазерного воздействия составляла 50 мкм. После проходов лазера ХГН-покрытия стянулось к областям воздействия лазера: шаг сканирования совпадает с расстоянием между центрами каверн.

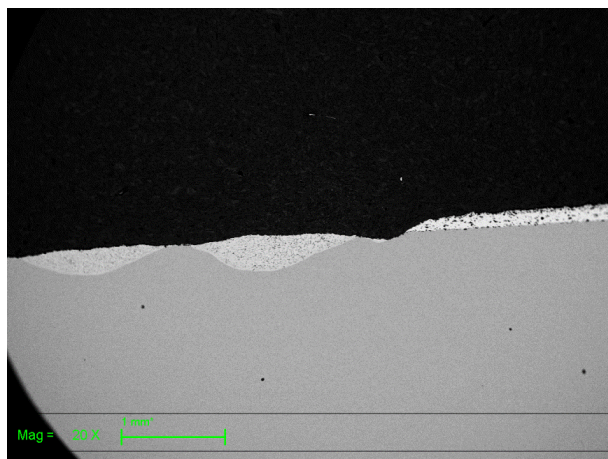


а

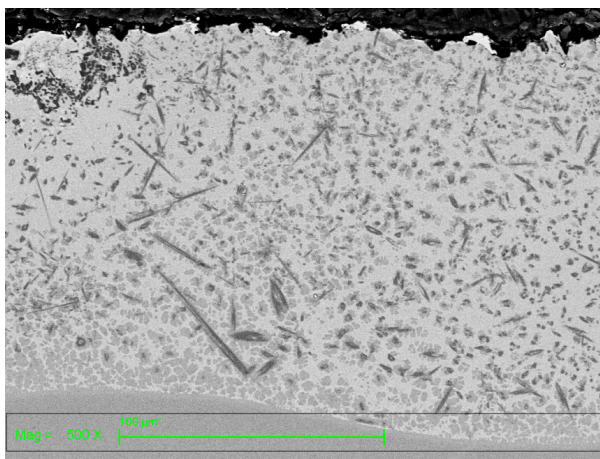


б

Рисунок 5. СЭМ-изображения образца, содержащего 50% карбида бора в исходной смеси:
а) до лазерной обработки, б) после лазерной обработки



а



б

Рисунок 5. СЭМ-изображения образца, содержащего 90% карбида бора в исходной смеси:
а) общий вид покрытия: справа - до лазерной обработки, слева - после лазерной обработки,
б) увеличенное изображение каверны шва

Структура каверны трека представлена на рисунке. Заметно существенное изменение микроструктуры расплавленной смеси по сравнению с ХГН-покрытием. Из-за относительно высокой концентрации керамической компоненты в смеси и высокой химической активности металла при высоких температурах доминирующими химическими реакциями, протекающими в каверне, является реакция взаимодействия расплавленного титана из материала подложки с карбидом бора $3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = \text{TiC} + 2\text{TiB}_2$, что обуславливало за время прохождения лазерного излучения и существования расплава никеля полную смену состава керамики. Появились продолговатые структуры – вискеры карбида титана покрытые титано-никелевой смесью. Стоит отметить, направление хода реакции снизу-вверх от подложки к поверхности покрытия. Удалось обнаружить зону расплава, где, вероятно, происходила реакция. Выше этой границы присутствуют частицы карбида бора и отсутствуют вискеры карбида титана. Ниже данной границы обнаружено наличие титана из подложки. Частицы карбида бора в этой области становятся меньше и смачиваются титано-никелевым расплавом. По поверхности керамических частиц образованием карбида титана.

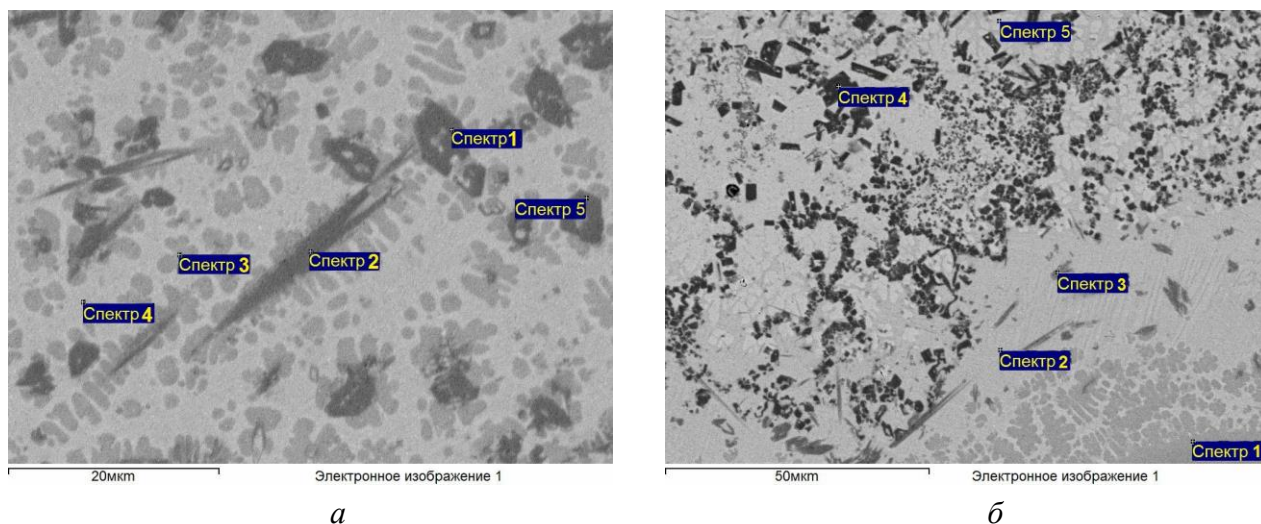


Рисунок 6. СЭМ-изображения образца, содержащего 90% карбида бора в исходной смеси:
 а) увеличенное изображение области каверны после взаимодействия карбида бора с титаном с указанными точками энерго-дисперсионного анализа, б) увеличенное изображение области каверны, в которой наблюдается граница проникновения расплавленного никеля с указанными точками энерго-дисперсионного анализа

Таблица 1. Содержание элементов в указанных на рисунке 6 точках набора спектра

№ спектра/ Элементы	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
В	21,3	19,7	9,1	6,7	0	8,8	10,3	18,0	29,8	9,9
С	10,3	10,5	7,8	8,9	4,3	8,2	10,2	10,7	12,9	9,7
Ni	1,5	2,1	10,5	26,7	7,0	3,2	25,2	8,1	2,0	41,9
Ti	65,8	66,8	62,7	51,2	87,4	71,9	48,7	61,0	55,4	33,9
Прочие	V (1,1)	V (1,0)	Al (5,8) Fe (0,4) N (2,3) V (1,5)	Al (3,8), Fe (0,6), N (1,2), V (0,9)	Al (1,3)	Al (5,8) V (1,3), N (1,2)	Al (3,7) Fe (0,7), N (1,1)	Al (1,0), V (1,3)	0	Al (2,5), N (0,8), Fe (1,3)

Заключение

Для исходных смесей карбида никеля и бора с разным весовым отношением и размерами частиц по выбранным параметрам режимов холодного газодинамического напыления и лазерной обработки были получены металлокерамические швы. Показаны существенные различия в структуре лазерного трека в зависимости содержания частиц карбида бора в исходной смеси. С ростом концентрации керамики существенно изменяются доминирующие механизмы формирования наплавочного слоя, что в свою очередь приводит к существенному изменению формы и микроструктуры каверны шва с образованием новых фаз. Покрытия из карбида бора и никеля, полученные комбинированным методом, могут

быть перспективны для получения износостойких покрытий при учете фазовых превращений в смеси.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №16-19-10300 «Физические основы создания гетерогенных материалов с помощью аддитивных технологий».

