Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ

Материалы научно-практической конференции с международным участием

2–7 декабря 2013 года

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ, МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА

ЧАСТЬ 2

Санкт-Петербург • 2014

УДК 621.762:621.771:621.74:669.017
ББК 30.3
Н 42

Неделя науки СПбГПУ : материалы научно-практической конференции с международным участием. **Институт металлургии, машиностроения и транспорта СПбГПУ. Ч. 2.** – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 115 с.

В сборнике публикуются материалы докладов студентов, аспирантов, молодых ученых и сотрудников Политехнического университета, вузов Санкт-Петербурга и России, представленные на научно-практическую конференцию, проводимую в рамках ежегодной Недели науки Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Доклады отражают современный уровень научно-исследовательской работы участников конференции в области технологий получения и обработки новых материалов.

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

Редакционная коллегия Института металлургии, машиностроения и транспорта СПбГПУ:

А.А. Попович (директор института), Е.В. Новиков (отв. ред.), В.Д. Андреева, П.В. Ковалев, В.М. Голод, С.И. Выступов, Р.В. Старых, М.В. Барышникова, Т.С. Кольцова, С.В. Ганин, С.А. Котов, С.А. Ермаков

Конференция проведена при финансовой поддержке Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

ISBN 978-5-7422-4347-2 (ч. 2)
ISBN 978-5-7422-4324-3

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2014

ОТДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ МАТЕРИАЛОВ

СЕКЦИЯ «СТАЛИ И СПЛАВЫ»

УДК 669.15-194.56

А.В. Шахматов, Э.Ю. Колпишон, А.А. Казаков,
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТАВА НЕМАГНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ УТЯЖЕЛЕННЫХ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ

В настоящее время большинство нефтяных скважин имеют наклонное или горизонтальное направление, вертикальные скважины бурят в виде исключения. Для обеспечения бурения скважин по проектной траектории с минимальными потерями времени необходимо использовать приборы измерения навигационных параметров. На современном этапе и в ближайшем будущем в качестве датчиков будут применяться комплексы трехосевых акселерометров и магнитометров. Учитывая необходимость расположения блока датчиков в непосредственной близости от породоразрушающего инструмента, требуется обеспечить диамагнитные свойства трубы. Таким образом, к немагнитным утяжеленным бурильным трубам (НУБТ) предъявляется комплекс свойств, включающий немагнитность, коррозионную стойкость, высокую прочность и вязкость.

Требуемое сочетание свойств НУБТ может быть достигнуто при использовании для их изготовления аустенитных сталей, легированных азотом и такими элементами как никель, молибден и др. [1 – 2].

Процесс создания новых сталей для НУБТ и рост предъявляемых к ней требований подробно описан в статье [3].

Азот является сильным стабилизатором аустенита, участвует в различных механизмах упрочнения, повышая механические свойства, улучшает стойкость против различных видов коррозии. Легирование сталей азотом позволяет значительно расширить диапазон свойств нержавеющих сталей и высоколегированных хромовых сплавов [4 – 6].

Для достижения необходимых механических свойств, твердорастворного упрочнения азотом недостаточно, поэтому прибегают к таким способам повышение прочности, как дисперсионное твердение и холодная пластическая деформация [7]. Такие элементы как ванадий, ниобий, образуя нитриды и карбиды, способны эффективно участвовать в дисперсионном твердении в процессе старения и регулировать размер зерна, соответственно. При этом важной характеристикой является распределение азота между твердым раствором и второй фазой, так как обеднение основной матрицы азотом может отрицательно сказаться на коррозионных и магнитных свойствах. В процессе холодной пластической деформацией важной является степень упрочнения, при сохранении необходимой пластичности и вязкости аустенитной структуры.

Интересным является вопрос влияния меди в данном типе стали, которая являясь аустенитообразующим элементом, может положительно влиять на коррозионные свойства, а также участвовать в процессе дисперсионного твердения, образуя самостоятельную фазу [8].

Цель настоящей работы – разработка методики прогнозирования состава немагнитной азотсодержащей нержавеющей стали с использованием термодинамических расчетов, и проведения экспериментальных плавок.

С использованием пакета для термодинамического моделирования GTT FactSage были построены и проанализированы политермические и изотермические разрезы диаграмм фазового равновесия. Выполнены расчетные исследования оптимальных составов, обеспечивающих затвердевание по схеме Жидкость → Аустенит с дальнейшим получением стабильной аустенитной структуры. Получены зависимости, описывающие термовременную природу образования фаз в случае неравновесной кристаллизации с использованием уравнения Гулливера-Шейла.

При разработке аустенитной высокоазотистой стали, важно проработать поле составов, анализ которого указывал бы на правильные тенденции. Технология фракционной разливки маленьких слитков массой до 0,7 кг позволяет в рамках одной плавки получать несколько композиций различного состава, и таким образом строить зависимости требуемых свойств (прочность, коррозионная стойкость, структурное состояние) от содержания элемента, при прочих равных условиях.

В индукционной печи с тиглем ёмкостью 10 кг был выполнен ряд плавок с использованием различных азотсодержащих материалов и сочетаний легирующих элементов, влияющих на растворимость азота. В условиях открытой индукционной плавки удалось получить беспористые слитки с равновесным содержанием азота, превышающим 0,8 % (до 1,6 %). При этом степень усвоения азота составляла 0,8 – 0,9, что зависит от азотсодержащего материала и технологии его получения, химического состава жидкого расплава, окисленности жидкой стали и температуры ведения плавки.

Таким образом, в результате эксперимента было получено 53 состава с содержанием [Mn] от 18 до 27 %, [Cr] от 19 до 26 %, [Ni] от 1,50 до 3,73 %, [Mo] от 0,33 до 1,23 %, [Cu] от 0,10 до 2,25 %, [Nb] от 0,05 до 0,40 %, [V] от 0,05 до 1,30 % и [N] от 0,79 до 1,60 %. Твердость литого металла после различных режимов термообработки изменяется от 236 до 394 HV.

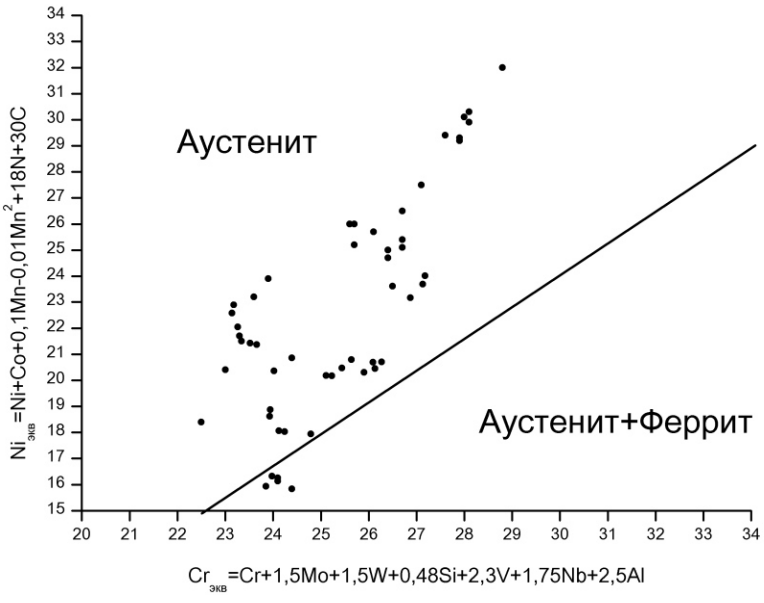


Рис. 1. Точки Cr- и Ni-эквивалентов экспериментальных составов на модифицированной диаграмме Шеффлера-Шпайделя (Schaeffler-Speidel)

Анализ результатов исследования большого количества экспериментальных составов (Рис. 1) позволяет находить перспективные композиции, которые будут отвечать необходимым требованиям к эксплуатационным свойствам и при этом обладать конкурентной ценой производства при экономном легировании и способе обработки. После выбора перспективных составов планируется следующий этап поиска и прогнозирования, связанного с увеличением масштаба исследования: выплавка слитков большей массы, изучение влияния различных режимов пластической деформации и термической обработки, проведение дополнительных механических и коррозионных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА:
1. A. Mnatsakanov, O. Rogachov, Y. Tsvetkov, Promises for Application of Nitrogen Steels in Drilling Equipment // Materials of International Conference on High Nitrogen Steels 1990, Aachen, Germany, October 10 – 12 1990, P. 463 – 466.
2. О.С. Мурадян, И.А. Галикеев, Опыт выплавки высокоазотистых немагнитных коррозионностойких сталей // Черные металлы, 2013, № 4, с. 10 – 13
3. G. Saller, H. Aigner, High Nitrogen Alloyed Steels for Nonmagnetic Drill Collars. Standard Steel Grades and Latest Developments // Materials and Manufacturing Processes, 2004, vol. 19, No. 1, P. 41 – 49
4. Колпишон Э.Ю., Высокоазотистые стали: Обзор. Ч. 1 // Электрометаллургия, 2006, № 12, с. 34 – 43
5. Колпишон Э.Ю., Высокоазотистые стали: Обзор. Ч. 2 // Электрометаллургия, 2007, № 1, С. 34 – 43.
6. A.A. Kazakov, Prognosis and Control of Phase Formation in Nitrogen Steels // Materials of International Conference on High Nitrogen Steels 1990, Aachen, Germany, October 10 – 12 1990, P. 104 – 108.
7. Банных О.А., Блинов В.М., Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали. М.: Наука, 1980, с. 192.
8. Л.М. Капуткина, В.Г. Прокошкина , А.Г. Свяжин, Структура и свойства нержавеющей стали, легированной азотом и медью // Металловедение и термическая обработка металлов, 2009, № 6, с. 23 – 18.

УДК 669.14.018-462:669.14.017:620.18

Д.А. Любочко
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

МЕТОДИКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ПРИРОДЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ, ИЗУЧЕННЫХ В СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА ЧАСТИЦ

Повышение требований к металлургическому качеству готовой продукции является постоянным стимулом совершенствования инструментов и методов оценки в стали неметаллических включений (НВ) [1]. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) стала применяться для решения этой задачи в металлургии и машиностроении практически с момента появления в середине прошлого века. Одна из последних новаций в этой области, автоматический анализ частиц с использованием рентгеновского микроанализа (РМА), предполагает исследование большого количества частиц и дает возможность получать информацию об элементном составе каждого обнаруженного включения. Соответствующая обработка полученных при помощи автоматического анализа данных в совокупности с термодинамическим моделированием помогает классифицировать обнаруженные включения, а также интерпретировать их термовременную природу.

Цель настоящей работы – разработка методики интерпретации термовременной природы неметаллических включений, обнаруженных в образцах, отобранных от поковок и листов высокопрочной низколегированной стали, модифицированной силикокальцием, по результатам автоматического анализа частиц.

Изготовление шлифов проводили на оборудовании для подготовки образцов фирмы Buehler Ltd. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) неметаллических включений проводили на электронном микроскопе Zeiss Supra 55VP, с приставкой Inca, а также на электронном микроскопе с автоматическим анализом частиц ASPEX AFA-MQ.

Автоматический анализ частиц предоставляет важную информацию о химическом составе, морфологии, характере распределения НВ в образцах. По сравнению с МРСА отдельных включений, автоматический анализ частиц позволяет исследовать массивы данных до 1000 и более включений в пределах одного образца.

При проведении физико-химических расчетов использовали пакет для термодинамического моделирования GTT FactSage, позволяющий рассчитывать равновесные параметры многокомпонентных систем и строить соответствующие диаграммы состояния при различных условиях.

Автоматический анализ частиц может обеспечить металлургов-технологов важной информацией о химическом составе, морфологии, характере распределения НВ от образцов, отобранных на всех стадиях сквозной технологии производства стали, однако для этого требуется классификация включений и графическое представление полученных результатов.

В настоящей работе базы данных, полученные при помощи автоматического анализа образцов от поковок и листов высокопрочной стали, обработаны с разделением включений на группы, соответствующие различным системам. Выделены наиболее характерные системы включений: Al-Mg-Ca-O, которая может быть представлена в виде Al_2O_3-MgO-CaO, Ca-Al-S-O (CaO-Al_2O_3-CaS) и Ca-Al-Mg-S-O (CaO-Al_2O_3-MgO-CaS).

После пересчета состава включений на соответствующие оксиды и сульфиды, все точки были нанесены на тройную диаграмму в координатах Al_2O_3-MgO-CaO, совмещенную с соответствующим изотермическим разрезом фазовой диаграммы, построенной в одном из модулей пакета FactSage для средней температуры модифицирования расплава кальцием.

На основании полученных диаграмм можно сделать вывод, что большинство включений находится в области существования жидкого оксидного расплава, их состав изменяется от практически чистой магнезиальной шпинели $MgO{\cdot}Al_2O_3$ до алюминатов кальция различного состава. При введении в расплав порошкообразного кальция при помощи трайб-аппарата, в окрестности растворения проволоки происходит пересыщение металла кальцием и образуется большое количество оксидов, богатых кальцием [2]. Формируются полностью жидкие шлаковые соединения, которые легко удаляются из расплава. В связи с диффузионными ограничениями содержание кальция в основном объеме металла отличается от его содержания в месте введения проволоки.

По мере распределения кальция по объему металла его концентрация в расплаве снижается, поэтому возможно образование соединений с очень низким содержанием кальция, а также образование включений системы Al_2O_3-MgO. Согласно [3], магний может восстанавливаться из футеровки и технологического шлака в металл при вакуумировании стали и ее раскислении алюминием и кальцием до десятитысячных и тысячных долей процента, образуя при этом магнезиальные шпинели. При таких концентрациях в процессе внепечной обработки и разливки стали магний участвует в образовании неметаллических включений. Магнийсодержащие включения и отложения встречаются даже в том случае, если сталь специально не раскислялась и не модифицировалась лигатурами, содержащими магний. Следует отметить, что практически во всех обнаруженных включениях встречается сера, причем по мере увеличения содержания магния во включениях, доля сульфидов увеличивается.

Термодинамическое моделирование процессов образования неметаллических включений

Термодинамическое моделирование позволяет определить состав, количество и последовательность выделения различных фаз из затвердевающего жидкого расплава [4]. В настоящей работе подбирались такие составы металла, при которых образуются наиболее распространенные в данном металле группы включений, обнаруженные при помощи

автоматического анализа. По этим данным были построены графики зависимостей массы неметаллических включений от температуры расплава.

В том случае, когда по результатам моделирования формировались жидкие оксидные включения, проводилось уточнение процессов кристаллизации шлака соответствующего состава. С использованием концентрационных карт, составленных для характерных включений при проведении МРСА и термодинамического моделирования, раскрыта термовременная природа неметаллических включений. Выявлено два характерных типа включений.

1) Включения первого типа представляют собой частицы округлой формы размером до 15 мкм, выстраивающиеся в строчки при деформации, а также более крупные включения, которые могут достигать 30 мкм, имеющие неправильную форму. Механизм образования таких включений состоит в следующем. Вначале в расплаве формируются частицы магнезиальной шпинели, происхождение которой может иметь как эндогенную, так и экзогенную природу. Эндогенная природа этих включений связана с процессами восстановления оксида магния из футеровки алюминием [5], экзогенная – с отрывом частиц от магнезитовых огнеупоров, контактирующих с жидкой сталью. На поверхности образовавшегося включения выделяется жидкая составляющая, из которой при охлаждении и кристаллизации образуются $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot MgO \cdot 2Al_2O_3$ и др.

Согласно результатам термодинамического моделирования кристаллизация жидких шлаковых включений начинается при температуре 1600 °С. Установлено, что в расплаве присутствует как жидкая фаза (жидкие включения), так и твердые оксиды. Затвердевание начинается с выделения магнезиальной шпинели, при температуре 1405 °С начинают образовываться силикаты кальция, а затем и остальные фазы.

2) Включения второго типа отличаются от включений первого типа более высоким содержанием кальция, которое в некоторых случаях достигает 45 %. Природа образования включений такого типа состоит в том, что в расплаве по эндогенному механизму образуется жидкая оксидная капля, при дальнейшем затвердевании которой формируется характерная дендритная структура включения.

Кристаллизация включений второго типа начинается с выделения оксида магния, частицы образуются в условиях свободного роста из жидкости, поэтому имеют правильную форму. При более низких температурах выделяются силикаты кальция и включения $CaO \cdot 3MgO \cdot 2Al_2O_3$.

Таким образом, данные о составе и количестве неметаллических включений, обнаруженных в стали, согласованные с результатами термодинамических расчетов показали, что образование магнийсодержащих многофазных оксидных включений в данной стали происходит, как правило, по двум механизмам. Одни включения образуются на твердых подложках магнезиальной шпинели, на которой на более поздних этапах раскисления выделяются и кристаллизуются жидкие фазы. Другие же включения представляют собой продукт затвердевания эндогенных шлаковых включений сферической формы.

На примере высокопрочной низколегированной стали показаны новые возможности автоматизированного метода анализа частиц на базе электронного микроскопа для оценки и анализа загрязненности стали неметаллическими включениями. Новизна подхода состоит в том, что полученные базы по составу включений наряду с большим количеством анализируемых частиц в сочетании с методами термодинамического моделирования позволяют воссоздать термовременную природу включений с учетом всего многообразия теплофизических, гидродинамических и физико-химических процессов, протекающих в жидкой и затвердевающей стали.