Список литературы

1. Deschuyteneera D., Petita F., Gononb M., Cambiera F. Processing and characterization of laser clad NiCrBSi/WC composite coatings — Influence of microstructure on hardness and wear, Surface and Coatings Technology, Vol. 238, P. 162–171 (2015).
2. Feng C., Guipont V., Jeandin M. and et al. B₄C/Ni Composite Coatings Prepared by Cold Spray of Blended or CVD-Coated Powders, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 21, Iss. 3-4, 561–570 (2012).
3. Marrocco T., Hussain T., Shipway P.H. Corrosion Performance of Laser Posttreated Cold Sprayed Titanium Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 20, Iss. 4, P. 909–917 (2011).
4. Meng Q.W., Geng T.L., Zhang B.Y. Laser cladding of Ni-base composite coatings onto Ti–6Al–4V substrates with pre-placed B₄C + NiCrBSi powders, Surface and Coatings Technology, Vol. 200, Iss. 16-17, P. 4923–4928 (2006).
5. Mul D., Krivezhenko D., and et al., Surface Hardening of Steel by Electron-Beam Cladding of Ti+C and Ti+B₄C Powder Compositions at Air Atmosphere, Applied Mechanics and Materials, Vol. 788, P. 241–245 (2015).
6. Pozaa P., Múnez C.J., and et al. Mechanical properties of Inconel 625 cold-sprayed coatings after laser remelting. Depth sensing indentation analysis, Surface and Coatings Technology, Vol. 243, 51–57 (2014).
7. Rafieia M., Salehi M., Shamanian M., Motallebzadeh A. Preparation and oxidation behavior of B₄C–Ni and B₄C–TiB₂–TiC–Ni composite coatings produced by an HVOF process, Ceramics International, Vol. 40, Iss. 8, Part B, P. 13599–13609 (2014).
8. Roy M. Surface Engineering for Enhanced Performance Against Wear, Wien, Springer, P. 229–277 (2013).
9. Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following laser post-treatment, Surface and Coatings Technology, Vol. 235, P. 283–289 (2013).
10. Zhu H., Niu Y., Lin C. and et al. Microstructures and tribological properties of vacuum plasma sprayed B₄C–Ni composite coatings, Ceramics International, Vol. 39, Iss. 1, P. 101–110 (2013).

THE MICROSTRUCTURE OF HETEROGENEOUS MATERIALS BASED ON NI AND B₄C POWDERS USING A COLD SPRAY AND STRATIFIED SELECTIVE LASER MELTING TECHNOLOGIES

A.A. Filippov^{1, a}, **B.M. Fomin**^{1,2,3}, **V F Kosarev**¹, **N.S. Ryashin**¹, **A.M. Orishich**^{1,3},
A.G. Malikov¹ and **A.A. Golyshev**¹

¹ *Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Institutskaya str., 4/1, 630090, Novosibirsk, Russia*

² *Novosibirsk State Technical University
Karl Marx avenue, 20, 630092, Novosibirsk, Russia*

³ *National Research Novosibirsk State University
Pirogova Street 2, 630090, Novosibirsk, Russia*

^a E-mail: filippov@itam.nsc.ru

The work is dedicated to the creation of new ceramic-composite materials based on boron carbide, nickel and using a laser treatment in order to obtain three dimensional objects henceforth. The perspective way of obtaining which has been suggested by the authors combined two methods: cold spray technology and subsequent laser post-treatment. At this stage, the authors focused on the interaction of the laser with the substance, regardless of the multilayer object development. The investigated material of this work was the metal–ceramic mixture based on boron carbide, which has high physical and mechanical characteristics, such as hardness, elastic modulus, and chemical resistance. The titanium alloy VT-20 was used as substrate. The nickel powder as a binder and different types of boron carbide were used. The ceramic content varied from 0 to 90% by mass in initial mixture. The cold spray coating thickness was ranged from 250 to 50 μm. Cold spray coatings could characterize as heterogeneous cermet coatings with low porosity and ceramic content at range 0 to 27% by mass. After laser melting is shown compaction of deformed nickel particles, reduction of pores in the volume, smoothing of the coating surface, disappearance of the boundaries between the coating particles. Thin ceramic layers were obtained by the combined method and cross-sections microstructures of different seams were studied. It was shown that at low ceramic concentrations melted coating contains bubbles with ceramic particles. At ceramic concentrations 90% in initial mixture a continuous cold spray coating layer transforms to seams under laser radiation. There are some chemical reactions in the seam cavity. The authors made an assumption about the chemical transformation of boron carbide to whiskers of titanium carbide.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ 3D ДЕТАЛИ, СОЗДАННУЮ МЕТОДОМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**В.М. Фомин, А.А. Голышев, А.Г. Маликов, А.М. Оришч,
А.А. Филиппов, Н.С. Ряшин**

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича

Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1, 630090

E-mail: alexgol@itam.nsc.ru

Введение

В настоящее время получение износостойких и коррозионностойких покрытий является актуальной задачей. Во многих отраслях промышленности существует необходимость в покрытиях с высокими физико-механическими характеристиками (высокопрочный режущий инструмент, элементы защиты различных деталей взаимодействующих с агрессивной средой и т.д.). Для достижения этого используют металломатричные композитные покрытия, на основе смеси порошков различных металлов с различными по содержанию и химическому составу керамиками (Davydova A., 2016, Фомин В.М., 2017).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследования лазерной наплавки на базе аддитивных технологий (SLM) по созданию гетерогенных материалов осуществлялась на созданном в ИТПМ СО РАН комплексе «Сибирь 1», который включает непрерывный CO₂-лазер с мощностью до 5000 Вт и параметром качества пучка $K = 0,7$, а также компьютерную систему управления лазером и технологический стол (Голышев А.А., 2014).

С помощью линзы из ZnSe с фокусным расстоянием 304 мм лазерное излучение фокусировалось вглубь материала, на его поверхности и над ней. Перетяжка фокуса F располагалась на верхней поверхности подложки ($F = -3$), а также выше ($F = +20$) и ниже ее ($F = -20$). При положении перетяжки фокуса выше и ниже верхней поверхности подложки диаметр пятна на поверхности составлял приблизительно 2 мм. Наплавка осуществлялась в защитной атмосфере гелия, подававшегося через сопло, расход газа составил 5 л/мин.

С помощью излучения CO₂-лазера (длина волны 10.6 мкм) порошковая смесь 40% WC-60% (Ni-Cr-B-Si) наплавлялась на подложку из нержавеющей стали (12X18H10T) толщиной 5 мм. Толщина нанесенного слоя порошковой смеси во всех экспериментах оставалась постоянной и составляла 1,5 мм.

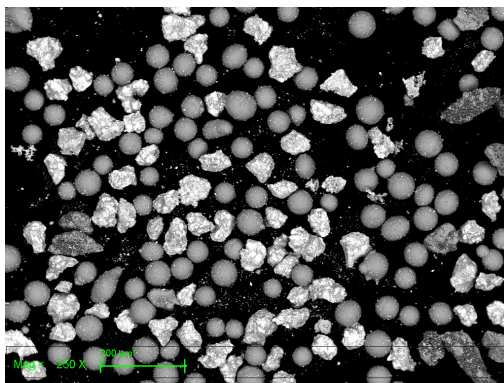


Рисунок 1. Изображение используемого порошка 40%WC-60%Ni

Первоочередной задачей было проведение оптимизации лазерной наплавки для получения качественных единичных треков. Изменяя такие параметры как скорость движения луча V , мощность излучения W и параметры фокусирующей системы (F – смещение фокуса относительно поверхности порошка) были получены треки с разными значениями высоты и ширины (Рис. 2). В таблице 1 представлены режимы лазерной наплавки. Представленная нумерация в таблице 1 совпадает с номером трека на рисунке 2.

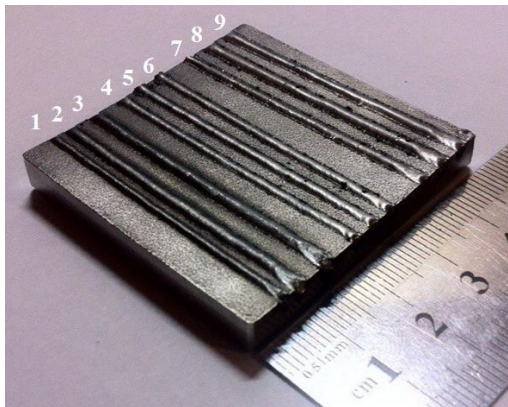


Рисунок 2. Фотография образца с единичными треками при разных режимах наплавки

Таблица 1. Режимы лазерной наплавки

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
W , Вт	1 000	1 000	1 500	1 500	1 500	2 000	1 500	1 500	2 000
V , м/мин	1,0	0,5	0,7	0,7	0,4	0,7	0,7	0,4	0,7
F мм	-3	-3	-3	-20	-20	-20	+20	+20	+20

Полученные наплавочные дорожки были исследованы на оптическом конфокальном микроскопе Olympus LEXT 3000. При работе на микроскопе были сформированы 3D поверхности треков (Рис. 3), с помощью которых были определены значения высоты, ширины и шероховатости наплавленных дорожек. Установлено, что при режиме наплавки соответствующему треку №3 достигается максимальная высота (0,61 мм) и ширина (2,78 мм) дорожки при приемлемой шероховатости ($R_a = 5,2$ мкм).

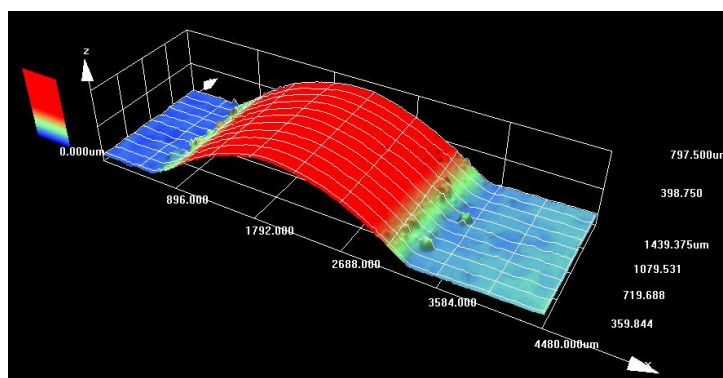


Рисунок 3. 3D поверхность трека №3 (ширина $b = 2,78$ мм, высота $h = 0,61$ мм, шероховатость $R_a = 5,2$ мкм)

Следующей задачей работы было получить многослойную структуру методом лазерной наплавки на базе аддитивных технологий. Используя найденный режим наплавки ($W =$

1500 Вт, $V = 0.7$ м/мин, $F = -3$ мм) был сформирован массив, состоящий из 4 треков в плоскости подложки и 5 слоев в вертикальном направлении по четыре трека в каждом. Для исследования микроструктуры наплавленного массива, образец был разрезан и изготовлен шлиф поперечного сечения.

Исследование микроструктуры проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO MA 15, оснащенного двумя детекторами: детектором обратно рассеянных электронов, позволяющим определять фазовый состав, и детектором вторичных электронов, предназначенным для анализа микрорельефа поверхности. Кроме того, для оценки состава покрытия использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр Oxford Instruments X-Max 80 mm².

Проведено сравнение микроструктуры наплавки с образцами после термообработки. Использовались следующие режимы термической постобработки 700°C, 800°C и 900°C, время выдержки 2 часа. Режимы термообработки были выбраны на основании (Li G.J., 2014).

На рисунке 4 представлены типичные изображения, полученные с электронного микроскопа. Видно, что микроструктура неоднородна и возникают характерные зоны (квадраты 1, 2, 3), как с белыми частицами разных размеров, так и без них. Размер частиц составляет порядка 1 мкм. Структура полученного покрытия дендрито-ячеистая (Рис. 4). Видно, что светлые частицы расположены преимущественно по границам дендритных зерен.

Получено, что используемые режимы постобработки слабо влияют на измерение микроструктуры металлокерамической структуры. Проведено измерение микротвердости по Викерсу. Получено, что образец без постобработки обладает 453,4 HV 0,1. При режимах 700°C, 800°C и 900°C микротвердость составляет соответственно 499,8, 492 и 484,7 HV 0,1.

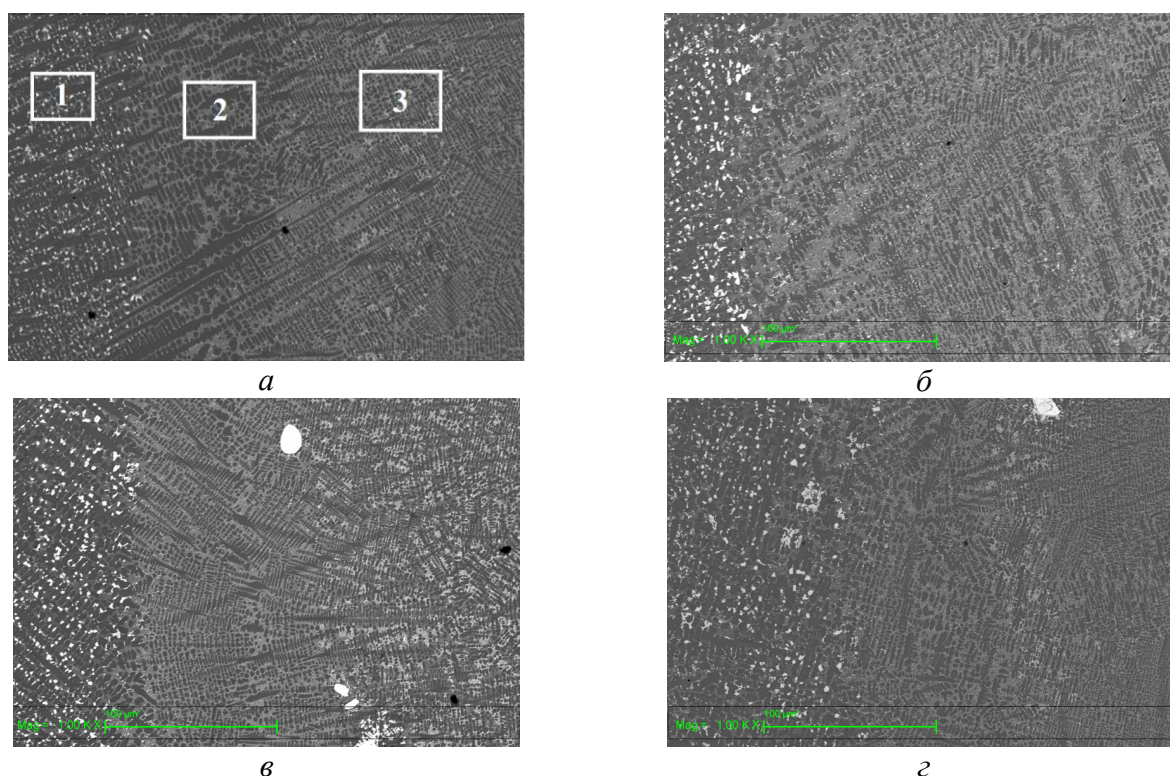
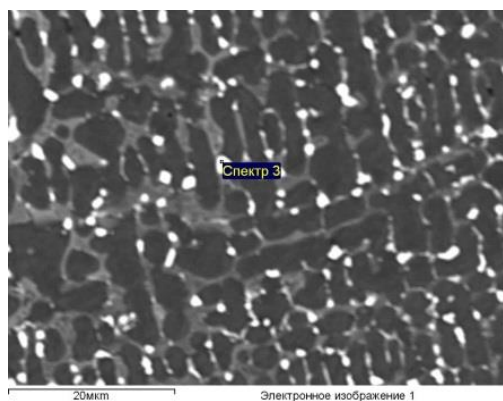