Полученные данные по количеству и составу включений способствуют правильному описанию химических процессов по ходу технологического передела и могут быть использованы для совершенствования технологии

ЛИТЕРАТУРА:

1. Казаков А.А., Чигинцев Л.С., Рябошук С.В. Автоматический анализ частиц для оценки неметаллических включений в стали – труды международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии». – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2013. – 774 с.
2. Жучков В.И., Шешуков О.Ю., Лозовая Е.Ю., Маршук Л.А. Современные методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали – Сб. докладов Литейного консилиума № 1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей». – Челябинск: Челябинский дом печати, 2006 – с. 52
3. Михайлов Г.Г., Фазовые превращения в жидкой магнийсодержащей стали. – М.: Металлургия, 2005.
4. C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton and S. Petersen, FactSage Thermochemical Software and Databases.
5. Казаков А.А., Ковалёв В.П., Малахов Н.В., Милейковский А.Б. Природа неметаллических включений в судостроительных марках сталей. Сб.докладов Литейного консилиума № 2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов» Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007 – с. 132.

УДК 669.1.017:620.183.24:620.186.8

П.В. Семенова
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)
А.А. Зисман, Е.И. Хлусова (ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ВЫЯВЛЕНИЯ БЫВШИХ ЗЕРЕН АУСТЕНИТА В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ БЕЙНИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЯХ

Размер зерен аустенита, формируемых в процессе термомеханической обработки к началу полиморфного превращения, является важным параметром, влияющим на финальную структуру и свойства сталей. Однако, выявление бывших зерен аустенита (БЗА) на фоне микроструктуры альфа-фазы остается серьезной проблемой, пока не имеющей универсального решения [1 – 2].

Общепринятым методом выявления бывшего аустенитного зерна на сегодняшний день является метод химического травления, причем в качестве реактива для травления, обычно применяют раствор пикриновой кислоты с добавлением поверхностно-активных веществ [3 – 4]. Серьезным недостатком пикриновой кислоты является токсичность, поскольку при температурах 80 – 90 °С, наиболее эффективных для выявления БЗА происходит испарение реактива. Существуют и альтернативные, менее универсальные реактивы для выявления БЗА, которые не столь токсичны и работают при комнатной температуре. Среди них весьма эффективен реактив Маршалла [5], который использовался в данной работе.

Существуют случаи, когда БЗА в сталях бейнито-мартенситного класса выявляются одновременно с превращенной структурой при стандартном химическом травлении «на структуру» 4 % раствором азотной кислоты в спирте (реактив «Ниталь»).

Независимо от выбора реактива, принципиальным недостатком химического травления является то, что этот метод не является прямым, так как он выявляет не сами границы БЗА, которые при комнатной температуре уже отсутствуют, а связанные с бывшими границами

неоднородности распределения углерода и легирующих элементов. Однако, за время охлаждения аустенита и последующего полиморфного превращения, возможно некоторое перераспределение упомянутых выше элементов, поэтому, как правило, остается не вполне ясно, насколько выявляемые «следы» границ отвечают действительным БЗА.

Прямым методом для выявления БЗА является метод термического травления в вакууме [1, 6]. Данный метод основан на образовании так называемых «канавок» по границам зерен в результате избирательного испарения по границам зерен аустенита, которые сохраняются при последующем охлаждении независимо от особенностей превращенной структуры. Ограничением данного метода является то, что при повторном нагреве наклепанной стали возможна рекристаллизация зерен аустенита, искажающая его «бывшую» структуру, а также чрезмерным ростом этих зерен.

В данной работе указанные выше методы применялись для выявления БЗА в бейнито-мартенситных сталях. Полученные результаты позволяют прийти к следующим выводам:

1) С помощью термического травления в вакууме успешно выявляются рекристаллизованные БЗА, но для выявления деформированных зерен необходимо химическое травление.

2) При химическом травлении раствором пикриновой кислоты зерна БЗА успешно выявляются в кипящем растворе с добавлением поверхностно-активных веществ.

3) При травлении реактивом Маршалла БЗА успешно выявляются при модифицировании реактива плавиковой кислотой, что часто позволяет обойтись без применения токсичного реактива (2).

4) Химическое травление реактивом «Ниталь» малоэффективно, так как при травлении выявляется превращенная структура, на фоне которой границы БЗА недостаточно различимы для их анализа методами автоматической количественной металлографии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. K. Mukherjee, S.S. Hazra, M. Militzer. Grain Refinement in Dual-Phase Steels // Metallurgical and Materials Transactions A – 2009. – V 40, N 9. – P. 2145 – 2159.
2. Сошина Т.В., Зисман А.А. «Выявление бывших зерен аустенита методом термического травления в вакууме при имитации ТМО низкоуглеродистых сталей», Металлург 2013, № 2, с. 63 – 70.
3. «Практическое руководство по металлографии судостроительных материалов» под ред. Чл. Корр. АН СССР И.В. Горынина, Л. «Судостроение», 1982.
4. Беккерт М., Клемм Х, «Способы металлографического травления», М. «Металлургия» 1988.
5. A.O. Benscoter and M.J. Perricone, «Marshall's Reagent: Origins, Modifications, and New Applications», Microsc. Microanal. 11(Suppl 2), 2005, p. 76 – 77.
6. C. Garcı´a de Andre´s, F.G. Caballero, C. Capdevila, D. San Martı´n, «Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages», Materials Characterization 46 (2001) 389 – 398.

СЕКЦИЯ «МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА»

УДК 621.74.01

Л.Ю. Добош, В.М. Голод
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕМПА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ С ФОРМИРОВАНИЕМ ИХ ДЕНДРИТНОЙ СТРУКТУРЫ

Темп выделения твердой фазы $\mu = dm/dt$ относится к важным характеристикам процесса кристаллизации, поскольку является мерой, отражающей интенсивность формирования твердой фазы m с понижением температуры t [1]. Темп выделения твердой фазы вблизи температуры ликвидуса сплава $\mu_Л$ оказывает влияние на комплекс литейных процессов (тепловых, кристаллизационных, усадочных), которые протекают в отливке в температурном интервале кристаллизации Δt_{LS} [2] и в значительной степени определяет характер возникающих литейных дефектов и механические свойства изделия. Однако, несмотря на высокую значимость данной характеристики, в опубликованных работах практически не встречается оценка влияния темпа выделения твердой фазы на формирующуюся структуру. Целью выполненной работы являлось исследование взаимосвязи между параметрами формирующейся микроструктуры (начальными междуосными промежутками λ_0) и темпом кристаллизации $\mu_Л$ бинарных доэвтектических алюминиевых сплавов (Al-Cu, Al-Si и Al-Mg).

Изменение величины $\mu(t)$ рассчитывается на основе дифференциального соотношения, в котором учитываются параметры диаграммы состояния (k, p), свойства сплава (D^S) и условия кристаллизации (m, C^L, τ_{LS}) сплава, содержащего n легирующих компонентов [2]:

$$\mu = \frac{dm}{dt} = \sum_n \frac{1}{\dfrac{p_i C_i^L (1-k_i)}{1-m(1-\sigma_i k_i)}}; \quad \sigma = \frac{2\alpha}{1+2\alpha}; \quad \alpha = \frac{8D^S \tau_{LS}}{\lambda^2}, \qquad (1)$$

где D^S – коэффициент диффузии в твердой фазе; σ – кинетический параметр, показывающий полноту протекания диффузионных процессов в твердой фазе; $\sigma = 1$ и $\sigma = 0$ при равновесных ($D^S = \infty$) и предельно неравновесных ($D^S = 0$) условиях кристаллизации соответственно; λ – расстояние между ветвями (вторичными осями) дендритов; τ_{LS} – локальная продолжительность затвердевания; C_i^L – содержание i-го компонента в жидкой фазе; k_i, p_i – коэффициент распределения и тангенс угла наклона линии ликвидуса i-го компонента.

Вблизи температуры ликвидуса, при малом количестве выделившейся твердой фазы ($m \approx 0$), темп кристаллизации двойных сплавов $\mu_Л$ зависит лишь от исходного состава сплава C_0 и геометрии диаграммы состояния:

$$\mu_Л = \frac{1}{pC_0(1-k)} \qquad (2)$$

Комплексный параметр $pC_0(1–k)$, являющийся обратной величиной $\mu_Л$, позволяет оценить совокупное влияние параметров диаграммы состояния на процесс кристаллизации и, наряду со скоростью роста ϑ и радиусом вершины дендрита R, учесть влияние $\mu_Л$ на морфологию дендритов, формирующихся в процессе кристаллизации из переохлажденного расплава в условиях свободного роста первичных стволов [3]:

$$\frac{\vartheta R^2}{\Gamma}\sum\frac{p_i(1-k_i)C_i^0}{D_i^L}=\sqrt{2\xi}\left(\frac{\phi^2-1}{2\xi}+\left(\frac{2\pi}{\xi}\right)^2\right). \qquad (3)$$

Здесь Γ – коэффициент Гиббса-Томсона; D^L – коэффициент диффузии в расплаве; ϕ – волновое число; $\zeta = \lambda_0/R$.

При варьировании исходного состава исследуемых двойных сплавов (в пределах $C_0/C_Э = 0{,}01 \div 1$; $C_Э$ – эвтектическая концентрация) с учетом соответствующих значений параметров диаграмм состояния (k, p), полученных с помощью термодинамического моделирования в программе POLYTHERM [3], установлено, что среди исследованных доэвтектических сплавов наименьший темп кристаллизации на ликвидусе $\mu_Л$ (2) наблюдается в системе Al-Mg в силу достаточно активного перераспределения компонентов между жидкой и твердой фазами ($k_{Mg} \sim 0{,}35$). При кристаллизации сплавов Al-Cu и Al-Si низкие значения коэффициентов распределения меди и кремния в твердом растворе ($k_{Cu} \approx k_{Si} \approx 0{,}13$) приводят к более интенсивному накоплению примеси в жидкой фазе, в результате чего в сплавах данных систем наблюдаются более высокие значения $\mu_Л$ (Рис. 1).

Полученные значения темпа кристаллизации использовали при дальнейших расчетах параметров микроструктуры с помощью уравнения (3) с расчетом параметров дендритного роста ϑ и R согласно модели [4]. При различной величине термического переохлаждения были рассчитаны значения скорости роста ϑ, радиуса вершины дендрита R и расстояний между боковыми ветвями λ_0, сформировавшимися на начальном этапе кристаллизации. Температурную зависимость коэффициентов диффузии в твердой и жидкой фазах определяли с помощью эмпирического выражения $D_i(T) = (D_0)_i \exp(-Q_i / RT)$, где Q_i – энергия активации диффузии i-го компонента; $(D_0)_i$ – константа, не зависящая от температуры T; R – универсальная газовая постоянная. Рекомендуемые значения коэффициентов D_0 и Q для различных элементов [5] приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры для расчета коэффициентов диффузии элементов

	Диффузия примесей в жидком Al		Диффузия примесей в твердом Al	
	D_0, м^2/с	Q, кДж/моль	D_0, м^2/с	Q, кДж/моль
Cu	$1{,}06\cdot10^{-7}$	24,0	$4{,}44\cdot10^{-5}$	133,9
Mg	$9{,}90\cdot10^{-5}$	71,6	$1{,}49\cdot10^{-5}$	120,5
Si	$1{,}34\cdot10^{-7}$	30,0	$1{,}38\cdot10^{-5}$	117,6

Преобразование уравнения (3) с учетом практически постоянной величины ряда входящих в него параметров Γ, D_L, ζ [3, 6 и др.] позволило выполнить линеаризацию расчетных данных для выявления взаимосвязи между приведенным темпом кристаллизации ($\mu_Л/\vartheta$) и шириной начальных междуосных промежутков дендритов λ_0:

$$\ln\lambda_0 = A + B\ln(\mu_Л/\vartheta), \text{ где } A = 5{,}654 \pm 0{,}076; \quad B = 0{,}499 \pm 0{,}006. \qquad (4)$$

Приведенный на рис. 2 линейный график получен при обработке расчетных данных, соответствующих различным значениям термического переохлаждения ($\Delta T = 0{,}01$ К и $\Delta T = 0{,}5$ К), демонстрирует зависимость, характерную для всех рассмотренных бинарных доэвтектических сплавов. Надежность статистической модели (4) подтверждается высоким значением коэффициента корреляции ($R = 0{,}988$) и сравнением расчетных результатов с экспериментальными данными [6] (Рис. 2), где были измерены начальные междуосные промежутки, формирующиеся в тройных сплавах Al-5 %Cu-(0,5 – 5) %Mg при существенно различных скоростях роста дендритов ($\vartheta = 16{,}67 – 83{,}33$ мкм/с). Совпадение этих данных с результатами расчетов свидетельствует о том, что в рассмотренных бинарных и тройных

алюминиевых сплавах начальные междуосные промежутки дендритов λ_0 напрямую зависят от темпа кристаллизации на ликвидусе.

Полученная в работе статистическая модель (4), описывающая зависимость микроструктуры от приведенного темпа выделения твердой фазы, позволяет, зная параметры диаграммы состояния (k; p) и варьируя за счет условий теплоотвода скорость роста вершины дендрита ϑ, прогнозировать параметры микроструктуры, формирующиеся на начальном этапе кристаллизации. Значимость полученных результатов и выявленной зависимости заключается в том, что формирующаяся на начальном этапе кристаллизации дендритная структура наследуется при протекании дальнейшей коалесценции, за счет протекания которой формируется конечное распределение междуосных промежутков.

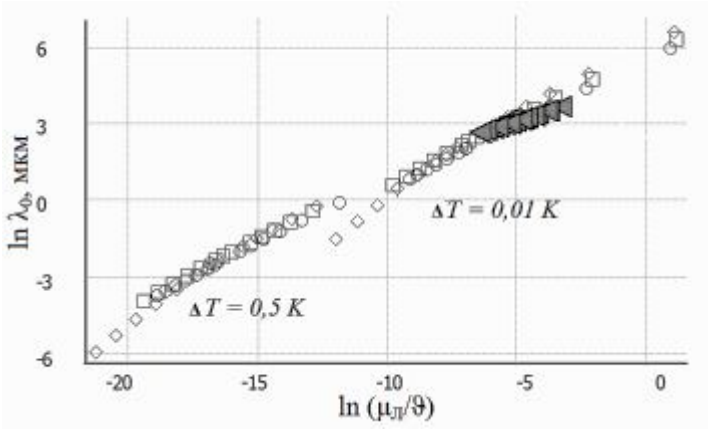


Рис. 2. Влияние приведенного темпа выделения твердой фазы на ширину начальных междуосных промежутков дендритов при различных значениях переохлаждения для сплавов:
Al-Cu – □; Al-Si – ○; Al-Mg – ◊;
Al-5% Cu-(0,5 – 5) %Mg – ◄[6].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бочвар А.А. Металловедение. – Москва, Металлургиздат, 1956. – 494 с.
2. Голод В.М., Денисов В.А. Теория, компьютерный анализ и технология стального литья. – СПб, ИПЦ СПГУТД, 2007. – 610 с.
3. Голод В.М., Савельев К.Д., Басин А.С. Моделирование и компьютерный анализ кристаллизации многокомпонентных сплавов на основе железа. – СПб., Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 372 с.
4. Lipton J., Glicksman M.E., Kurz W. Equiaxed dendrite growth in alloys at small supercooling // Metall. Trans., 1987, v. 18A, 341 – 345.
5. Yong Du et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation // Mater. Sci. Eng., 2003, A 363, 140 – 151.
6. Berkdemir A., Gündüz M. Effect of growth rate and Mg content on dendrite tip characteristics of Al-Cu-Mg ternary alloys // Appl. Phys., 2009, v. 96A, 873 – 886.

УДК 621.74

К.И. Емельянов, К.Д. Савельев, В.М. Голод
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРА ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ОРТО- И ПАРАРАВНОВЕСИЯ

Для количественного анализа перераспределения компонентов стали в масштабе дендритной ветви необходимо совместное решение комплекса уравнений, сочетающего модели, описывающие изменение температуры и переохлаждения расплава, морфологию

кристаллитов и кинетику движения фронта кристаллизации, диффузионный перенос компонентов, изменение фазового состава сплава и др. Адекватное описание комплекса взаимосвязанных процессов, происходящих при кристаллизации стали, обуславливает необходимость применения системного подхода, реализуемого средствами численного моделирования на основе компьютерных технологий [1].

Отличительной чертой перитектического превращения $\delta + \mathrm{L} \rightarrow \gamma$ в стали является его протекание при скоростях охлаждения, присущих промышленным отливкам и слиткам, в результате двух пространственно разделенных и взаимозависимо происходящих процессов выделения γ-фазы:

– образование γ-фазы в результате кристаллизации расплава $L \rightarrow \gamma$ при непрерывном перемещении границы L/γ со скоростью $\vartheta^{L/\gamma}$, сопровождаемом диффузионным переносом углерода и других компонентов в слое γ-фазы, окружающей первичные выделения δ-фазы;

– образование γ-фазы вследствие твердофазного превращения $\delta \rightarrow \gamma$ при непрерывном перемещении границы γ/δ со скоростью $\vartheta^{\gamma/\delta}$ в результате насыщения слоя δ-фазы, примыкающей к границе γ/δ, углеродом, переносимым за счет диффузии в слое γ-фазы.