Рисунок 4. Изображение с электронного микроскопа а) без постобработки, б) 700°C, в) 800°C, г) 900°C

На рисунках 5-7 показаны места проведения и результаты химического анализа различных структур. На рисунке 5 показан элементный состав светлой частицы, которая представляет собой частицу карбида вольфрама. Стоит отметить, что ввиду особенности используемого электронного микроскопа, химический состав определяется из зоны размером

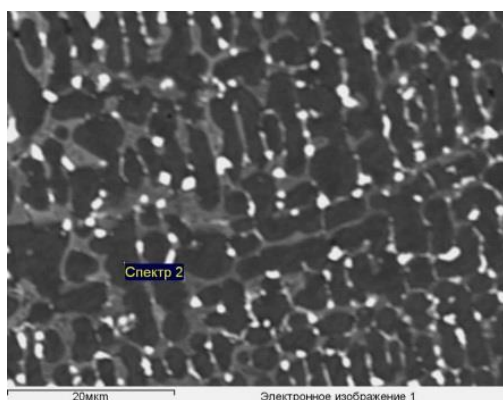
в несколько микрометров. Именно этим фактом можно объяснить большое количество различных элементов.



Элемент	Весовой %	Атомный %
C K	5.08	27.88
Ti K	1.11	1.53
Cr K	11.97	15.17
Mn K	0.56	0.67
Fe K	21.85	25.79
Ni K	10.00	11.23
W M	49.43	17.72
Итоги	100.00	

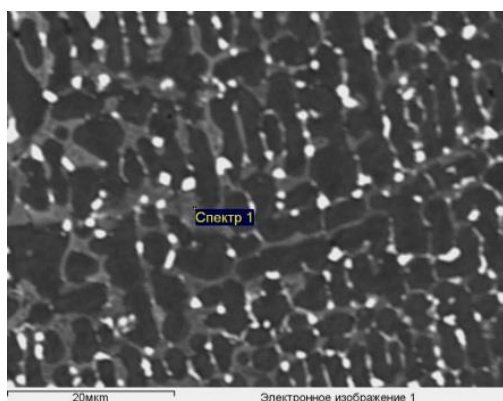
Рисунок 5. Изображение с электронного микроскопа и химический состав светлой частицы

Рисунок 6 показывает элементный состав темной структуры, т.е. твердого раствора внутри дендритного зерна. Видно преобладание железа Fe и никеля Ni относительно других элементов. В частности мало вольфрама. Рисунок 7 анализирует серую зону, т.е. границу дендритного зерна. В ней преобладает хром Cr и железо Fe. Стоит отметить, что в данной зоне увеличивается концентрация вольфрама W.



Элемент	Весовой %	Атомный %
C K	2.74	12.10
Al K	0.46	0.91
Si K	0.82	1.55
Cr K	10.34	10.54
Mn K	1.01	0.98
Fe K	48.36	45.92
Ni K	28.54	25.78
W M	7.73	2.23
Итоги	100.00	

Рисунок 6. Изображение с электронного микроскопа и химический состав темной структуры (твердый раствор внутри дендритного зерна)



Элемент	Весовой %	Атомный %
C K	6.67	27.46
Cr K	24.82	23.61
Mn K	1.02	0.92
Fe K	36.21	32.07
Ni K	13.13	11.06
W M	18.16	4.88
Итоги	100.00	

Рисунок 7. Изображение с электронного микроскопа и химический состав средней зоны (граница дендритного зерна)

Необходимо отметить, что размеры частиц керамики карбида вольфрама в наплавленном слое существенно меньше размера в исходном порошке. Значительная часть

вольфрама уходит в твердый раствор, особенно на границы дендритных зерен (Рис. 6,7). Этот эффект, растворения карбида в никелевом сплаве, ранее отмечался, в работе (Abioye T.E., 2013). Физика данного процесса, т.е. растворение керамики с высокой температурой плавления в расплаве с относительно низкой температурой не изучена (предполагается образование фаз, типа W_2C и Fe_3W_3C) и влияние этого процесса на механические характеристики не исследовано и будет являться предметом дальнейшего изучения.

Заключение

В результате проведенных исследования определены оптимальные условия: скорость движения луча, мощность и параметры фокусирующей системы ($W = 1500$ Вт, $V = 0.7$ м/мин, $F = -3$ мм), необходимые для формирования качественных аддитивных монолитных наплавочных слоев. Проведено предварительное изучение микроструктуры и химического состава формируемого наплавленного слоя.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда «Физические основы создания гетерогенных материалов с помощью аддитивных технологий» №16-19-10300.

Список литературы

1. Abioye T. E., Folkes J., Clare A. T., McCartney D. G., Concurrent Inconel 625 wire and WC powder laser cladding: process stability and microstructural characterization, Surface Engineering, Vol. 29, No. 9, P. 647- 653 (2013).
2. Davydova A., Domashenkov A., Sova A., et al. Selective laser melting of boron carbide particles coated by a cobalt-based metal layer, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 229, P.361–366 (2016).
3. Li G.J., Li J., Luo X., Effects of high temperature treatment on microstructure and mechanical properties of laser-clad NiCrBSi/WC coatings on titanium alloy substrate, Materials Characterization, Vol. 98, P. 83–92 (2014).
4. Голышев А.А., Маликов А.Г., Оришич А.М., Шулятьев В.Б., Высококачественная лазерная резка нержавеющей стали в атмосфере инертного газа с помощью волоконного иттербиевого и CO_2 -лазеров, Квантовая электроника, Т. 44, № 3, С. 233-238 (2014).
5. Фомин В.М., Голышев А.А., Косарев В.Ф. и др., Создание гетерогенных материалов на основе порошков B_4C и Ni методом холодного газодинамического напыления с последующим послойным лазерным воздействием, Прикладная механика и техническая физика, Т. 58, № 5, С. 218– 227 (2017).

ANALYSIS OF THE THERMAL PROCESSING INFLUENCE
ON THE MICRO-STRUCTURE OF A METAL-CERAMIC 3D PART
CREATED BY THE ADDITIVE TECHNOLOGY METHOD

**V.M. Fomin, A.A. Golyshev, A.G. Malikov, A. M. Orishich, A.A.
Filippov, N.S. Ryashin**

Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Institutskaya str., 4/1, 630090, Novosibirsk, Russia

E-mail: alexgol@itam.nsc.ru

Today, production of wear- and corrosion-resistant coatings is a topical task. Many branches of industry need the coatings with high physical and mechanical characteristics (high-strength cutting tools, elements of protection of parts contacting aggressive media, etc.). For this purpose, metal-matrix composite coatings are used; they are based on the mixture of powders of different metals with ceramics of different content and chemical composition.

In the paper, under study is the effect of the thermal processing on the microstructure of the 3D composition created by the additive technologies method. The radiation of the CO₂-laser (wavelength 10.6 μm) clad the powder mixture 40% WC-60% (Ni-Cr-B-Si) onto the stainless-steel substrate (12X18H10T) of 5 mm thickness. The thickness of the clad layer of the powder mixture remained constant in all experiments and reached 1.5 mm. The ZnSe lens with the focal distance of 304 mm focused the laser radiation inside the material, on its surface and above it. The focal waist F was on the top surface of the substrate ($F = -3$), and above ($F = +20$) and below it ($F = -20$). As the focal waist position was above and below the top substrate surface, the spot diameter on the surface was about 2 mm. The cladding was produced in the helium atmosphere, the gas was supplied through a nozzle, its flow rate was 5 l/min.

The multi-layer coating was made; it consists of the mixture of WC and Ni powders. The thickness of the grown composition is about 5 mm. Then the samples were set in the furnace for 2 hours at the temperatures of 700°C, 800°C, and 900°C. The thermal processing modes were chosen from. The microstructure was analyzed under the electronic scanning microscope Zeiss EVO MA 15. It is founded that the used modes of the post-processing weakly influence the varying metal-ceramic microstructure. The Vickers micro-hardness was measured. The result is that the sample without post-processing has 453.4 HV 0.1. At 700°C, 800°C, and 900°C, the micro-hardness is 499.8, 492, and 484.7 HV 0.1, respectively.

It should be noted that the sizes of the tungsten carbide (ceramic) particle are much smaller in the clad layer than in the initial powder. Quite a lot of tungsten leave for the solid dilution, especially for dendritic grain boundaries. This effect of carbide dilution in a nickel alloy was previously noted, however the physics of this process, i.e. the dilution of high melting temperature ceramics in the solution with the rather low melting point has not been studied yet (formation of phases like W₂C and Fe₃W₃C is suggested), thus the effect of this process on the mechanical characteristics is studied weakly.

The performed investigations enabled to find the optimal conditions, i.e. the beam movement rate, power and parameters of the focusing system ($W = 1500$ W, $V = 0.7$ m/min, $F = -3$ mm), which are necessary to form qualitative additive monolithic clad layers. The microstructure and chemical composition of the formed clad layer have been studied preliminary.

This work was supported by a grant of the Russian Scientific Foundation "The physical basis for the creation of heterogeneous materials using additive technologies" №16-19-10300.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ СВС НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Ti+C$

Ю.А. Чумаков

Институт физики прочности и материаловедения

Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: chya@ispms.tsc.ru

Введение

Один из возможных способов получения композитов на основе титана с включениями карбидов может быть основан на методах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (Мержаннов А.Г., 2007). Однако вследствие неравновесности самого процесса синтеза предсказать состав продукта синтеза не представляется возможным. Поэтому разработка и исследование адекватной математической модели процессы синтеза подобных композитов является весьма актуальной задачей.

В настоящем работе реализовано моделирование процесса синтеза композита в системах титан-углерод в процессе СВС в простейшем приближении, что процесс синтеза описывается суммарной реакцией первого порядка.

Математическая постановка

Один из способов инициирования реакции трудновоспламеняемых безгазовых системах является использование воспламенителя, приведенного в контакт с поджигаемой системой (Ермаков В.И, 1976). Зажигание реакционной смеси в этом случае осуществляется волной горения, идущей по воспламенителю к месту контакта материалов.

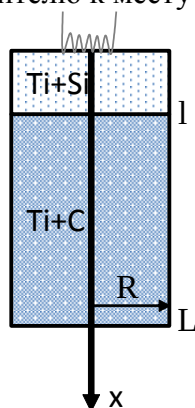
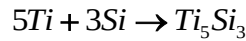
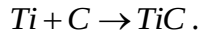


Рис.1. Иллюстрация к постановке задачи

Математическую модель процесса инициирования реакции в порошковой смеси металла (Ti) и графита (C) рассмотрим следующей постановке. Учтем стадию инициирования воспламенительного состава, возможный нестехиометрический состав поджигаемой смеси. Рассмотрим образец, который представляет собой цилиндр радиуса R (рис.1), состоящий из двух слоев порошковых насыпок. Полагаем что первый слой (воспламенитель) представляет собой стехиометрическую смесь порошков титана Ti и кремния Si , толщина насыпки равна l . Второй слой толщиной L (поджигаемая смесь) – смесь порошков титана Ti и графита C (сажи). Полагаем, что титан во второй смеси представлен в избытке, так что он полностью не расходуется в реакции. Доля титана Ti , который не расходуется в реакции, есть η_e . Будем считать, что в первом приближении химические превращения в системе описываются суммарными реакциями «реагент – продукт реакции» для первого слоя



и для второго слоя



В уравнении энергии учитываем теплопотери в окружающую среду за счет конвекции (если синтез осуществляется в атмосфере инертного газа) и за счет теплового излучения. Избыточный титан, также потребляющий тепло на нагрев, в рамках данной работы, играет роль инертного компонента аналогично (Шкадинский К.Г., 1975), что формально учитывается через теплоемкость (Князева А.Г., 2005). Таким образом, уравнения теплопроводности принимают вид

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) + Q_1 \phi_1(\eta_1, T_1) - \frac{2\alpha}{R} (T_1 - T_0) - \frac{2\epsilon \sigma_0}{R} (T_1^4 - T_0^4), \quad x \leq l, \quad (1)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) + Q_2 (1 - \eta_e) \phi_2(\eta_2, T_2) - \frac{2\alpha}{R} (T_2 - T_0) - \frac{2\epsilon \sigma_0}{R} (T_2^4 - T_0^4), \quad l < x < L, \quad (2)$$

где индекс «1» относится к воспламенителю, индекс «2» – к поджигаемой смеси, T – температура, η_k , $k=1,2$, – доля реагента; t – время; x – пространственная координата; λ_k, c_k, ρ_k – эффективные теплопроводность, теплоемкость и плотность составов; Q_k – тепловые эффекты суммарных реакций; α – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана; ϵ_0 – степень черноты.

В реакции с образованием тугоплавкого продукта скорость реакции замедляется вследствие затруднения подвода реагентов друг к другу. Торможение реакции растущим слоем твердофазного продукта конкурирует с ее тепловым ускорением (Мержаннов А.Г., 2007). Доли продуктов реакции η_k в слоях будем описывать уравнениями

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \phi_k(\eta_k, T_k) = k_{0k} (1 - \eta_k) \exp \left(- \frac{E_{ak}}{R_g T_k} \right) \exp(-m_k \eta_k), \quad (3)$$

где k_{0k} – предэкспоненты; E_{ak} – энергии активации реакций; R_g – универсальная газовая постоянная; m_k – параметры торможения. Такая форма кинетических функций соответствует сильному торможению.

Полагаем, что между слоями имеет место идеальный тепловой контакт:

$$x = l : \begin{cases} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \\ T_1 = T_2 \end{cases}$$

Инициирование реакции в воспламенителе осуществляется искрой

$$x = 0 : \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = q_0 \delta(t),$$

где q_0 – плотность мощности источника; $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака

На удалении от границы раздела слоев источники имеет место условие адиабатичности:

$$x = L : -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0.$$

В начальный момент времени имеем:

$$t = 0 : T_1 = T_2 = T_0, \eta_1 = \eta_2 = 0.$$

Плавнение компонента с самой низкой температурой плавления (Ti) учитываем через изменение эффективных теплоёмкости и плотности в окрестности температуры плавления следующим образом

$$(c\rho)_{Ti} = \begin{cases} (c\rho)_s, & T < T_{ph}, \\ (c\rho)_L, & T \geq T_{ph}, \end{cases} + Q_{ph}\rho_s\delta(T - T_{ph}),$$

где индексы s и L – параметры твердой и жидкой фазы соответственно, Q_{ph} - теплота фазового перехода, T_{ph} - температура фазового перехода.