Модель параравновесия, активно используемая при анализе твердофазных превращений [2 и др.], оказывается необходимой для адекватного описания хода и результатов перитектического превращения, а его игнорирование способно привести к ошибочным заключениям.

В отличие от традиционных схем формирования микроликвации для перитектических сплавов [3] необходимо учитывать, что локально-равновесная концентрация на межфазной границе (γ/δ) поддерживается лишь для углерода, в то время как для всех остальных компонентов замещения реализуются условия параравновесия, когда при перемещении межфазной границы (γ/δ) наследуется распределение компонентов замещения, сформировавшееся на этапе кристаллизации δ-фазы, с учетом последующего частичного его диффузионного выравнивания. В отличие от этого в условиях локального равновесия распределение компонентов в аустените на момент окончания кристаллизации формируется в результате сочетания двух процессов: выделения аустенита из жидкой фазы с коэффициентом распределения $k_{\mathrm{X}}^{L/\gamma} < 1$ на участке протяженностью $(1 - m_{\delta}^{H})\,\lambda/2$, а также путем перекристаллизации первичной δ-фазы на начальном участке протяженностью $m_{\delta}^{H}\lambda/2$ с коэффициентом распределения $k_{\mathrm{X}}^{\delta/\gamma} < 1$, где m_{δ}^{H} – доля первичной δ-фазы к началу перитектического превращения.

С целью выявления закономерностей формирования химической неоднородности микроструктуры сталей при перитектическом превращении в работе выполнен сравнительный анализ распределения компонентов замещения и внедрения по сечению твердых фаз в условиях локально-равновесного и параравновесного подходов.

Для сравнительной оценки условий диффузии различных компонентов стали в твердой фазе целесообразно оценить соотношение скорости движения межфазной границы (γ/δ) при диффузии углерода $\vartheta_{\mathrm{N}}^{\gamma\delta}$ или, например, марганца $\vartheta_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}$, что позволяет проверить адекватность реальным условиям расчетных схем, основанных на локально-равновесных граничных условиях. Скорость движения межфазной границы (γ/δ) в локально-равновесных условиях при термическом переохлаждении ΔT определяется уравнением [1]:

$$\vartheta^{\gamma\delta} = \frac{2D_{\gamma}(C^{\gamma L} - C^{\gamma\delta})}{m_{\gamma}\lambda(C^{\gamma\delta} - C^{\delta\gamma})}, \qquad (1)$$

где m_{γ} – доля выделившейся γ-фазы, $m_{\gamma} = m_{L\gamma} - m_{\gamma\delta}$.

Соотношение скоростей $\vartheta_{\mathrm{N}}^{\gamma\delta}$ и $\vartheta_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}$ описывается коэффициентом $K = \vartheta_{\mathrm{N}}^{\gamma\delta} / \vartheta_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}$, который в результате преобразований формулы (1) принимает вид:

$$K = \frac{(C_P^{\mathrm{Mn}} p_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta} - \Delta T_P) p_{\mathrm{C}}^{\gamma\delta}}{(C_P^{\mathrm{C}} p_{\mathrm{C}}^{\gamma\delta} - \Delta T_P) p_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}} \frac{D_\gamma^{\mathrm{C}} \left(\frac{1}{p_{\mathrm{C}}^{\gamma L}} + \frac{1}{p_{\mathrm{C}}^{\gamma\delta}} \right) (1 - k_{\mathrm{Mn}}^{\delta\gamma})}{D_\gamma^{\mathrm{Mn}} \left(\frac{1}{p_{\mathrm{Mn}}^{\gamma L}} + \frac{1}{p_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}} \right) (1 - k_{\mathrm{C}}^{\delta\gamma})}, \qquad (2)$$

где $k^{\delta\gamma}$ – коэффициент распределения i-ого компонента на границе (γ/δ) ($k^{\delta\gamma} = C^{\delta\gamma}/C^{\gamma\delta}$); C^i_P – концентрация i-ого компонента в перитектической точке диаграммы состояния; p_i^j – тангенс угла наклона j-ой межфазной границы квазибинарной диаграммы состояния Fe с i-ым компонентом. Подстановка соответствующих числовых значений в уравнение (2) позволяет оценить различие кинетических параметров $\vartheta_{\mathrm{N}}^{\gamma\delta}$ и $\vartheta_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}$ в зависимости от величины переохлаждения ΔT.

Авторами установлено, что в зависимости от переохлаждения ΔT соотношение скоростей $\vartheta_{\mathrm{N}}^{\gamma\delta}$ и $\vartheta_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}$ существенно изменяется, и при $\Delta T \approx 5{,}5$ К достигается их равенство $\vartheta_{\mathrm{N}}^{\gamma\delta} = \vartheta_{\mathrm{Mn}}^{\gamma\delta}$, когда диффузия обоих компонентов происходит синхронно, и на межфазной границе γ/δ как по углероду, так и по марганцу поддерживаются локально-равновесные концентрации. При этом перепад концентрации марганца в слое γ-фазы достигает $\Delta C_{\mathrm{Mn}} = 2{,}15$ %, по углероду – $\Delta C_{\mathrm{C}} = 0{,}038$ %. Однако при меньших переохлаждениях ($\Delta T < 1$–2 К, что – по данным расчетов – характерно для широкого круга промышленных заготовок при скорости охлаждения металла менее 60 К/с) различие в их диффузионной кинетике весьма значительно, и при отсутствии переохлаждения ($\Delta T = 0$) достигает $K \approx 110$. Таким образом, модель перитектического превращения в локально-равновесных концентрационных условиях не согласуется с кинетикой диффузионного перераспределения компонентов замещения, вследствие чего для анализа перитектического превращения в подавляющем числе случаев необходимо использовать концепцию параравновесия.

Для поиска составов фаз δ и γ, находящихся в состоянии параравновесия, используют следующий набор условий [2]:

$$\begin{cases} \mu_{\mathrm{N}}^{\delta} = \mu_{\mathrm{N}}^{\gamma}; \\ y_j^{\delta} = y_j^{\gamma}; \\ \sum\limits_j y_j \mu_j^{\delta} = \sum\limits_j y_j \mu_j^{\gamma}, \end{cases} \qquad (3)$$

где первое уравнение соответствует равенству химических потенциалов в феррите (δ) и аустените (γ); второе – равенству долей узлов y, занимаемых компонентами замещения в феррите и аустените; третье – равенству средневзвешенного химического потенциала компонентов замещения в феррите и аустените. Ее решение позволяет на основе заданного состава одной из фаз (x^{δ}_{C}, x^{δ}_{Si}, …) рассчитать температуру параравновесия и состав второй фазы. Для решения системы нелинейных уравнений (3) в работе использован метод линеаризация невязок между правыми и левыми частями уравнений, описанный в [4].

Анализ температурно-концентрационных условий параравновесия в трехкомпонентных системах выполнен в созданном авторами программном комплексе POLYTHERM [5].

На основе проведенных авторами расчетов получены полиномиальные статистические

модели, описывающие ход кривых межфазного равновесия в области (δ + γ) вида:

$$C(t, X_i) = a_0 + \sum a_n t^n;\ n = 1...3;\ X_i = \text{Si, Mn,...};\ a_0, a_n = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j . \qquad (4)$$

На основе проведенных расчетов установлено (см. рисунок), что область параравновесных составов феррита и аустенита *y'*же равновесной области. Это согласуется с теоретическими положениями, сформулированными в [6]: конода параравновесия задает более высокую энергию Гиббса системы, чем конода, соответствующая условиям полного равновесия (орторавновесия), так как последнее является более стабильным состоянием системы. Такое размещение коноды параравновесия отвечает более близкому расположению точек касания этой коноды поверхностей, описывающих концентрационную зависимость энергии Гиббса фаз, т.е. обеспечивает сужение двухфазной области.

Марганец, в отличие от кремния, имеет мало отличающийся от единицы коэффициент распределения между аустенитом и ферритом, поэтому в системе Fe-C-Mn сужение двухфазной зоны при переходе от орторавновесного состояния к параравновесному существенно меньше, чем в системе Fe-C-Si.

Параравновесные границы феррита и аустенита смещены относительно орторавновесной области в тем большей мере, чем выше содержание третьего компонента. Суммарный сдвиг линий диаграммы в многокомпонентных низколегированных сталях может явиться весьма значительным.

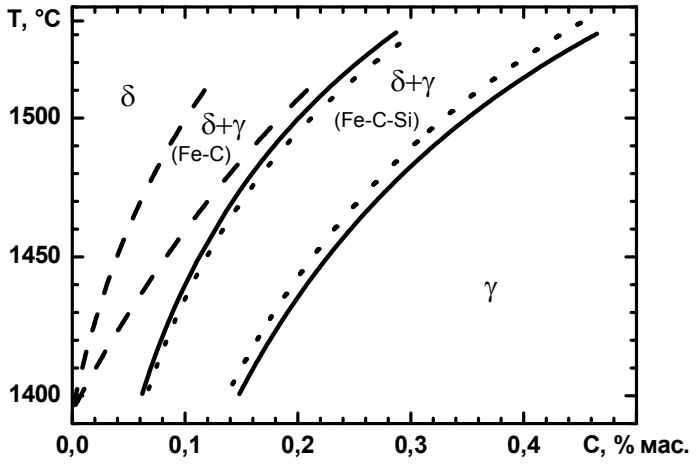


Рис. Линии диаграммы состояния систем Fe-C (штрихи) и Fe-C-2 %мас. Si при орто- (сплошные линии) и пара- (пунктир) равновесии для феррита (δ) и аустенита (γ)

Анализ диффузионных процессов, базирующийся на уравнениях (4), позволил выявить адекватное распределение компонентов стали в затвердевающем металле с учетом локально-равновесных условий на фронте кристаллизации δ- и γ-фазы (по всем компонентам), по углероду – на границе раздела (γ/δ) для параравновесных условий, а также корректно оценить перераспределение компонентов замещения на этапе первоначального выделения δ-фазы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Голод В.М., Савельев К.Д., Басин А.С. Моделирование и компьютерный анализ кристаллизации многокомпонентных сплавов на основе железа. – СПб, Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 372 с.
2. Ghosh G., Olson G.V. Simulation of paraequilibrium growth in multicomponent systems// Metall. Mater. Trans., 2001, v. 32A, № 3, p. 455 – 467.
3. Ueshima Y. et al. Analysis of solute δ/γ transformation during solidification// Met. Mater. Trans., 1986, v. 17B, № 6, p. 845 – 859.
4. Chen S.-L., Oldfield W. et al. Modeling solidification of turbine blades using theoretical phase relationships// Metall. Mater. Trans., 1994, v. 25A, № 7, p. 1525 – 1533.

5. Голод В.М., Савельев К.Д. Вычислительная термодинамика в материаловедении: учебное пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 218 с.
6. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1971. – 272 с.

УДК 621.74.01

И.Г. Орлова, В.М. Голод, А.Д. Хайдоров
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СТАЛИ И УСЛОВИЙ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ДЕНДРИТНОЙ СТРУКТУРЫ

Обзор эмпирических уравнений, описывающих влияние состава сталей на их дендритную структуру [1], показывает, что публикуемые статистические модели имеют в ряде случаев искусственный характер и вследствие этого не могут использоваться для интерпретации полученных данных, характеризуются значительными расхождениями по знаку и величине коэффициентов регрессии, которые оценивают вклад различных компонентов стали, что не дает возможности произвести их сопоставление, выявить определяющие факторы и дать количественную оценку микроструктуры. Для устранения отмеченных недостатков, а также повышения качества статистических моделей (исключение незначимых эффектов, устранение корреляционных искажений и др.) с целью обеспечения их адекватности целесообразно унифицировать описание опытных данных на основе аналитически простой и физически ясной полиномиальной формы концентрационного члена уравнения регрессии, получаемого средствами ортогонального планирования экспериментов [2]. В качестве базового использовали соотношение $\lambda_2 = K\tau_{LS}^m$, которое имеет вид уравнения регрессии полиномиального вида:

$$\lambda_2(X,\tau_{LS}) = K_0(1+\Sigma b_i C_i + \Sigma b_{ij} C_i C_j + \Sigma b_{ii} C_i^2)\tau_{LS}^m;\ X=(C_1, \ldots, C_s), \qquad (1)$$

где X – химический состав s-компонентного сплава; коэффициенты регрессии линейной b_i, неполной квадратичной b_i, b_{ij} или квадратичной b_i, b_{ij}, b_{ii} модели рассчитывают путем статистического анализа исходных данных [3]. Таким образом, для достижения поставленной цели решается ряд задач:

1) формирование массива данных по химическому составу и соответствующим величинам междуосных промежутков второго порядка λ_2, а также локальной продолжительности затвердевания τ_{LS}, рассчитанным по полученной ранее обобщенной математической модели, подробно описанной в [4];

2) формирование нейро-сетевых моделей $\lambda_2(X,\tau_{LS})_N$ и $\tau_{LS}(X)_N$ на основе данных, полученных на предыдущем этапе, и получение по ним в соответствии с планом матрицы ортогонального планирования 2^{k-p} расчетных значений $\lambda_2(X,\tau_{LS})_M$ и $\tau_{LS}(X)_M$;

3) статистический анализ полученных результатов значений $\lambda_2(X,\tau_{LS})_M$ и $\tau_{LS}(X)_M$ с целью определения показателя степени m в конечном уравнении $\lambda_2 = K\tau_{LS}^m$ методом логарифмической линеаризации данных;

4) определение коэффициентов регрессии b_i, b_{ij}, b_{ii} для соотношения $\lambda_2(X,\tau_{LS})_M / \tau_{LS}^m(X)_M$ методами статистического анализа с целью получения уравнений в полиномиальном виде с переводом их в натуральные величины.

Для решения *первой* задачи при случайном варьировании содержания компонентов в пределах $\pm 0{,}15 - 0{,}30$ % относительно выбранного базового состава низколегированной

стали (C = 0,12 %; Si = 0,30 %; Mn = 1,20 %; Cr = 0,8 %; N i =1,5 %) формировали путем компьютерного моделирования исходные массивы значений $\lambda_2(X)_E$ и $\tau_{LS}(X)_E$ (для более 240 реализаций), соответствующих «экспериментальным» условиям по химическому составу $(X)_E$ и локальной продолжительности затвердевания $\tau_{LS}(X, r/R)_E$ в сечении массивной заготовки ∅170 (в центре при *r*/*R* = 0 и на поверхности при *r*/*R* = 1).

В связи с невозможностью строгого поддержания двух фиксированных уровней содержания компонентов ($X = X_0 \pm \Delta X$) для экспериментальной реализации ортогонального плана 2^{k-p} (k − число факторов, p − мера дробности плана) на *втором* этапе использовали метод формирования нейронных сетей [5] с целью построения нелинейных моделей λ_2 и τ_{LS}, описывающих массив опытных данных $(X, \lambda_2, \tau_{LS})_E$, полученных при случайном или планируемом расположении состава сплавов в факторном пространстве.

Нейро-сетевые модели $\lambda_2(X, \tau_{LS})_N$ и $\tau_{LS}(X)_N$, полученные с помощью программы ALGLIB [6], служили для генерации расчетных значений $\lambda_2(X, \tau_{LS})_M$ и $\tau_{LS}(X)_M$ в рассчитанных опытных точках, соответствующих ортогональному плану 2^{5-1} (генерирующее соотношение $x_5 = x_1\, x_2\, x_3\, x_4$). Для расчета параметра m использовали статистический анализ сводных результатов при логарифмической линеаризации набора расчетных данных $\lg [\lambda_2(X, \tau_{LS})_M] = a + b \lg[\tau_{LS}(X)_M]$.

На заключительном этапе рассчитывают коэффициенты регрессии b_i, b_{ij}, b_{ii}, отражающие влияние компонентов сплава, путем обработки ортогональной матрицы, содержащей в качестве результатов численные значения $\lambda_2(X, \tau_{LS})_M / \tau_{LS}^m(X)_M$ [7].

Значения ширины вторичных междуосных промежутков λ_2 и локальной продолжительности затвердевания τ_{LS} в центре и на поверхности исследуемой заготовки, полученные для каждого из 16 опытов, использовали для определения параметров модели вида (1).