Поскольку структура порошковой системы изменяется и в произвольный момент времени неизвестна, то в расчетах ограничимся расчетом эффективных свойств по правилу смеси, например

$$c_1\rho_1 = [c_{Ti}\rho_{Ti}\eta_{Ti} + c_{Si}\rho_{Si}(1 - \eta_{Ti})](1 - \eta_1) + c_{Ti_5Si_3}\rho_{Ti_5Si_3}\eta_1,$$

$$c_2\rho_2 = [c_{Ti}\rho_{Ti}\eta_{Ti} + c_C\rho_C(1 - \eta_{Ti})] \cdot (1 - \eta_2) + c_{TiC}\rho_{TiC}\eta_2.$$

Эффективный коэффициент теплопроводности смеси рассчитывали аналогично.

Метод решения

Задачу решали численно. Дифференциальные уравнения, входящие в систему (1),(2) аппроксимировали разностными по четырехточечной неявной схеме; получившуюся систему алгебраических уравнений решали методом прогонки. Уравнения кинетики (3) аппроксимировали явно-неявной схемой и использовали метод Эйлера. В расчетах находили поля температуры и концентрации в различные моменты времени.

При решении задачи использованы справочные данные (Бабичев А.П., 1991). Теплофизические свойства титана, графита, кремния, карбида и силицида титана представлены в таблице 1. Значения кинетических параметров суммарных реакций, с которыми проводились расчеты, представлены в таблице 2 (Yeh C.L.,2007, Capaldi M. J.,1997).

Таблица.1.Теплофизические свойства

	ρ_s/ρ_L , кг/м ³	λ , Вт/(м ² К)	c_s/c_L , Дж/(кг·К)	$T_{\text{плавления}}$, К
Ti	4540/4120	22	498/687	1941
C(графит)	2250	1.6	712	4620
Si	2330/2520	150	690/979	1687
TiC	4900	21.9	696	3533
Ti ₅ Si ₃	4320	26.8	140	2403

Таблица 2. Кинетические параметры реакции

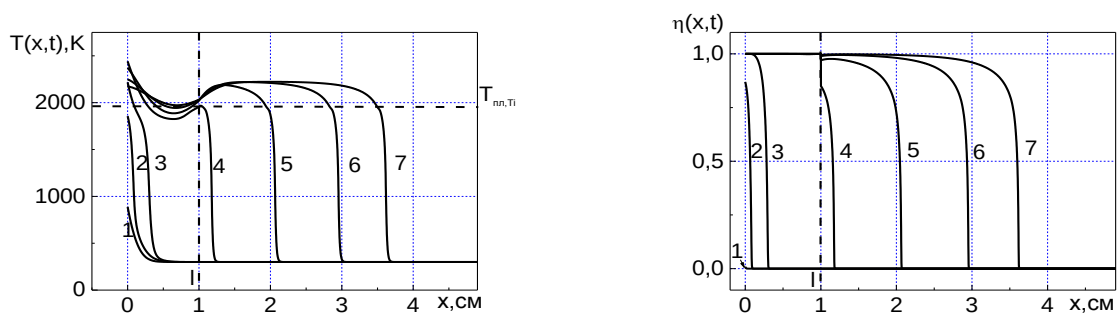
Реакция	$\Delta H_{\text{реак}}$, кДж/моль (МДж/кг)	E_a кДж/моль	k_0 , 1/с	Молярная масса, г/моль
$Ti + C \rightarrow Ti + TiC$	209 (3.5)	117	10^{12}	60
$5Ti + 3Si \rightarrow Ti_5Si_3$	579.3(1.8)	204.2	10^8	324

Принято: $l=1\text{см}$, $L=5\text{см}$, $R_1= R_2=2.5 \text{ см}$, $\alpha=10^3 \text{ Вт/(м}^2\text{К)}$, $\sigma=5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(К}^4\text{м}^2\text{)}$, $\eta_{Ti}:\eta_{Si}=5:3$. остальные параметры варьировались. Координату фронта реакции X_f , скорость фронта V_f и ширину зоны реакции X_{ch} определяли аналогично (Князева А.Г., 2017).

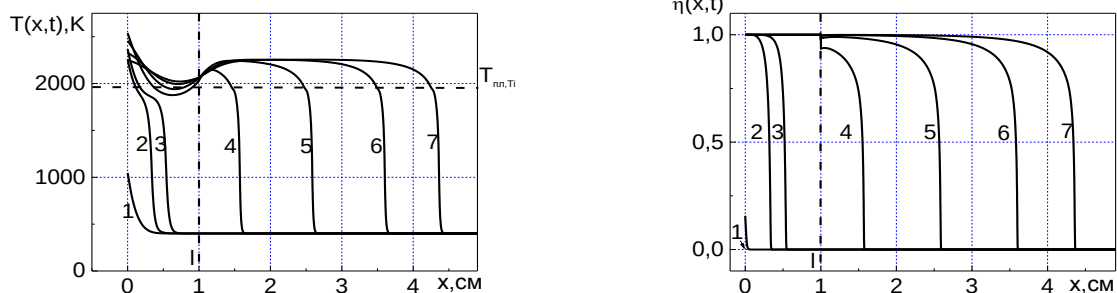
Результаты и анализ

Расчеты показали, что стационарная волна горения в воспламенителе не формируется рисунке 2. Если температура во фронте реакции превышает температуру плавления титана

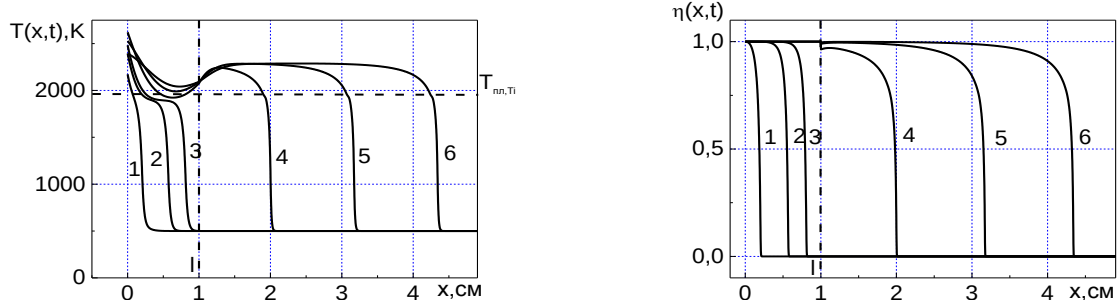
(1941K), на распределение температуры появляется небольшое плато (перегиб), соответствующее фазовому переходу (Рис. 2, кривые 4-7, справа).



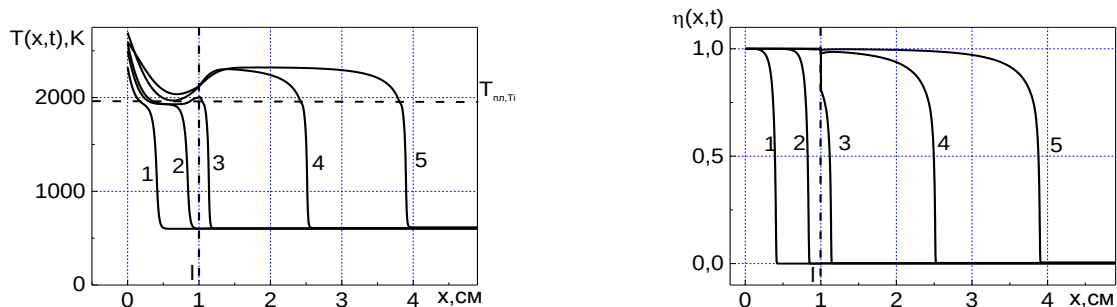
a



б



в



г

Рисунок 2. Распределения температуры слева и степени превращения продукты реакции в различные моменты времени $m_1=10$, $q_0=1.3 \text{ MBt/m}^2$, $\eta_e=10 \%$; $T_0=a) 300$ б) 400; в) 500; г) 600 K. в моменты времени 1. 0.1; 2. 0.16; 3. 0.2; 4. 0.5. 0.6; 6. 0.8 с; 7. 0.95 с.

Формирование стационарного режима в основном составе подтверждают рисунке 3 координата реакционного фронта линейно изменяется со временем, ширина зоны реакции с некоторого момента времени перестает изменяться. Увеличение начальной температуры реакционной смеси приводит к повышению скорости распространения фронта реакции (Рис.3,б) и расширению зоны химических превращений (Рис. 3,а). Если при $T_0=300-500$ К ширина зоны реакции с течением времени становится примерно постоянной, то при $T_0=600$ К такого не происходит и имеем зависимость x_{ch} от времени (Рис. 3,а, кривая 4).

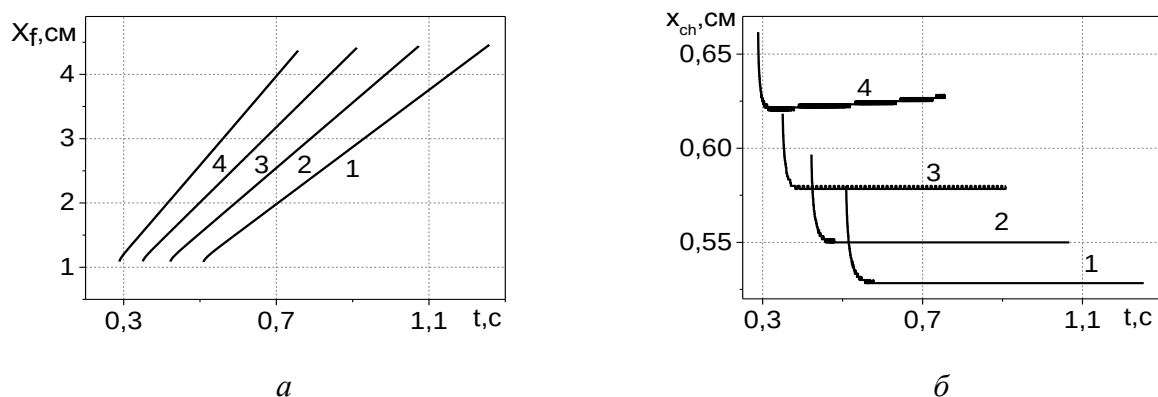


Рис.3. Координата фронта волны (а), ширина зоны реакции (б) в системе Ti+C при $m_1=10$, $m_2=10$, $q_0=1.3$ МВт/м², $T_0=1$) 300 2) 400; 3) 500; 4) 600 К.

Как показали расчеты (Рис. 4), при толщине насыпок воспламенителя $l=0.5$ см, $l=1.0$ см при прочих равных условиях всегда происходит инициирование реакционной волны, и ее распространение в реакционной смеси. При $l=1.0$ см скорость распространения волны на начальной стадии после инициирования (сплошные кривые Рис. 4) выше, чем при $l=0.5$ см. Также наблюдается уменьшение со временем скорости распространения волны реакционного фронта (Рис. 2,4), что соответствует экспериментальным данным (Мержанов А.Г., 1990). Падение величины скорости распространения волны тем значительнее, чем меньше первоначальный разогрев реагирующей смеси T_0 (Рис. 2).

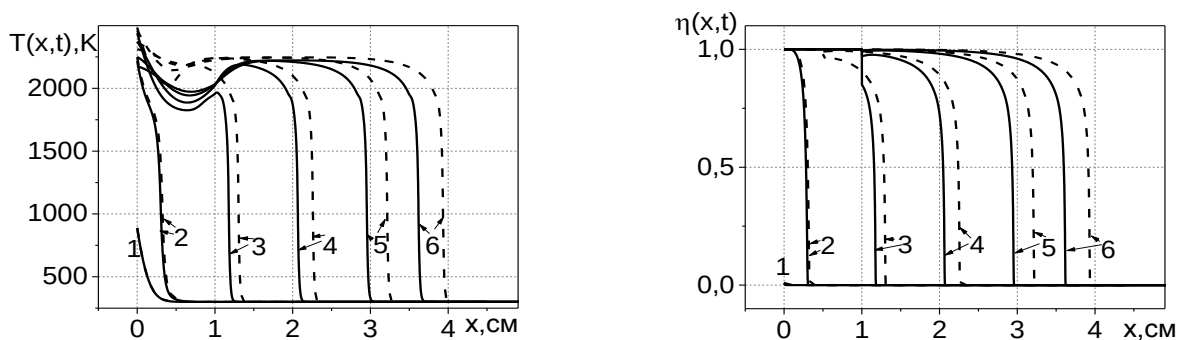


Рисунок 5. Распределения температуры слева и степени превращения продукты справа реакции в различные моменты времени $m_1=10$, $m_2=10$ $q_0=1.3$ МВт/м², $\eta_e=10$ %;
 Сплошные кривые $l=1.0$ см, пунктирные кривые $l=0.5$ см
 в моменты времени $t=1.$ 0.1; 2. 0.2; 3. 0.4; 4.0.6; 5. 0.8; 6.1.

Заключение

На основе классических представлений теории твердофазного горения с суммарной реакцией численно реализована модель синтеза композита в системе Ti-C с избытком титана, учитывающая нестехиометрический состав исходной смеси, торможение реакции слоем

продукта и зависимость свойств от состава. Показано, что интенсивность распространения скорости реакционного фронта реакции после инициирования зависит от начальной температуры реагирующей смеси и толщины слоя воспламенителя. Падение скорости волны реакции при движении по образцу тем ниже, чем выше первоначальная температура реакционной смеси. Также интенсивное падение скорости волны происходит, при малых значениях толщины воспламенителя, что при очень низких значениях l может привести к остановке распространения реакционной волны и затуханию реакции внутри образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-19-01425.

Список литературы

1. Capaldi M. J., Said A. Wood J. V. Reaction Synthesis of TiC and Fe-TiC composites// ISIJ International, 1997, V. 37. № 2, P. 188-193.
2. Yeh C.L., Chen, W.H. Hsu C.C. Formation of titanium silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ by self-propagating combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds, 2007, V. 432, P. 90–95.
3. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник /Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 С.
4. Ермаков В.И., Струнина А.Г., Барзыкин В.В. Экспериментальное исследование процесса зажигания безгазовых систем волной горения // ФГВ. 1976, Т.12, №2. С.211-217.
5. Князева А.Г., Чашина А.А., Режимы соединения материалов с использованием синтеза в твердой фазе // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, Т.13, № 2. С.343-350.
6. Князева А.Г., Чумаков Ю.А., Прибытков Г.А. Синтез композитов на основе титана в режиме горения//Химическая физика и мезоскопия, 2017, Т.19, № 4. С.
7. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М. Торус Пресс, 2007, 336 с.
8. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хуид Б.М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода// ФГВ. 1990, Т.26, №1. С.104-114.
9. Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. Стационарный фронт горения в смеси горючего с инертном // ФГВ, 1985, Т.21, № 2. С.52-57.