На рис. 1 представлены результаты обработки данных моделирования по распределению значений $\lambda_2(X, \tau_{LS})$ в сечении исследуемой заготовки при разном химическом составе. Расчетные зависимости $\log(\lambda_2)$ от $\log(\tau_{LS})$ приближенно описываются сводным линейным соотношением с угловым коэффициентом $m = 0{,}377 \pm 0{,}002$ при коэффициенте корреляции R_0 =0,985. Этот результат позволяет надежно оценивать влияние *тепловых* условий формирования дендритов на основе базовой модели $\lambda_2 = K\tau_{LS}^m$ [2], в которой коэффициент $K(X)$ учитывает особенности структуры, связанные с составом стали. После преобразования выходного параметра матрицы к виду λ_2/τ_{LS}^m она использована для определения коэффициентов регрессии неполной квадратичной модели, которая после преобразования к натуральным переменным дает следующие соотношения для центральной (Ц) и периферийной (П) зоны заготовки (τ_{LS} в секундах):

$$\lambda_2^{Ц}\,(\text{мкм}) = 12{,}23\tau_{LS}^{0{,}38}(1 - 0{,}212C - 0{,}325Si - 0{,}060Mn - 0{,}030Cr - 0{,}033Ni); \qquad (3.а)$$

$$\lambda_2^{П}\,(\text{мкм}) = 12{,}56\,\tau_{LS}^{0{,}38}(1 - 0{,}371C - 0{,}302Si - 0{,}049Mn - 0{,}030Cr - 0{,}038Ni). \qquad (3.б)$$

Приведенные коэффициенты регрессии, незначительно отличающиеся для поверхности и осевой зоны, показывают, что оба уравнения дают сходную характеристику вклада линейных членов модели, который является определяющим, при этом все исследованные компоненты вызывают снижение величины междуосных промежутков. При сравнительной оценке влияния легирующих элементов стали [1] показано, что их вклад в изменение величины λ_2 находится в прямой зависимости от величины комплекса параметров $p_i C_i^0 (1 - k_i)$, который определяет интенсивность процесса диффузионной коалесценции (k_i и p_i – коэффициент распределения компонентов между фазами и наклон поверхности ликвидуса, C_i^0 – исходное содержание i-го компонента). В результате добавка любого компонента

замещения в раствор, содержащий углерод, приводит к снижению величины λ_2, из них ведущая роль принадлежит кремнию. В свою очередь углерод, имеющий по сравнению с компонентами замещения наименьшее значение k_i и наиболее высокую величину p_i, даже при малом содержании оказывает весьма существенное влияние.

На рис. 2 дано сопоставление полученных моделей (3.*а* – 3.*б*) между собой, а также с экспериментальными данными, полученными при металлографическом исследовании дендритной структуры по сечению заготовки диаметром 170 мм из стали 10ХГН2 [8], залитой в изложницу. Значения локальной продолжительности затвердевания τ_{LS} определены с помощью компьютерного моделирования затвердевания [3]. Экспериментальные значения λ_2 варьируются относительно их среднего значения на ± 8 – 11 % и удовлетворительно согласуются с результатами расчета по моделям (3.*а*) и (3.б). Оценка адекватности разработанной статистической модели (3) при сравнении ее с исходными данными, которые представлены нейро-сетевой моделью, дает величину абсолютной погрешности, превышающую 6 – 7 %, что соответствует уровню разброса экспериментальных данных.

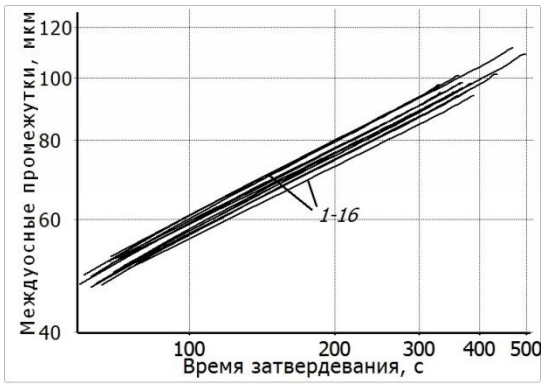


Рис. 1. Логарифмическая линеаризация результатов опытов с варьированием состава сплава в соответствии с матрицей планирования ортогональных экспериментов для формирования базовой модели $\lambda_2 = K\tau_{LS}^m$

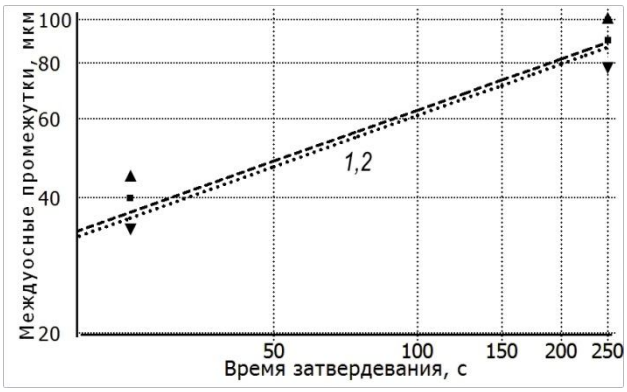


Рис. 2. Зависимость междуосных промежутков λ_2 от локальной продолжительности затвердевания τ_{LS} для моделей 3.*а* (пунктир) и 3.*б* (точки) и экспериментальных данных (образец ∅170 мм) при ■ – λср; ▲ – λ_{max}; ▼ – λ_{min}

Представленный метод унификации описания опытных данных по микроструктуре сплавов открывает возможности комплексного отображения влияния состава сплава и условий затвердевания, а также структурной микронеоднородности дендритных кристаллитов, возникающей в процессе диффузионной коалесценции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Голод В.М., Емельянов К.И., Орлова И.Г. Дендритная микронеоднородность стальных отливок: обзор исследований и компьютерный анализ. – Сб. «Литейное производство сегодня и завтра», СПб, Тр. 9 Всеросс. науч.-техн. конф.− СПб, Изд-во Политехн. ун-та, 2012.– с. 436 – 455.

2. Голод В.М., Емельянов К.И., Орлова И.Г. Дендритная микронеоднородность литой стали: обзор проблем и их компьютерный анализ (Ч. 1) // Черные металлы, 2013, № 8. – с. 9 – 16.

3. Налимов В.В., Чернова А.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М., Наука, 1965. – 340 с.

4. Орлова И.Г., Голод В.М. Исследование теплофизических условий формирования структуры при кристаллизации сплавов Fe-C-Mn. – Матер. межд. науч.-практ. конф. – СПб., СПбГПУ, 2010. – с. 20 – 21.
5. Васильев А.Н., Тархов Д.А. Нейросетевое моделирование. Принципы. Алгоритмы. Приложения. – СПб., Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 528 с.
6. http://www.alglib.net/dataanalysis/neuralnetworks.php
7. Добош Л.Ю., Голод В.М. Оценка погрешностей и уточнение параметров эмпирических зависимостей для междуосных промежутков дендритов. – Сб. «Литейное производство сегодня и завтра». − СПб, Тр. 9 Всеросс. науч.-техн. конф.− СПб, Изд-во Политехн. ун-та, 2012.– с. 442 – 448.
8. Голод В.М., Орлова И.Г. Анализ структурной микронеоднородности низкоуглеродистых сталей на основе компьютерного моделирования условий их затвердевания // Научно-техн. ведомости СПбГПУ. Сер. Наука и образование. – 2012, № 1(142). – с. 177 – 182.

УДК 669.295

Л.Н. Быкова, С.И. Синева, Р.В. Старых
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ПОСТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ Ni-Co-S

Одна из основных схем извлечения кобальта предусматривает сульфидирование окисленных никелевых руд (ОНР) и концентратов с получением штейнов, моделируемых системой Ni-Co-S. Так как для ряда руд характерно высокое содержание Co (иногда соотношение Ni:Co составляет 10:1), Co загрязняет товарный никель и возникает необходимость в селективном разделении никеля и кобальта. В связи с этим система является актуальной для металлургов, специализирующихся на Ni-Co производстве, и, в первую очередь, на переработке ОНР [1].

Для изучения и корректного представления о протекании фазовых превращений в трехкомпонентной системе необходимы данные о фазовых равновесиях двухкомпонентных граничных систем. Литературный обзор показал, что существует достаточное количество исследований, посвященных описанию диаграмм фазовых равновесий систем Ni-Co, Co-S и Ni-S [2 – 6]. Данные различных авторов о фазовых равновесиях в двухкомпонентных системах характеризуются высокой согласованностью. Трехкомпонентная система практически не изучена [7 – 8]. Авторы работы [9] исследовали только низкосернистую область диаграммы до 25 % содержания серы. При этом следует отметить, что основные фазовые взаимодействия протекают в диапазоне содержания серы в системе от 25 до 37 % масс. Следовательно, именно эта область фазовой диаграммы требует детального исследования. Поэтому целесообразно провести исследование фазовых превращений в широком диапазоне составов системы Ni-Co-S с использованием комплекса экспериментальных методов.

Основными экспериментальными методами являются дифференциальный термический анализа (ДТА), растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Экспериментальные результаты, полученные с использованием перечисленных методов, позволяют построить проекции поверхности ликвидуса и солидуса системы Ni-Co-S, а также указать последовательность фазовых превращений при кристаллизации, положение линий и точек моновариантных и нонвариантных равновесий.

Изучаемая область диаграммы Ni-Co-S ограничена по содержанию серы сечением псевдодвойной системы $Ni_{1-x}S$-$Co_{1\pm x}S$ (содержание серы в $Ni_{1-x}S$ составляет 37 %, в $Co_{1\pm x}S$ – 35,5 %). Исследование всей области составов обсуждаемой системы нецелесообразно с технологической точки зрения, так как при переработке никелевых руд получают сульфидные полупродукты, содержащие до 30 – 40 % масс. серы. Кроме того, экспериментальные методы исследования высокосернистых составов (содержащих более 37 % масс. серы) связаны с рядом методических трудностей, обусловленных высоким парциальным давлением серы над сульфидными расплавами. При анализе доступных литературных источников обнаружено, что псевдодвойная сульфидная система не изучена, поэтому необходимо исследовать ее на наличие фазовых равновесий.

Диаграмма фазовых равновесий сечения NiS-CoS, построенная с использованием методов ДТА, РЭМ и РСМА, приведена на рис. 1. С целью определения параметров фазовых превращений исследованы составы псевдодвойной сульфидной системы в температурном диапазоне «расплав – твердый раствор» (800 – 1200 °C). По характеру изменения линий

ликвидуса и солидуса можно сделать вывод, что в исследуемом диапазоне составов не происходит фазовых взаимодействий. Обсуждаемое сечение характеризуется областью неограниченной растворимости компонентов (непрерывным рядом твердых растворов).

В соответствии с реакциями, протекающими в двойных граничных системах Ni-Co, Co-S, Ni-S и псевдодвойной системе $Ni_{1-x}S$-$Co_{1\pm x}S$ построена схема фазовых превращений в объеме трехкомпонентной системы Ni-Co-S (схема Шейла). На рис. 2 приведены предполагаемые нонвариантные реакции, стрелками указано направление моновариантных фазовых превращений.

На основании имеющихся данных о фазовых превращениях в двойных граничных системах и схемы Шейла (Рис. 2) смоделировано протекание многофазных реакций в системе Ni-Co-S (Рис. 3). Показано, что в трехкомпонентной системе Ni-Co-S протекают 2 нонвариантных превращения II класса. На основе анализа результатов ДТА-исследований

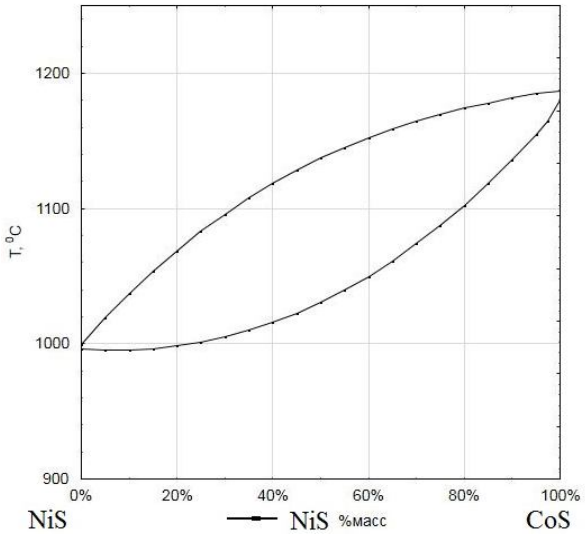


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий пвевдодвойной системы $Ni_{1-x}S$-$Co_{1\pm x}S$

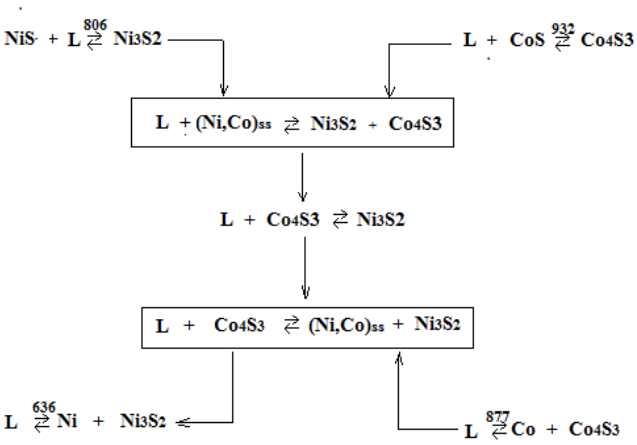


Рис. 2. Схема Шейла системы Ni-Co-S

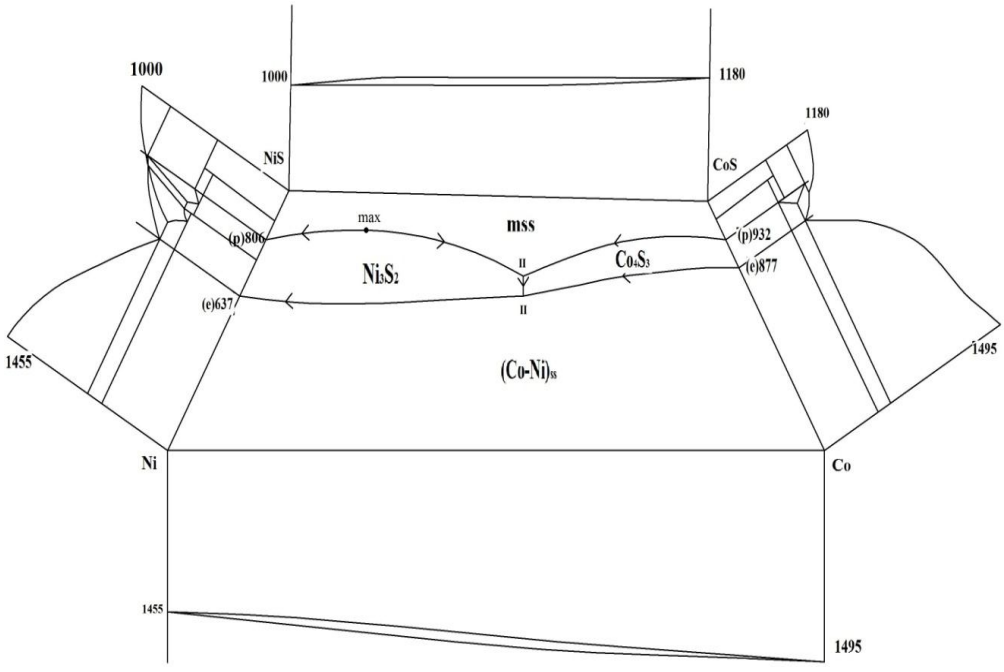


Рис. 3. Схема превращений в трехкомпонентной системе Ni-Co-S

установлено наличие максимума (конгруэнтно плавящегося твердого раствора) на линии моновариантной перитектической реакции, исходящей со стороны Ni-S. Уточнение температур и составов фаз при протекании указанных нонвариантных превращений будет проведено при дальнейших исследованиях фазовой диаграммы Ni-Co-S.

На рис. 3 схематично показано направление протекания моновариантных реакций и расположение точек нонвариантных реакций II класса.

В результате проведения работы построена схема фазовых превращений в объеме трехкомпонентной системы Ni-Co-S, определены направления протекания моновариантных реакций и классы нонвариантных реакций. В настоящее время проводится детальное исследование фазовых превращений системы Ni-Co-S, а также построение проекций ликвидуса с указанием температур фазовых переходов и составов равновесных фаз.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Резник И.Д., Соболь С.И., Худяков В.М. Кобальт: в 2 т. Т. 1: Исторический очерк. Сырьевые источники кобальта. Пирометаллургия кобальта // М.: Машиностроение, 1995 г. – 440 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П. Машиностроение, 1996 – 2000 г.
3. Fosnacht D.R., Goel R.P., Larrain J.M. Thermodynamic properties of molten sulfides: part II. The system Co–S // Metallurgical transactions B, Vol. 11B, march 1980, p. 69 – 71.
4. Sharma R.C., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relations of transition metal-sulfur systems: IV. Thermodynamic properties of the Ni-S liquid phase and the calculation of the Ni-S phase diagram // Met. Trans. B. 1980. V. 11B. P. 139 – 146.
5. Kullerud G., Yund R.A. The Ni-S system and related minerals // J. of Petrology. 1962. V. 3, № 1. P. 126 – 175.
6. Rau H. Range of homogeneity and defect interaction in high temperature nickel sulfide $Ni_{1-x}S$ // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36, № 11D. P. 1199 – 1204.
7. . K.T. JACOB. Isothermal Section of the Ni – Co – S Phase Diagram at 1273 K, METALLURGICAL TRANSACTIONS B , 642 – VOLUME 11B, DECEMBER 1980
8. W.Guertler and H.Schack, Das ternary System Nickel – Kobalt – Schwefel. Metal und erz,Vol. 20(20), p. 367 – 371 [1923]
9. MANSOUR SOLTANIEH, J.M. TOGURI, and R. SRIDHAR. The Metal Saturation Line and Tie – Lines in the Nickel – Cobalt – sulfur Ternary System between 1273 and 1572 K.