MODELING OF COMPOSITE SYNTESIS DURING SHS IN THE TI+C SYSTEM

A.Yu. Chumakov

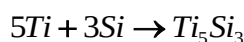
*Institute of Strength Physics and Materials Science
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

E-mail: chya@ispms.tsc.ru

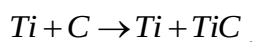
One of the methods of composite manufacturing based on titanium with inclusions of carbides borides and silicides is self-propagating high-temperature synthesis (SHS) or combustion synthesis. However, this process is nonequilibrium process and it is not possible to predict the composition of the synthesis product because of the presence of a wide range of homogeneity on the phase diagrams of some systems. Therefore, the aim of this work is to develop a model and theoretical study of the synthesis of the *Ti-TiC* composite in the combustion regime.

It is known that, an igniter is usually used for difficult flammable non-gas systems to initiate the reaction, which is brought into contact with the ignition system. Ignition of the reaction mixture in this case is carried out by a combustion wave going along the igniter to the place of contact of the materials.

A mathematical model of the process of initiation of the reaction in a powder mixture of a metal (*Ti*) and graphite (*C*) is considered. The sample is a cylinder of radius *r* consisting of two layers of powder fillings (figure). We assume that layer 1 (igniter) is a stoichiometric mixture of *Ti* and *Si* powders and the thickness of the layer is *l*. The second layer of thickness *L* (reaction mixture) is a mixture of *Ti* and carbon *C* (carbon black) powders. We assume that titanium in the second mixture is presented in excess, so that it is not completely consumed in the reaction. The fraction of titanium *Ti* that is not consumed in the reaction is η_e . We consider the chemical transformations in the system are described by the total reactions "reagent-reaction product" for the first layer



and second layer



As a result, we must obtain a composite of the form titanium-titanium carbide.

In the energy equation, we take into account the heat losses to the environment due to convection (if the synthesis is carried out in an inert gas atmosphere) and due to thermal radiation. Excess titanium consumes heat and it role an inert component. This is formally taken into account through the heat capacity. We consider the kinetic equation for conversation level corresponding to the reaction with strong retardation of layer reaction product. The melting of the component with the lowest melting point (*Ti*) was taken into account by changing the effective heat capacity and density in the vicinity of the melting temperature.

Since the structure of the powder system is changing and is unknown at any time, we use the rule of the mixture to calculate the effective composite properties. The effective coefficient of thermal conductivity of the mixture was calculated similarly.

As calculations showed, an increase in excess titanium η_e leads to a decrease in the temperature in the second reaction layer and a slowing of the propagation velocity of the reaction front, which qualitatively corresponds to the experiment. A stationary combustion wave in the igniter is not formed. The formation of a wave occurs almost instantaneously in the reaction mixture. The termination of the reaction after initiation is realized with the inhibition parameter of $m = 25$ and $\eta_e = 85\%$.

The work is supported by Russian Science Foundation (RSF), grant number 17-19-01425.

СОДЕРЖАНИЕ

Букрина Н.В., Князева А.Г., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой прессовки исходных элементов стехиометрического состава (<i>Mathematical model of high temperature synthesis of the intermetal composite in a steel cylindrical press form by induction source of heat</i>)	3
Буякова С.П., Мировой Ю.А., Бурлаченко А.Г., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структурно-фазовое состояние порошков $Zr(O,B)_n$ (<i>Influence of mechanical treatment on the structure-phase state of $Zr(O,B)_n$ powders</i>).....	10
Елисеев А.А., Колубаев Е.А., Воронцов А.В. Мультипучковая электронно-лучевая технология для высокопроизводительного аддитивного производства крупноразмерных металлических изделий (<i>Electron multibeam additive process for high production manufacturing large metallic components</i>).....	16
Зайцев А.В., Полянский Т.А., Гурин А.М., Гуляев И.П. Численное моделирование двухфазного потока для технологий лазерно-порошковой наплавки (<i>Numerical modeling of two phase flow for direct metal deposition</i>).....	22
Князева А.Г. Моделирование синтеза и обработки материалов в комбинированных технологиях (<i>Modeling of materials synthesys and treatment in hybrid technologies</i>).....	29
Крайнов А.Ю., Миньков Л.Л., Картавых А.А. Численное моделирование воздушного охлаждения емкостей для десублимации фтористого водорода (<i>Numerical modeling of air cooling of containers for desublimation of fluorine hydrogen</i>)	37
Коростелева Е.Н., Барановский А.В., Коржова В.В., Данковцев Г.О. Структурообразование при спекании синтезированных порошковых материалов на основе титана (<i>Structure formation during sintering of the synthesized powder materials based on titanium</i>).....	45
Креницын М.Г., Прибытков Г.А. Структура и свойства металло-керамических композиционных изделий, полученных аддитивными методами (<i>Structure and properties of metal-ceramic composite products obtained by additive methods</i>)	54
Привалов А.Н. Программный модуль интеграции программы для оценки эффективных характеристик материалов, получаемых при использовании аддитивных технологий, с использованием многомасштабного физического моделирования с отечественным пакетом прочностного инженерного анализа (<i>Program module of program integration for evaluation of efficient characteristics of materials obtained at the use of additive technologies using multi-scale physical modeling with a domestic package of durable engineering analysis</i>).....	61
Привалов А.Н., Гвоздев А.Е. Моделирование особых состояний труднодеформируемых гетерофазных металлических систем (<i>Modeling of special conditions of difficultly deformable hetero-phase metal systems</i>)	67
Сапрыкин А.А., Шаркеев Ю.П., Ибрагимов Е.А. Влияние технологических параметров СЛП на пористость изделий из сплава Ti-Nb (<i>Influence of technological parameters of SLM on the porosity of alloy Ti-Nb</i>).....	71
Сорокина Е.А., Копаница Н.О. Регулирование реологических свойства смеси для 3D- печати с помощью добавки AGOCEL S-2000 (<i>Reological properties regulation of mixture for 3D-printing by using of AGOCEL S-2000 additive</i>)	76

Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф., Москвин П.В., Петрикова Е.А., Крысина О.В., Коваль Н.Н. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности металлических образцов, изготовленных методом аддитивного производства (<i>Electron-ion-plasma surface modification of metallic samples fabrication by additive manufacturing</i>)	82
Филиппов А.А., Фомин В.М., Косарев В.Ф., Ряшин Н.С., Оришич А.М., Маликов А.Г., Голышев А.А. Микроструктура гетерогенных материалов на основе никеля и карбида бора, полученных холодным газодинамическим напылением и последующим лазерным спеканием (<i>The microstructure of heterogeneous materials based on Ni and B₄C powders using a cold spray and stratified selective laser melting technologies</i>).....	90
Фомин В.М., Голышев А.А., Маликов А.Г., Оришич А.М., Филиппов А.А., Ряшин Н.С. Исследование влияния термообработки на микроструктуру металлокерамической 3D детали, созданную методом аддитивных технологий (<i>Analysis of the thermal processing influence on the micro-structure of a metal-ceramic 3D part created by the additive technology method</i>).....	98
Чумаков Ю.А. Моделирование синтеза композиционного материал в процессе СВС на основе системы Ti+C (<i>Modeling of composite syntesis during SHS in the Ti+C System</i>)	104

Научное издание

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Материалы
III Всероссийского научного семинара
с международным участием

Издано в авторской редакции

Научный редактор
доктор физико-математических наук, профессор
А.Г. Князева

Компьютерная верстка *М.А. Анисимова, М.В. Чепак-Гизбрехт*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