УДК 669.295

М.О. Илатовская, Р.В. Старых, С.И. Синёва
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Fe-Co-S

Одна из технологий пирометаллургического получения кобальта (используемая, например, на никелевых заводах Урала) предполагает извлечение кобальта при плавке кобальтсодержащих окисленных никелевых руд. Получаемые штейны состоят в основном из сплавов сульфидов железа, никеля и кобальта. Причем содержание последнего достигает 12 %. Затем охлажденные штейновые расплавы измельчаются и направляются на растворение (выщелачивание) в гидрометаллургическом производстве. Поэтому трудности, связанные с извлечением кобальта из штейнов, говорят о необходимости тщательного исследования физико-химических свойств многокомпонентных сульфидных сплавов. Это, в первую очередь, позволит обеспечить высокие показатели работы передела выщелачивания. Таким образом, первой ступенью на пути познания природы и свойств кобальтсодержащих

штейнов должно быть исследование диаграммы фазовых равновесий системы железо-кобальт-сера.

Опубликованные данные по системе Fe-Co-S в большинстве своем опираются на результаты исследования Фогеля и Хильнера [1], которые в 1953 году экспериментальным путем наиболее полно описали область диаграммы Fe-FeS-Co-CoS. Однако многие исследователи [2 – 3] для работы выбирают только часть тройной системы, ограниченной квазибинарным разрезом FeS-Co_4S_3, вследствие неустойчивости сульфида CoS при высоких температурах и атмосферном давлении.

Термодинамические данные для систем Fe-S [3 – 4], Co-S [4 – 6] и Fe-Co [4, 7], образующим трехкомпонентную систему, широко представлены в литературе. Температуры ликвидуса и солидуса при изменении составов указанных двухкомпонентных систем отличаются высокой согласованностью.

В рамках настоящего исследования выбрана часть тройной системы Fe-Co-S, ограниченная сечением FeS-CoS. Это объясняется, во-первых, тем, что в металлургической практике получают концентраты, содержащие не более 35 – 37 % масс. S. А во-вторых, увеличение диапазона исследуемой области (при проведении опытов в запаянных ампулах из-за неустойчивости исходного сульфида) позволит получить более корректные данные о протекании фазовых превращений в тройной системе.

В качестве исходных материалов для приготовления экспериментальных образцов были выбраны химически чистые сульфиды железа и кобальта, элементарная сера марки ч.д.а. и металлические железо и кобальт чистотой не менее 99,9 %. В результате их сплавления в вакуумированных запаянных ампулах и последующей закалки получали сплавы для дальнейшего исследования.

Основными методами оценки и анализа составов системы Fe-Co-S выступали дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГ), растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

Анализ высокотемпературных областей (температурный диапазон расплав – твердый раствор) граничных фазовых диаграмм железо-сера, кобальт-сера и железо-кобальт позволил спрогнозировать схему фазовых превращений в объеме изучаемой трехкомпонентной системы Fe-Co-S. Используя схему, приведенную на рис. 1, предполагается, что сплавы претерпевают одно нонвариантное фазовое превращение (E, в равновесии находятся моносульфидный твердый раствор, металлическая фаза γ(Fe,Co) и фаза Co_4S_3) при температуре ниже 877 °C, которая отвечает эвтектическому превращению на стороне кобальт-сера (e_2).

ДТА анализ экспериментальных образцов позволил получить корректные данные о температурах ликвидуса составов тройной системы. Это позволило построить изотермические сечения для рада температур, от 1450 °C до 1000 °C, при которых содержание серы не превышает 25 % масс. Сравнение этих экспериментальных данных с результатами, представленными в работах [1 – 2, 8], показало, что температуры ликвидуса, полученные авторами настоящей работы, снижаются более интенсивно при увеличении содержания серы и содержания кобальта в диапазоне от 0 до примерно 40 – 45 масс. (например, положение изотермы на 1250 °C сдвинулось примерно на 3 – 4 % масс. S к стороне Fe-Co по сравнению с [8]). Некоторое расхождение данных можно объяснить более качественной регистрацией температур фазовых переходов на современном оборудовании.

Необходимо отметить, что указанная методика проведения экспериментов и обработки полученных экспериментальных результатов использована авторами работы также при построения проекций ликвидуса и солидуса трехкомпонентных систем Fe-Cu-Co [9] и Cu-Co-S [10]. Три эти системы, а также Fe-Cu-S [11], образуют более сложную сульфидно-металлическую систему Fe-Cu-Co-S.

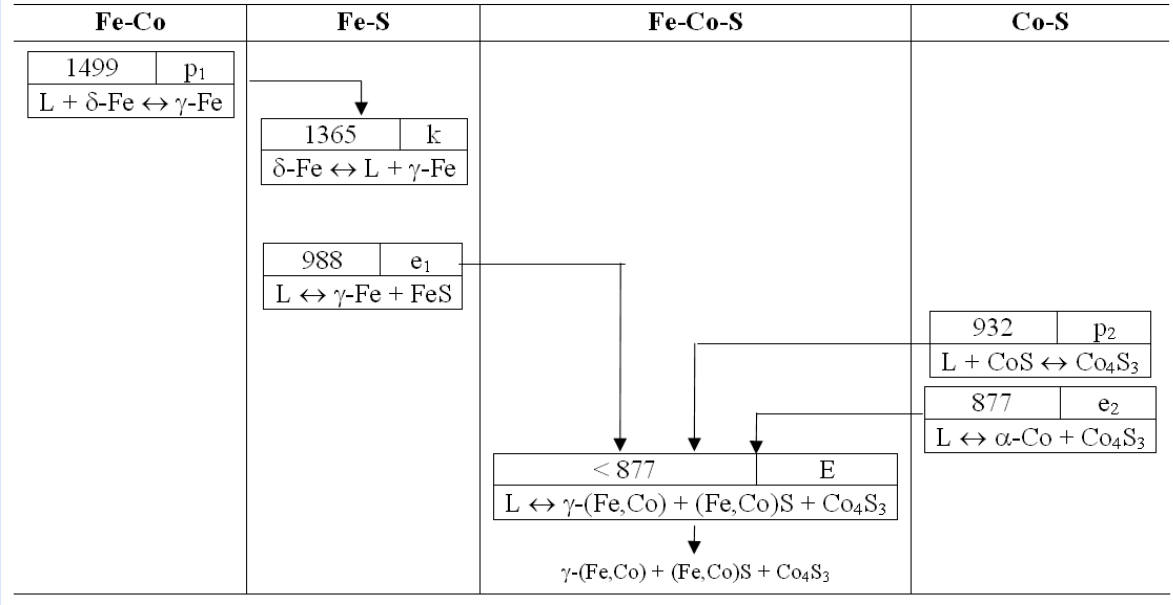


Рис. 1. Спрогнозированная схема фазовых превращений в системе Fe-Co-S (температура указана в °C).
L – жидкая фаза, δ-Fe – высокотемпературное железо, γ-Fe – низкотемпературное железо, FeS – твердый раствор на основе сульфида железа, CoS – твердый раствор на основе сульфида кобальта, Co_4S_3 – твердый раствор на основе Co_4S_3, α-Co – металлический кобальт, γ-(Fe,Co) – металлическая фаза железа-кобальта, (Fe,Co)S – моносульфидный твердый раствор

Таким образом, тщательное исследование системы Fe-Co-S является последним шагом, после чего будет возможным изучение фазовых превращений, протекающих в четырехкомпонентной системе, которая более полно характеризует составы медно-кобальтовых руд, перерабатываемых в пирометаллургии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Vogel R., Hillner F. Das Phase diagram of Iron-Iron sulfide-Cobalt sulfide-Cobalt // Archiv fur das Eisenhuttenwesen, 24 (3 – 4), 1953, pp. 133 – 141 (in German)
2. Soltanieh M., Toguri J.M., Sridhar R. The liquidus surface and tie-lines in the Iron-Cobalt-Sulfur system between 1473 and 1623 K // Metall. Mater. Trans. B, 28B, 1997, pp. 647 – 650.
3. Быстров Б.П., Бабашев И.С., Ванюков А.В. Фазовые равновесия в системе железо – сера // Цветные металлы, 1971, № 6, с. 21 – 25.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем (том 2). М.: Физматгиз. 1962. 982 с.
5. Морачевский А.Г., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. Термодинамика системы кобальт – сера // СПб.: Издательство Политехнического университета. 2007 г. – 93 с.
6. Chen Y.O., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal – sulfur systems: I. The cobalt-sulfur system // Metallurgical transactions B, Vol. 9B, march 1978, p. 61 – 67
7. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2 // Москва, 1962 г. – 1487 с.
8. Молева Н.Г., Кусакин П.С., Ветренко Е.А., Диев Н.П. К вопросу о диаграмме состояния системы железо – кобальт – сера // Журнал неорганической химии, Том III, Вып. 4, 1958, с. 904 – 910.
9. Илатовская М.О., Старых Р.В., Синёва С.И. Построение диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Fe-Cu-Co-S и ее граничных подсистем. Часть II. Трехкомпонентная система Fe-Cu-Co // Труды XIV международной конференции по

термическому анализу и калориметрии в России, Санкт-Петербург 23 – 28 сентября, с. 144 – 147.
10. Илатовская М.О., Синёва С.И. Исследование фазовых превращений и построение диаграммы плавкости трехкомпонентной системы Cu-Co-S // XL Неделя науки СПбГПУ: материалы международной научно-практической конференции. Ч. VI. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2011, с. 30 – 32.
11. Старых Р.В., Синёва С.И., Захряпин С.Б. Исследование поверхностей ликвидус и солидус четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S. IV. Построение диаграммы плавкости и определения границ области расслаивания трехкомпонентной сульфидной системы Fe-Cu-S // Металлы, 2010, № 6, стр. 42 – 49

УДК 622.775

С.А. Корчевенков
(Санкт-Петербургский национальный минерально-сырьевой университет «Горный»)

НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ПЕСКОВ РОССЫПЕЙ

По современным оценкам и многочисленным литературным данным, старательские артели, использующие традиционные промывочные приборы, теряют от 20 до 50 % металла. Исследованиями ряда научных коллективов и производственных организаций, установлено, что доля мелкого и тонкого золота (МТЗ) в техногенных отвалах, как правило, преобладает над крупным и составляет до 90 % общего количества. Ресурсы МТЗ только в техногенных россыпях РФ оцениваются в несколько тысяч тонн. Основные потери при добыче россыпного золота приходятся на мелкое, тонкое, пластинчатое и дисперсное. На предприятиях эту проблему в основном решают путем совершенствования традиционных технологических схем: применением шлюзов мелкого наполнения; отсадочной технологии; центробежной сепарации.

Естественный нижний предел крупности частиц благородных металлов, извлекаемых гравитационными процессами, определяется явлением равнопадаемости. Учитывая разность плотностей разделяемых благородных металлов и основной породы – кварца, можно принять коэффициент равнопадаемости на уровне 7 – 8, таким образом, частицы золота и платины мельче 0,7 dk будут уноситься потоком пульпы. Исходя из средних размеров мелких частиц кварца (30 мкм) можно считать теоретически возможным нижним пределом крупности частиц золота и платины, извлекаемых гравитационными процессами. Тонкое пластинчатое золото и платина вследствие большого коэффициента гидродинамического сопротивления не оседает в потоке на шлюзах глубокого наполнения и из-за эффекта Магнуса, эти частицы почти невозможно осадить и на шлюзах мелкого наполнения [1].

Эффективное извлечение золота из техногенных россыпных месторождений возможно при комплексном подходе к данной проблеме: с одной стороны, систематизация данных исследований по вещественному составу техногенных месторождений, выявление основных закономерностей извлечения МТЗ, с другой стороны, создание способов интенсификации извлечения мелкого, тонкого золота и металлов платиновой группы на основе новых технологий.

На сегодняшний день наметилась основная тенденция увеличения полноты извлечения МТЗ из россыпей – адаптация технологий применяемых на рудных объектах, которые можно разделить на три основных направления:

- интенсификация гравитационных методов (отсадки, винтовой сепарации, центробежной сепарации) и адаптация технологических схем для тяжелых условий

эксплуатации. Работы по внедрению отсадочной и центробежной технологии ведет институт Иргиредмет и некоторые производственные компании, внедрением винтовых аппаратов занимается институт ВостСибНИИГГиМС и компания «Спирит» [2 – 3];

- выщелачивание (растворами различных химических соединений и растворами содержащими штаммы специально выращенных бактерий) техногенных отвалов и подготовленных полигонов исходных песков. Исследовательские работы в данной направлении ведутся институтами (Иргиредмет, МИСиС и пр.), возможна адаптация рудных схем выщелачивания для россыпных месторождений [4 – 5];

- применение метода флотации в т.ч. ионной и агломерационной для извлечения тонких и коллоидных частиц благородных металлов [6].

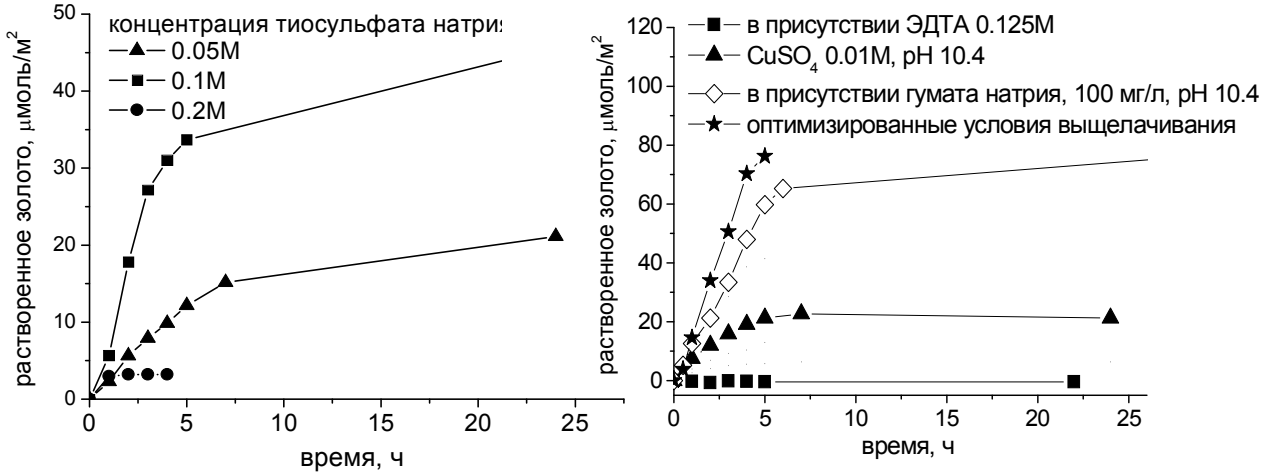
В отсутствие альтернативных решений проблемы извлечения тонких частиц благородных металлов, сохраняют актуальность работы в направлении повышения эффективности и снижения экологической опасности извлечения золота методом кучного выщелачивания.

Недостатки цианидного выщелачивания не ограничиваются чрезвычайно высокой токсичностью реагентов. Цианидное выщелачивание малоэффективно для извлечения золота из органического сырья и углеродсодержащих руд вследствие сорбции цианидного золота; метод также чувствителен к наличию посторонних катионов, в частности, меди, цинка. Как альтернатива цианидному выщелачиванию в последнее десятилетие возобновился интерес к аммиачно-тиосульфатному выщелачиванию золота, в присутствии катализатора – ионов меди (II) [7 – 9].

Тиосульфаты щелочных металлов биоразлагаемы и практически безопасны, что позволяет применять их в геотехнологиях подземного и кучного выщелачивания, они дешевле цианидов, более эффективны в случае упорных углеродистых и медьсодержащих руд. Вместе с тем, оптимизация условий тиосульфатного выщелачивания по сравнению с цианидным выщелачиванием является значительно более сложной задачей вследствие большого количества параллельных реакций окисления и диспропорционирования, значительным влиянием *pH* и окислительно-восстановительного потенциала (*Eh*) системы на состав образующихся комплексов. Согласно приведенным в обзоре данным, аммиачно-тиосульфатное выщелачивание золота происходит с эффективностью от 50 до 95 % из широкого спектра руд. Если для высоких концентраций реагентов при сохранении оптимального соотношения аммиак/тиосульфат *pH* - *Eh* область устойчивости тиосульфата и существования каталитически активных комплексов меди (II) достаточно широка, при снижении концентрации тиосульфата (до ~ 0,1 М) область стабильности растворов выщелачивания резко сужается, что затрудняет применение систем с низким расходом реагентов [7 – 10].

Для оптимизации состава растворов выщелачивания в модельных системах в данной работе было исследовано влияние *pH*, концентрации тиосульфата, ионов меди (II), а также присутствия оксидов железа на кинетику растворения золота (золотая фольга). Путем варьирования концентрации тиосульфата в системе с содержанием 0,2М NH_3 и 0,015М $CuSO_4$ установлено, что при отклонении от оптимальной концентрации тиосульфата (0,1 М) наблюдается резкое снижение эффективности растворения золота (Рис. 1.*а*).

Как видно из рис. 1.*б* снижение концентрации меди в растворе выщелачивания приводит к снижению эффективности растворения золота. Влияние комплексообразователей на кинетику растворения золота зависит от прочности образующихся комплексов с ионами меди (II). Так как реакция растворения золота катализируется комплексными ионами $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ или, как предполагают некоторые авторы, ионами $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ [11], при высоких концентрациях сильных органических комплексонов типа ЭДТА доля таких комплексов пренебрежимо мала и недостаточна для обеспечения катализа растворения



а) *б)*

Рис. 1. Кинетика растворения золота (пластины золотой фольги) в растворах 0,05 – 0,2 М тиосульфата натрия, 0,2 М NH_3 0,015 М $CuSO_4$ (*а*); влияние состава раствора выщелачивания на кинетику растворения золота (*б*).
Оптимизированные условия выщелачивания:
0,1 М тиосульфат натрия, 0,2 М аммиак, 0,015 М $CuSO_4$.

золота (Рис. 1.*б*). Более слабые органические комплексоны – гуминовые вещества, константы комплексообразования которых с медью (II) ниже констант образования аммиачных комплексов [12] практически не влияют на эффективность растворения золота (Рис. 1.*б*). Это позволяет использовать тиосульфатное выщелачивание для природных систем, в которых эффективность цианидного выщелачивания низка из-за образования устойчивых комплексов золота с гуматами [13].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Александрова Т.Н. Проблемы извлечения тонкодисперсного золота из песков техногенных россыпей и некоторые пути их решения //Золотодобыча, ,№ 141, 2010. – с. 21 – 26.
2. Внедрение отсадочной технологии на 380-литровой драге ЗАО "ХЭРГУ" Замятин О.В. - к.т.н., Маньков В.М. – к.т.н., Крехов А.В. – вед.инж. ОАО Иргиредмет, Золотодобыча, № 47, Октябрь, 2002.
3. Извлечение мелкого золота с помощью винтовых сепараторов. Прокопьев С.А., Тиунов Ю.А., Болотин М.Л.,— ООО НПФ «Спирит», Вагнер В.А., Попов В.Р. — ЗАО «Прииск Удерейский», Золотодобыча, № 147, Февраль, 2011.
4. Минеев Г.Г. Возможности добычи золота подземным выщелачиванием россыпей/ Г.Г. Минеев, А.М. Шутова // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. 1979. – № 4. – с. 110 – 115.
5. А.С. Медведев. Выщелачивание и способы его интенсификации. М. 1. МИСИС. 2005.
6. Александрова Т.Н., Литвинова Н.М., Богомяков Р.В. К вопросу извлечения мелкодисперсного золота из песков россыпных месторождений /Т.Н. Александрова, Н.М. Литвинова, Р.В. Богомяков // Горный информационно-аналитический бюллетень. –2011. –№ 2. – с. 319 – 323.
7. Aylmore M.G., Muir D.M. Thiosulfate leaching of gold - A review.// Minerals Engineering 6 2001, V. 14, P. 135 – 174.
8. 15. Grosse A.C., Dicinoski G.W,.Shaw M.J, Haddad P.R. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review).// Hydrometallurgy, 2003, V. 69, P. 1 – 21.
9. 16. Vinh H.H., Lee J.C., Jeong J., Huynh T.H., Jha M.K. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones.// Journal of Hazardous Materials, 2010, V. 178, P. 1115 – 1119.

10. Bean S.L. Thiosulfates. In Kroschwits . (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, NewYork, 1997, p. 51 – 68.
11. Byerley J.A., Fouda S.A., Rempel G.L. Kinetics and mechanism of the oxidation of thiosulfate ions by copper (II) ions in aqueous ammonia solution.// J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, P. 889 – 893.
12. Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K., Vanriemsdijk W.H. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model // Environ. Sci. Technol., 1996., Vol. 30, P. 1687 – 1698.
13. Баранова Н.Н., Варшал Г.М., Велюханова Т.К. Комплексообразующие свойства природных органических веществ и их роль в генезисе золоторудных месторождений // Геохимия, 1991, № 12. с. 1799 – 1803.

УДК 621.746.58.001.57

И.М. Шанин, В.Ю. Бажин
(Санкт-Петербургский Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»)

МНОГОУРОВНЕВОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ВЫСОКОАМПЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Одной из проблем управления современными алюминиевыми электролизерами является контроль ненаблюдаемых технологических параметров процесса, таких как криолитовое отношение, уровень металла, форма рабочего пространства, температура электролита. Существующие способы контроля не обеспечивают эффективного регулирования и питания глиноземом и фтористыми солями высокоамперных электролизеров через системы автоматического питания АПГ, что приводит к снижению технико-экономических показателей [1]. Актуальным является повышение эффективности работы высокоамперного алюминиевого электролизера, связанное с усовершенствованием алгоритмов управления и разработки комплексной многоуровневой системы мониторинга с помощью интеллектуальных систем автоматизации.

Для решения данной проблемы необходимо разработать многоуровневую интеллектуальную систему автоматизации технологии электролитического получения алюминия, применение которой приведет к повышению качества управления технологическими параметрами что, в свою очередь, приведет к повышению выхода по току.

На нижнем уровне необходимо установить функциональную зависимость между измеряемыми и не измеряемыми параметрами для усовершенствования локальных алгоритмов в отдельных контурах управления. Так, например, при определении концентрации глинозема в криолит-глиноземном расплаве, применяемые методы имеют следующие недостатки:

1. Необходим отбор проб и проведения лабораторного анализа. Организация пробоотбора и время проведения анализа существенно затягивают процесс определения концентрации, а, следовательно, нельзя достичь максимальной эффективности электролизного производства [2];

2. Косвенные методы имеют достаточно высокую погрешность, а также подразумевают наличие дополнительных устройств, точность которых, зависит от внешних неконтролируемых факторов, таких как температура электролита, состояние поверхности анода, утечки газов, ошибок измерения [3].

Исходя из вышеперечисленных недостатков, наиболее перспективными являются методы аналитического определения концентрации по другим измеряемым параметрам с помощью сложных алгоритмов, требующих наличие мощной современной вычислительной техники. Программа на втором уровне согласует задание по содержанию глинозема с

измеренными данными уровня расплава, температуры и криолитового отношения, и после преобразования их на верхнем уровне АСУ ТП во время поэтапного регулирования электролизеров при определении уровня «шумов» подает индивидуальный сигнал на дозирование сырьем.

Регулирование технологических параметров электролизера по обратной связи в системах с большим запаздыванием и сильными неизмеряемыми помехами приводит к неудовлетворительным результатам. Для решения данной проблемы необходимо применять современные методы управления, основанные на определения математической модели. Математическая модель процесса, вычисляется с помощью программных средств, таких как MatLab, Troubleshooter из пакета Advanced Analytics фирмы GE Fanuc. На рисунке ниже, показан график напряжения на ванне во времени: красным цветом – при регулировании по классической схеме (по обратной связи), оранжевым – уставка, а синим – регулирование по модели. Из рис. 1 видно, что управление по модели позволяет избежать скачков напряжения на ванне за счет упреждающего алгоритма, напротив, как при управлении по классической схеме, сначала происходит отклонение параметра от уставки, а затем система, с помощью регулирующего воздействия, возвращает его в заданное значение.

Для учета взаимовлияния технологических параметров для каждого электролизера, а также влияние анодных эффектов, выполнение регламентных работ на работу всей серии необходимо наличие верхнего (SCADA) уровня автоматизации. Для решения задачи разработан автоматизированный способ занесения в общую базу значений параметров, измеряемых вручную, для исключения влияния человеческого фактора. Так SCADA система, имея полную и оперативную информацию, способна более точно анализировать состояние серии алюминиевых электролизеров и выдавать управляющие уставки, учитывая все факторы, влияющие на качество управления процессом электролиза.

Для возможности прогнозирования поведения технологическим процессом в масштабе цеха в систему необходимо включить оперативный контроль работы кремниево-преобразовательной подстанции (КПП). Для улучшения работы системы стабилизации тока с помощью дросселей насыщения, а, следовательно, снижения неравномерности

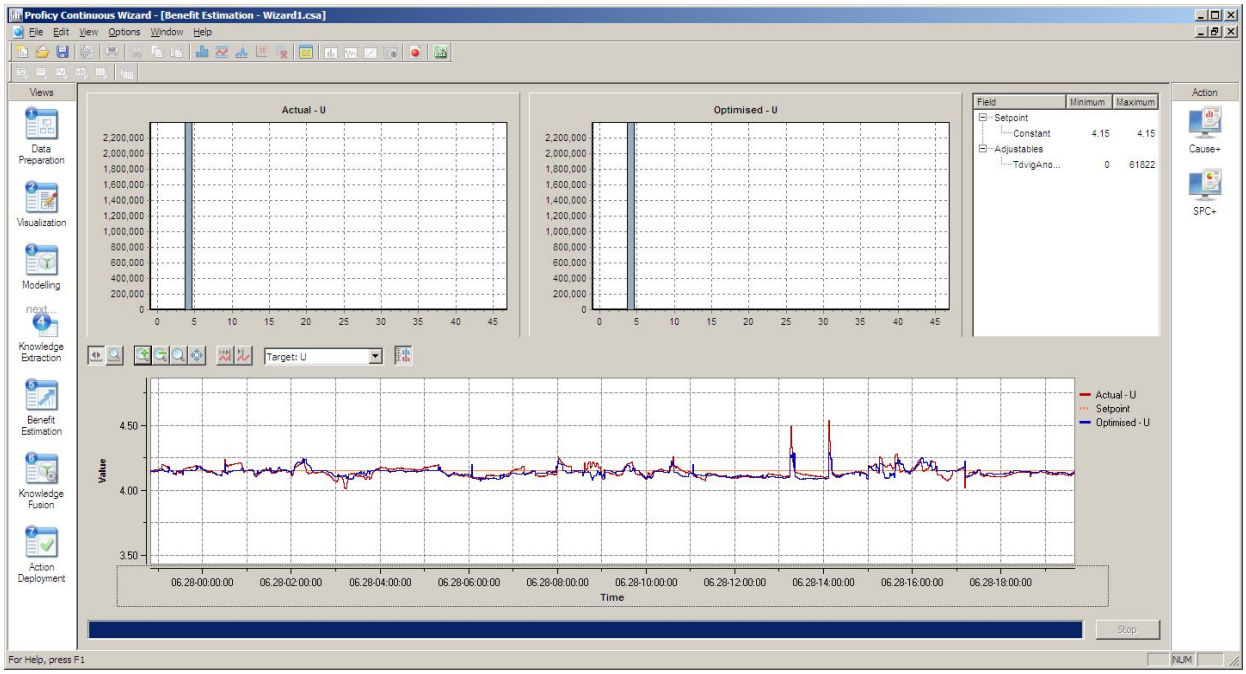


Рис. 1. График напряжения от времени по различным схемам управления

распределения тока [4], необходима информация от каждого электролизера и всей серии. Таким образом, создав многоуровневую (иерархическую) систему мониторинга основных технологических параметров, можно добиться значительного повышения эффективности управления процессом электролиза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А.,/ Металлургия алюминия – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999, – 438 с.
2. Сизяков В.М. Состояние и перспективы развития производства алюминия / В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин, А.А. Власов // Металлург. 2010. № 7.с. 2 – 6.
3. Меликянц Р.В., Мироненко Э.Т., Штеренбург Е.И., Явно З.З. Автоматизированные системы обслуживания алюминиевых электролизеров. Москва. 43 с.
4. Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. Монография. Стабилизация и модуляция тока электролизной серии. СибГИУ. – Новокузнецк, 2011. – 151 с.
5. Вольфсон Г.Е. Производство алюминия в электролизерах с обожженными анодами / Г.Е. Вольфсон, В.П. Ланкин. М.: Металлургия, 1974. 136 с.

УДК 66.088

С.А. Конаков, В.В. Кржижановская
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ

Компьютерное моделирование сложных физико-химических процессов производства изделий наноэлектроники и микросистемной техники является неотъемлемой частью разработки и оптимизации современных технологий. Ключевым аспектом при этом является точность модели и её способность предсказывать новые результаты [1].

Целью исследования являлась разработка многофакторной компьютерной модели технологического процесса плазмохимического осаждения тонких пленок нитрида кремния, для её дальнейшего применения при решении исследовательских и производственных задач.

Подобная задача уже решалась различными группами исследователей [2 – 4]. Однако представленные работы отличаются ограниченностью рассматриваемых параметров и отсутствием подробного сравнения с экспериментом. Отличительной особенностью настоящей работы является рассмотрение типового промышленного процесса, а также анализ влияния параметров на химический состав пленки.

Обзор литературных источников, посвященных рассматриваемому технологическому процессу, позволяет говорить, что для большого числа практически важных задач можно разрабатывать модель на основе ограниченного числа ключевых параметров, перечень которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

Ключевые параметры модели

Параметр	Название	Обозначение	Диапазон значений
r_i – исходные данные	Давление	P	0,5 – 5 Торр
	Расход силана (5 % SiH_4 в Ar)	$[SiH_4]$	25 – 500 ст.см^3/мин
	Расход аммиака	$[NH_3]$	0 – 25 ст.см^3/мин
	Расход азота	$[N_2]$	0 – 800 ст.см^3/мин
	Температура подложки	T	300 – 700 К
	Мощность плазмы	W	5 – 1000 Вт
q_i – результаты расчетов	Скорость осаждения	R	1 – 100 нм/мин.
	Концентрация кремния в пленке	C_{Si}	25 – 70 ат.%
	Атомное соотношение кремния к азоту в пленке	Si/N	0,6 – 0,9

Разрабатываемая модель должна производить расчеты скорости осаждения и состава пленки нитрида кремния на основе исходных значений технологических параметров. Кроме того, в модели необходимо учесть то, что процесс является нестационарным, а геометрия процессной камеры и применяемая в расчетах система химических реакций существенно влияют на получаемые результаты.

Критерием точности для построенной модели является безразмерный параметр K (в общем случае вектор с элементами K_i), который определяется следующим выражением:

$$K_i = Max(\left| q_i - q'_i \right| / q'_i),$$

где q_i – значения, полученные в результате численного моделирования, q'_i – экспериментальные данные. При этом модель считается приемлемой, когда для всех переменных выполняется условие $K_i \leq \varepsilon_i$, где ε_i – допустимая погрешность по параметру q_i.

Если в распоряжении имеется набор экспериментальных данных для проверки результатов моделирования, то в этом случае можно говорить, что основная задача сводится к обоснованному выбору параметров модели при которых будет выполняться условие $K < \varepsilon$.

В рассматриваемых условиях задачи можно принять, что модель является применимой при отклонении скорости осаждения R не более чем на $\varepsilon_1 = 10$ %, и атомного соотношения кремния к азоту в пленке Si/N не более чем на $\varepsilon_2 = 15$ %.

В настоящей работе разработана модель процесса плазмохимического осаждения тонких пленок нитрида кремния на технологической установке «Plasmalab system 100». Для проверки модели были проведены экспериментальные работы во время стажировки в «Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf». Определение скорости осаждения производилось на основании измерений толщины пленок методом эллипсометрии. Химический состав определялся методом Фурье-ИК спектроскопии.

Разработанная модель реализована в программном пакете CDF-ACE+. В основе лежат предположения о ламинарном газовом потоке, и о возможности применения уравнений Навье-Стокса в подходе динамики сплошной среды. Некоторые детали используемой модели изложены в работах [5, 6]. Химические взаимодействия в плазме между исходными газовыми компонентами, которые приводят к осаждению пленки нитрида кремния, описаны системой гомогенных и гетерогенных реакций, разработанной на основе публикаций [2, 4].

Рассмотрим результаты расчетов с использованием модели и данные, полученные в эксперименте, в зависимости от различных значений технологических параметров.

Изменение суммарного газового потока с сохранением пропорции подачи газов приводит к нелинейному изменению скорости осаждения. Модель показывает существование максимума при расходе 765 ст.см^3/мин, в то время как экспериментальные данные такого поведения не обнаруживают. Однако малая ширина диапазона изменения параметра не позволяет однозначно определить причину существования указанных отклонений. Тем не менее, значение параметра K_1 не превышает 3 %. Химический состав пленок в серии изменяется слабо и отклонение результатов расчетов составляет не более 5 %.

Увеличение потока силана со 100 до 400 ст.см^3/мин при фиксированном общем расходе приводит к уменьшению скорости осаждения. Экспериментальные и расчетные зависимости представлены на рис. 1. Значение параметра K_1 в этом случае также менее 3 %. Анализ результатов моделирования позволяет объяснить характер обнаруженных закономерностей. С увеличением расхода силана падает концентрация электронов и групп NH_2, которые в данных условиях лимитируют процесс осаждения пленки нитрида кремния. Уменьшение расхода силана приводит к значительным изменениям химического состава пленки и к обогащению её кремнием. Так для образца с $[SiH_4]$ = 100 ст.см^3/мин $Si/N' = 0{,}71 \pm 0{,}05$, в то время как расчетный параметр $Si/N = 0{,}64$ ($K_2 < 10$ %).

Увеличение расхода аммиака с 5 до 20 ст.см^3/мин приводит к уменьшению скорости осаждения пленки. Результаты моделирования и экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии ($K_1 < 3$ %), как представлено на рис. 2. Модель показывает, что концентрация аммониевых радикалов возрастает с увеличением расхода аммиака, причем с различной скоростью: концентрации $Si(NH_2)_4$, $HSi(NH_2)_3$ и $Si(NH_2)_3$ возросли значительно больше, чем $HSi(NH_2)$. Можно сделать вывод о том, что при малом расходе аммиака происходит преимущественное образование соединений со связями Si-H, а не Si-NH_2, что непосредственно влияет на свойства нитрида. Экспериментальная оценка состава пленки для

$[NH_3]$ = 5 ст.см^3/мин составляет Si/N' = 1,55 ± 0,05, в то время как расчетный параметр Si/N = 1,36 (K_2 < 13 %).

Серия экспериментов и расчетов при увеличении мощности ВЧ разряда с 5 до 20 Вт показывает, что в этом случае возрастает скорость осаждения пленки. Сравнение численных и экспериментальных данных дает значение параметра K_1 < 6 %. Значительного изменения химического состава при этом не происходит.

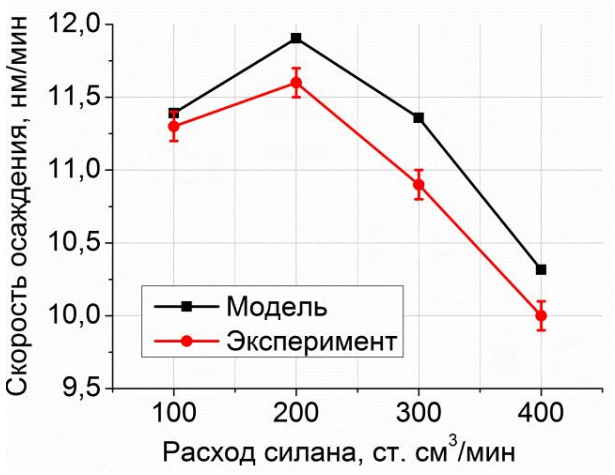


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения от расхода силана

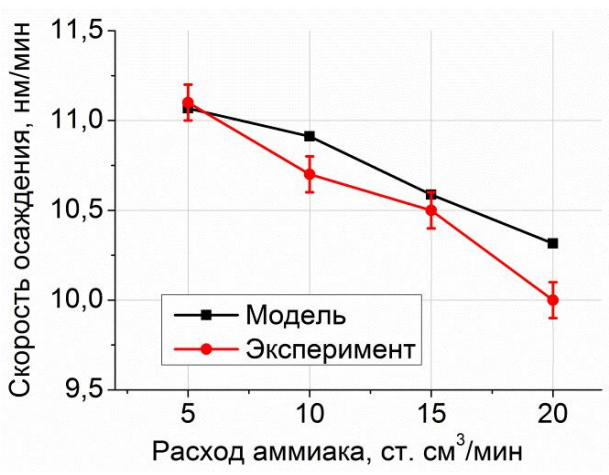


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения от расхода аммиака

Таким образом, можно заключить, что разработанная модель процесса плазмохимического осаждения нитрида кремния позволяет с приемлемой точностью получать значения скорости осаждения пленки и её химического состава в рассматриваемом диапазоне технологических параметров. Разработанную модель можно использовать для оптимизации технологических процессов, а также для создания принципиально новых технологий с целью применения их в области нано- и микросистемной техники.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Александров С.Е., Болдырев Ю.Я., Петухов Е. П. и др. Высокопроизводительные вычисления и нанотехнологии на примере задач газофазного синтеза. // Труды Международной научной конференции «Научный сервис в сети Интернет: экзафлопное будущее». М.: Изд-во МГУ, 2011 г. с. 41.
2. M.J. Kushner, Simulation of the gas-phase processes in remote-plasma-activated chemical-vapor deposition of silicon dielectrics using rare gas-silane ammonia mixtures // J. Appl. Phys. –1992. – Vol. 71. – No. 9. – P. 4173 – 419.
3. A. Dollet, J.P. Coudere, B. Despax, Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapour deposition reactor // Plasma Sources Sci. Technol. – 1995. – Vol 4. – P. 94 – 106.
4. M. Bavafa, H. Ilati, B. Rashidian, Comprehensive simulation of the effects of process conditions on plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride // Semicond. Sci. Technol. – 2008. Vol. 23. – No. 9. – 19 p. doi:10.1088/0268-1242/23/9/095023.
5. С.А. Конаков, В.В. Кржижановская Сравнение двух моделей плазмохимических процессов при осаждении нитрида кремния // Труды международной научно-практической конференции «XL НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ». – Изд-во Политехнического университета, Санкт-Петербург, 2011. – Часть VI. – с. 132 – 134.
6. Конаков С.А. Дипломная работа «Моделирование и оптимизация технологического процесса плазмохимического осаждения (PECVD) нитрида кремния», Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2013, 126 с.

УДК 543.5.

А.Д. Литошина, М.Е. Ледяев (Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева)

МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО МОНИТОРИНГА ГАЗОВЫХ СРЕД

Хроматографические методы последние десять лет, бесспорно, занимают ведущие позиции среди физико-химических методов анализа природных и техногенных объектов. Согласно публикациям последних двадцати лет, газовая хроматография применяется, главным образом, для анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов и напитков, лекарственных средств, для клинических исследований, в судебной медицине. Она широко используется в газовой, энергетической, химической и нефтехимической промышленности [1]. Основными тенденциями аналитического приборостроения является миниатюризация, повышение экспрессности анализа и мобильности приборов [2].

На кафедре химии СГАУ ведется активная работа по созданию газового микрохроматографа для экспресс-определения летучих органических и неорганических соединений на основе конструкционных узлов в микроисполнении. Предложены конструкции микродозатора газовый проб, отличающийся уменьшенными габаритными размерами, уменьшенным объемом дозирования для предупреждения перегрузки аналитических микроколонок. Для определения содержания разделенных веществ в потоке газа-носителя в разработанном микрохроматографе используется детектор по теплопроводности [3]. Предложенная конструкция отличается уменьшенным объемом рабочей камеры и увеличенным омическим сопротивлением чувствительных элементов, что позволяет снизить инерционность и работать с капиллярными колонками [4 – 5]. Для удобства монтажа прибора в минимальном объеме применялись электронагреватели, представляющие из себя полимерную подложку с металлическим напылением. Данная технология позволяет получать дешевые нагреватели с практически любой геометрией.

Целью данной работы являлось разработка и создание аналитических колонок для газового микрохроматографа.

В ходе работы разработаны, изготовлены и исследованы микронасадочные капиллярные колонки различной геометрии (по классификации Березкина В.Г. [6]), в том числе новые типы хроматографических колонок – микроколонки на плоскости. Данные колонки представляют собой пластину 1 с каналами в виде спирали 2, стеклянной пластины для герметизации 3 и вклеенных капилляров 4 для коммуникаций входа и выхода колонки (Рис. 1).

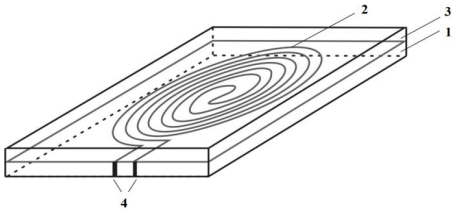
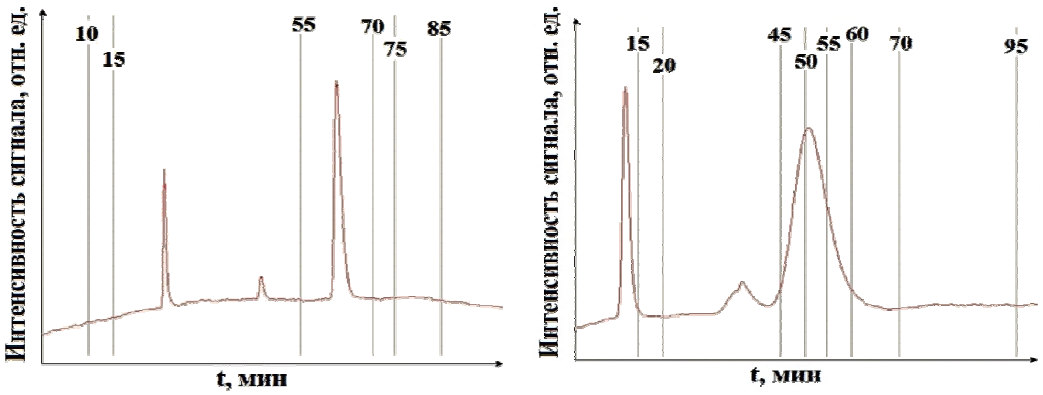


Рис. 1. Общий вид
аналитической микроколонки
на плоскости

На рис. 2 представлены примеры хроматограмм, полученных на открытой капиллярной колонке и микронасадочной капиллярной колонке, заполненных молекулярными ситами CaA.

При переходе от открытой капиллярной колонки 15 м × 0,32 мм к микронасадочной капиллярной колонки на плоскости 0,45 м×0,53 мм эффективность колонки, рассчитанная по метану уменьшается с 6664 до 181 теоретических тарелок, степень разделения пары азот/метан снижается с 5,60 до 1,00. Но при снижении эффективности колонки более чем в 40 раз, фактор разделения уменьшается только в 2,5, что говорит о том, что в микронасадочной капиллярной колонке селективные свойства адсорбента проявляются более эффективно.



а *б*

Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси «O_2-N_2-CH_4», полученные с использованием открытой капиллярной колонки 15 м × 0,32 мм (*а*) и микронасадочной капиллярной колонки на плоскости 0,45 м × 0,53 мм (*б*) при T = 50 °C и F = 6 мл/мин

Несмотря на сниженную эффективность микроколонок на плоскости по сравнению с традиционными колонками, они позволяют разделять целевые компоненты, и при приблизительно одинаковом времени анализа габариты системы разделения, т.е. хроматографической колонки значительно снижаются.

ЛИТЕРАТУРА:

1. В.А. Даванков, Я.И. Яшин. Сто лет хроматографии.//ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. 2003. – Том 73, № 7. – с. 637 – 646.
2. Золотов Ю.А. Тенденции в аналитическом приборостроении // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 2. с. 115.
3. Арутюнов Ю.И., Платонов И.А., Устюгов В.С., Милочкин Д.А., Давыденко С.В., Авдеев С.В., Тройников В.А. Детектор по теплопроводности для газовой хроматографии. Патент РФ № 2266534 от 02.02.2004. // Бюл. Изобр. № 35 от 20.12.2005.
4. Платонов И.А., Арутюнов Ю.И. Малоинерционный детектор по теплопроводности // Вестник СамГУ. 2006. – № 6/1 (46). – с. 291 – 297.
5. И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов. Оценка основных технических характеристик малоинерционного детектора по теплопроводности // Вестник СамГУ. 2006. – № 6/1 (46). – с. 280 – 291.
6. В.Г. Березкин. Капиллярная газотвердофазная хроматография // Успехи химии. – 1996. – № 65 (11). – с. 991 – 1002.

УДК 66.091.3-977

А.С. Кондратьева, Л.А. Филатов
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА НИКЕЛЯ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ БИС-(ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)НИКЕЛЬ-O_2-O_3-Ar

Технология получения различных приборов электронной техники включает в себя этап конструирования и получения тонких, в том числе оксидных, пленок различного функционального особого назначения: полупроводниковых, диэлектрических, проводящих, магнитных и т.д. Разработка проводящих прозрачных материалов относится к одним из актуальных задач микро- и оптоэлектроники. Она должна позволить изготавливать химически совместимые конденсаторные электроды для оксидных диэлектрических материалов и проводящие прозрачные электроды для оптических устройств (свето- и фотодиоды, мониторы компьютеров и др.). К одним из наиболее перспективных подобных материалов относится оксид никеля [1 – 4]. Помимо того тонкие пленки оксида никеля являются электрохромным материалом [2], на основании которого может быть построена, например, работа энергосберегающих дисплеев. Кроме электронных приложений слои оксида никеля используются как катализатор для органического синтеза и, благодаря этому, материал задействован для решения экологических и энергетических задач, например, при пиролизе биомассы в биоэнергетике [3].

Одним из наиболее перспективных методов получения тонких пленок различных веществ является химическое осаждение из газовой фазы, обладающее рядом преимуществ [4]: высокие скорости роста, простота и дешевизна оборудования, характер продукта контролируется параметрами процесса (температурой, парциальными давлениями реагентов, резидентным временем).

Авторами [1] для получения слоев оксида никеля предлагается использовать систему (циклопентадиенил)никель-O_2-Ar, однако получаемые при пониженном давлении пленки имеют зеренную структуру преимущественной ориентации (111), содержат металлический никель и большое количество углерода, что значительным образом влияет на свойства получаемых покрытий.

Требуется изучение физико-химических закономерностей процесса получения слоев в системе бис-(этилциклопентадиенил)никель (ЭЦПН)-O_3-Ar химическим осаждением из газовой фазы, так как предлагаемая система никем ранее не рассматривалась.

Целью представляемой работы было экспериментальное исследование возможности получения тонких пленок оксида никеля в системе ЭЦПН-O_3-O_2-Ar, изучение закономерностей процесса, а так же сравнение в результатами осаждения в системе ЭЦПН-H_2-Ar [5].

Процесс проводился в горизонтальном кварцевом реакторе с «горячими стенками». Подложки (КЭФ-7,5 (100)) размещались вдоль потока. Аргон использовался в качестве газа-разбавителя и газа-носителя паров бис-(этилциклопентадиенил)никеля. Общий расход рабочей смеси составлял 200 мл/мин., расход подаваемого в озонатор кислорода 40 мл/мин; общее давление – 840 Па; температура осаждения 350 – 450 °С; P(ЭЦПН) = 75 Па; $P(O_3)$ = 6,2 Па. Структура и состав получаемых тонких пленок анализировалась путем Фурье ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для определения распределения газовых потоков, температуры и давления проводилось моделирование их с помощью пакета Comsol Multiphysics. Было показано, что вблизи зоны и в зоне осаждения имеет место ламинарный поток, распределение

температурного поля и давления также указывают на постоянство рассчитываемых параметров.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения получаемых пленок. Они представляют собой гладкие плотные слои, состоящие из частиц средним диаметром 20 нм, с хорошей адгезией к подложкам Si (100). Зависимость скорости роста пленок оксида никеля от температуры (Рис. 2), перестроение данной зависимости в аррениусовских координатах позволяет оценить энергию активации процесса, которая составляет 55 кДж/моль, что ниже, чем в для системы ЭЦПН-H_2-Ar (116 кДж/моль).

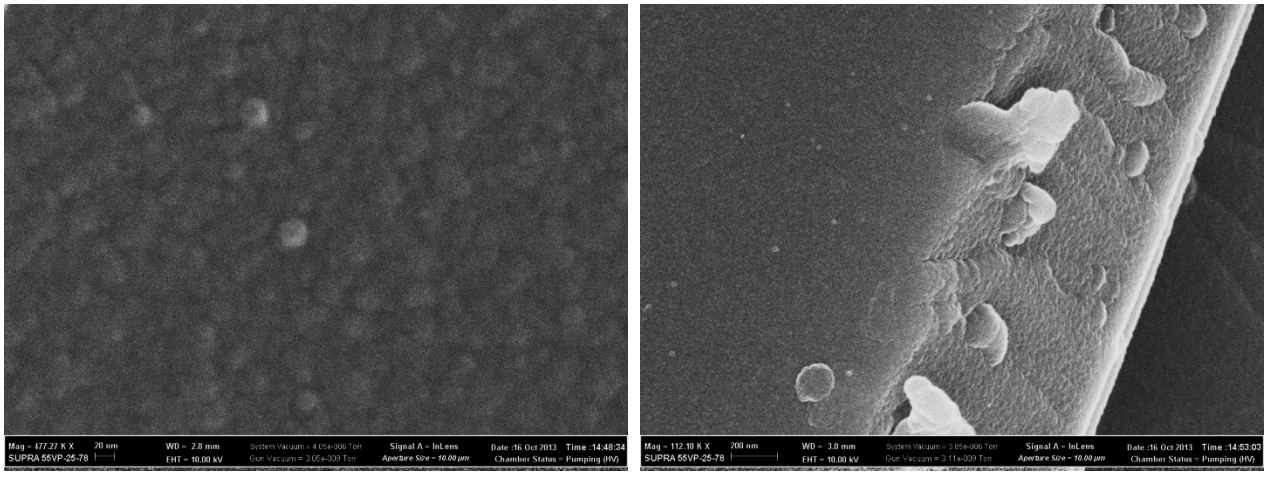


Рис. 1. СЭМ изображения слоя оксида никеля, полученного при 350 °С

На ИК-спектрах пропускания пленок оксида никеля (рис. 3) наблюдались полосы поглощения с максимумом пропускания в области 450 – 530 $см^{-1}$, характерные для колебаний связей Ni-O [1 – 2, 6], полос в районах 1500 – 1700 и 3700 $см^{-1}$, характерных для физически

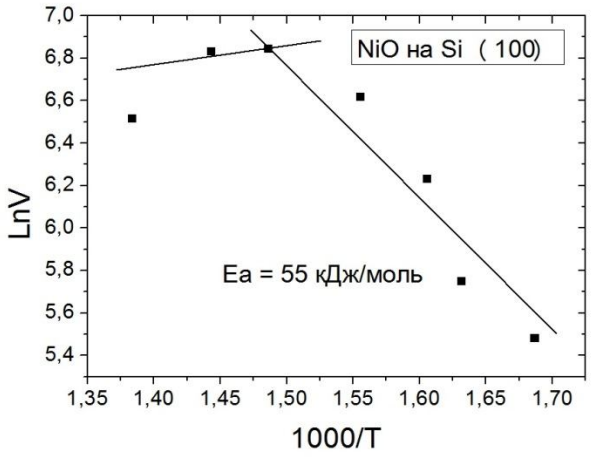


Рис. 2. График зависимости скорости осаждения от температуры в аррениусовских координатах

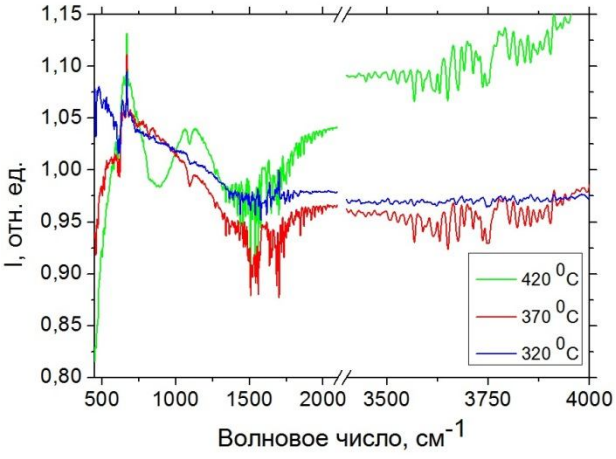


Рис. 3. ИК спектры слоев оксида никеля, полученных при разных температурах

сорбированной воды [6]. При высоких температурах появляется поглощение в области 750 $см^{-1}$, характерных для колебаний связи Si-O. Это подтверждается наличием пика поглощения связи Si-O-Si около 1100 $см^{-1}$. Увеличение температуры приводило к изменению

наклона зависимости, что может свидетельствовать об изменении толщины слоя. О том же свидетельствовало изменение цвета слоя по длине образца.

Сравнение результатов осаждения слоев на одной установке и в близких условиях для систем реагентов ЭЦПН-O_3-O_2-Ar и ЭЦПН-H_2-Ar показывает (таблица 1), что в случае использования озона скорость осаждения была выше, энергия активации процесса ниже, пленки получались более гладкие и с лучшей адгезией.

Таблица 1

Сравнение результатов осаждения в системах ЭЦПН-O_3-O_2-Ar и ЭЦПН-H_2-Ar [5]

	ЭЦПН-O_3-O_2-Ar	ЭЦПН-H_2-Ar
Энергия активации	55 кДж/моль	116 кДж/моль
Скорость роста	90 нм/час	80 нм/час
Т излома аррениусовской зависимости	670 K	810 K
Характеристика слоев, адгезия	Плотные, гладкие, с хорошей адгезией	Рыхлые слои, состоящие из агломератов, плохая адгезия

В результате работы впервые экспериментально показана возможность получения сплошных гладких пленок оксида никеля в системе ЭЦПН-O_3-O_2-Ar. В выбранных условиях осаждения рассмотрена температурная зависимость скорости осаждения и морфологии тонких пленок оксида никеля.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Jin-Kyu Kang, Shi-Woo Rhee. Chemical vapor deposition of nickel oxide films from Ni(C5H5)2/O2 // Thin Solid Films. – 2001. – 391. – p. 57 – 61.
2. B. Subramanian, M. Mohammed Ibrahim. Structural, optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films // J. Mat. Sci: Mater. Electron. – 2009. – 20. – p. 953 – 957.
3. Jianfen Li, Rong Yan, Bo Xiao, David Tee Liang, Dong Ho Lee. Preparation of Nano-NiO Particles and Evaluation of Their Catalytic Activity in Pyrolyzing Biomass Components† // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – 10.1021/ef700283j. – p. 1 – 8.
4. Pavel Moravec, Jiří Smolík, Helmi Keskinen, Jyrki M. Mäkelä, Snejana Bakardjieva, Valeri V. Levdansky. NiOx Nanoparticle Synthesis by Chemical Vapor Deposition from Nickel Acetylacetonate // Mat. Sci.and App. – 2011. – 2. – p. 258 – 264.
5. V.S. Protopopova, S.E. Alexandrov. Mass-spectrometric and kinetic study of Ni films MOCVD from bis-(ethylcyclopentadienyl) nickel. // Surf. And Coat. Tech. – 2013. – 230. – p. 316 – 321.
6. A. Bahari, K. Taghavi, N. Ghorbanzadeh, S. Asadolahzadeh. Investigation of NiO/SiO2 nanostructural properties via XRD, X-powder and FTIR techniques // Proceedings.– 2012. – ICNS4. – p. 319 – 320.

УДК 54.05

А.С. Петров, М.В. Барышникова

(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА

Создание имплантатов – высокотехнологичных устройств, способных заменить функции поврежденных органов и тканей живого организма – является важной задачей, поскольку её решения определяет качество жизни человека. При разработке подобных систем особое внимание уделяется используемым материалам. Для уменьшения риска отторжения имплантата при его изготовлении используют биосовместимые материалы, под

которыми понимают вещества, способные встраиваться в организм пациента, не вызывая побочных клинических проявлений и индуцируя клеточный и тканевой ответ, необходимый для достижения необходимого терапевтического эффекта [1].

В настоящее время распространенными материалами, используемыми для изготовления имплантатов, являются нержавеющая сталь, титан и различные сплавы на основе Co, Mo, Ni и Cr [2]. Эти материалы называют биоинертными, поскольку они не вызывают отрицательной реакции со стороны организма. Однако это также означает их неспособность к активному созданию на своей поверхности костной ткани (остеоинтеграции), что могло бы уменьшить длительность процесса восстановления после установки имплантата. В этой связи актуальной задачей является создание биоактивных покрытий, которые позволят ускорить процесс остеоинтергации [3]. Одним из главных претендентов на роль биоактивного материала является диоксид титана. Известно, что при выдержке в физиологическом растворе на нём формируется слой гидроксиапатита кальция – основной минеральной составляющей костной ткани [4]. Важной прикладной задачей является выявление характера зависимости биоактивных свойств диоксида титана от его строения.

Целью данной работы является установление характера влияния фазового состава и морфологии диоксида титана на его биоактивные свойства. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

−сформировать слои диоксида титана различного строения;

−исследовать морфологию и состав полученных слоёв диоксида титана;

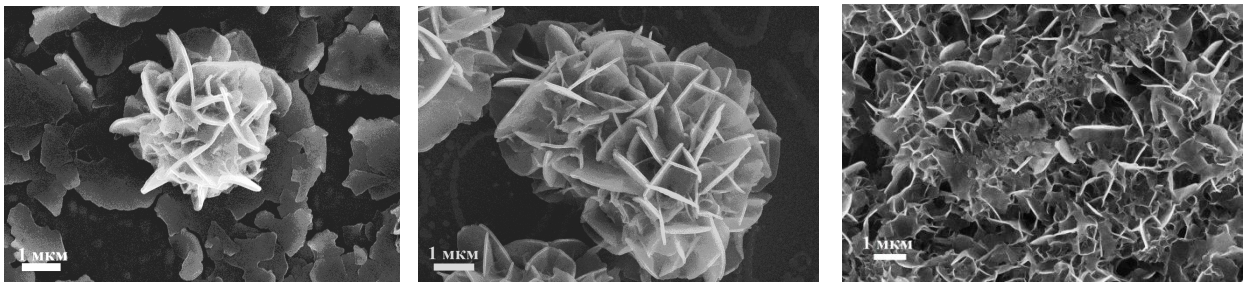
−исследовать биоактивные свойства полученных слоёв диоксида титана методом.

Слои диоксида титана, характеризующиеся различным строением, были получены методом химического осаждения из газовой фазы. Пять образцов слоя диоксида титана на кремниевой пластине (КЭФ-4,5 (100)) были получены в вертикальном реакторе с холодными стенками при температурах 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C. В качестве реагентов использовались тетраизопропилат титана (ТИПТ) и кислород. Варьирование температурой процесса позволило управлять фазовым составом и морфологией диоксида титана. Образцы, полученные при температуре 300 °C, характеризуются преобладанием аморфной фазы. При увеличении температуры до 500 °C наблюдается рост кристаллической фазы в форме анатаза, при этом в интервале 400 – 500 °C образуются слои, состоящие из кристаллитов с преимущественной ориентацией (текстурированные слои). Осадки, полученные до 400 °C состояли из крупных зёрен размером до 1,5 мкм, а сформированные при $Ts > 400$ °C представляли собой плотный массив однородных по высоте и округлых в плане частиц диаметром 50 нм.

Для оценки биосовместимости полученные образцы диоксида титана помещались в фосфатно-солевой буферный раствор Дульбекко (DPBS), моделирующий неорганический состав плазмы крови [5]. Отличия от плазмы крови минимальны, они заключаются в повышенном содержании ионов Cl^- и отсутствием анионов SO^{4-}. В рабочем растворе образцы диоксида титана выдерживались при температуре 37 °C в течение 10 суток. Об образовании гидроксиапатита кальция судили по результатам микроанализа, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и абсорбционной ИК спектроскопии.

После выдержки в растворе Дульбекко на диоксиде титана, состоящем преимущественно из кристаллической фазы, было заметно невооруженным глазом образование белого осадка. Результаты исследования поверхности этих образцов методом

РЭМ свидетельствуют об образовании на диоксиде титана, состоящем из разориентриованных кристаллитов анатаза, слоя, характеризующегося морфологией, типичной для гидроксиаппатита кальция (Рис. 1.*а*,*б*). На поверхности текстурированного TiO_2 морфология образованного из рабочего раствора материала была иной (Рис. 1.*в*).



а) *б)* *в)*

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности исследованных на биоактивность образцов диоксида полученного при Ts = 350°C (*а*), Ts = 400°C (*б*) и Ts = 500°C (*в*)

ИК спектр материала, образованного на нетекстурированном TiO_2, содержит интенсивный пик с максимумом около 1030 $см^{-1}$ и менее интенсивные компоненты при 980 $см^{-1}$ и 1100 $см^{-1}$, соответствующие различным колебаниям атомов фосфорно-кислородной группы (PO_4). Подобный спектр присущ гидроксиапатиту кальция. Спектр осадка, полученного на текстурированном диоксиде титана, свидетельствовал об образовании вещества с другой структурой, что согласуется с данными РЭМ. Результаты микроанализа свидетельствуют об образовании на всех образцах TiO_2 осадка, характеризующегося соотношением Ca/P близким соотношению в гидроксиапатите кальция со стехиометрическим составом.

Результаты работы показали, что скорость образования гидроксиаппатита на слое диоксида титана, содержащем преимущественно кристаллическую фазу, значительно выше, чем на аморфном TiO_2. При этом на диоксиде титана, состоящем из кристаллитов анатаза с преимущественной ориентацией, образования гидроксиапатита кальция не происходит.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 304 с.
2. Berner S., Dard M., Gottlow J., Molenberg A., Wieland M. Titanium-Zirconium: A novel Material for Dental Implants // European Cell and Materials.–2009.–V. 17.–P. 16.
3. Muddugangadhar B.C., Amarnath G.S., Tripathi S. Biomaterials for dental implants: An overview // International Journal of Oral Implantology and Clinical Research.–2011.–V. 2.–№ 1.–P. 13 – 24.
4. Mao C., Li H., Cui F., Ma C., Feng Q. Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization // Journal of Crystal Growth.– 1999.–V. 206.–P. 308 – 321.
5. Anmin H., Tong L., Ming L., Chengkang C., Huiqin L., Dali M. Preparation of nanocrystals hydroxyapatite/TiO2 compound by hydrothermal treatment // Applied Catalysis B: Environmental.–2006.–V. 22.– P. 41 – 44.

УДК 53.097

М.А. Просников
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СТЕКЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Одной из важных задач плазмоники является получение структурированных стеклометаллических композитов, используемых в качестве волноводов, резонаторов, концентраторов и других элементов [1] работающих в режиме сверхвысоких (ТГц) частот [2]. Кроме того в 2003 году были впервые описаны нанометровые источники оптического излучения, так называемые спазеры (SPASER, Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation) [3], первый из которых был создан в 2009 году [4]. Вышеперечисленное доказывает необходимость исследований в данной области.

В работе рассмотрен метод получения наночастиц серебра из стекол состава $Na_2O - SiO_2 - ZnO - Al_2O_3 - AgO_2 - CeO_2$, с весовой концентрацией AgO_2 0,5 % при облучении электронами с энергией в диапазоне 5 – 30 кэВ на установке JEBD-2, с последующей термообработкой.

Для стекания заряда, на поверхность стекла наносилась тонкая пленка алюминия, толщиной 20 – 40 нм, которая, после облучения химически удалялась травлением в растворе KOH. Как показывают результаты моделирования методом Монте-Карло (Рис. 1), эта пленка проницаема электронами, направленными нормально поверхности, с энергией от 5 кэВ. ПЭМ-снимок приповерхностного слоя стекла с полученными наночастицами приведен на рис. 2.

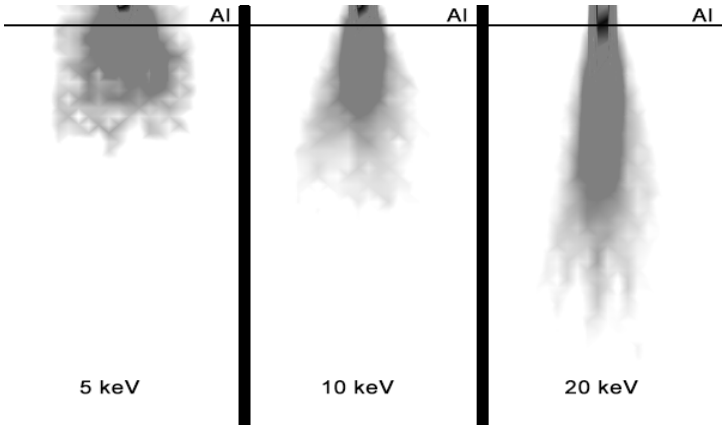


Рис. 1. Распределение электронов в стекле с пленкой алюминия толщиной 50 нм (отделена тонкой горизонтальной линией) для электронов с энергиями 5, 10, 20 кэВ

Спектры поглощения стекол после облучения (энергия электронов 20 кэВ, доза облучения 2 мК/см^2, время облучения 40 с, плотность тока 50 мкА/см^2) и различным временем термообработки при 500 °С приведены на рис. 3.

Считается [5], что процесс образования слоев наночастиц состоит из нескольких стадий, а именно, формирования приповерхностного отрицательного заряда под действием электронного пучка, в который диффундируют положительно заряженные ионы серебра,

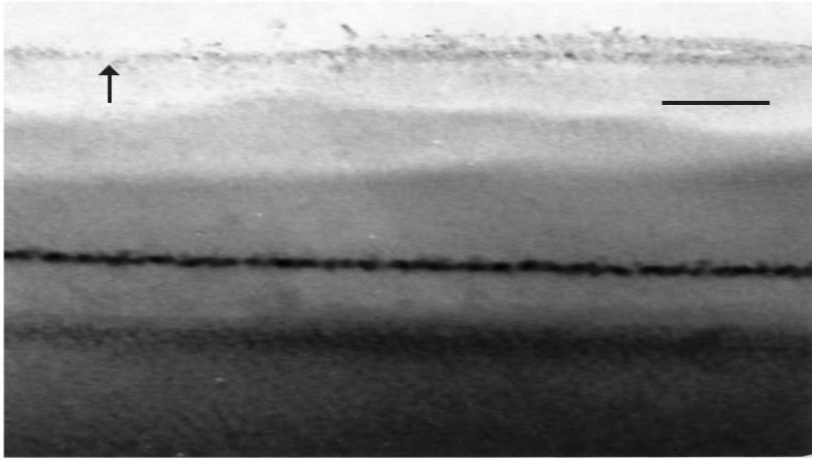


Рис. 2. Стрелкой указано направление к поверхности стекла, масштабный отрезок 100 нм [5]

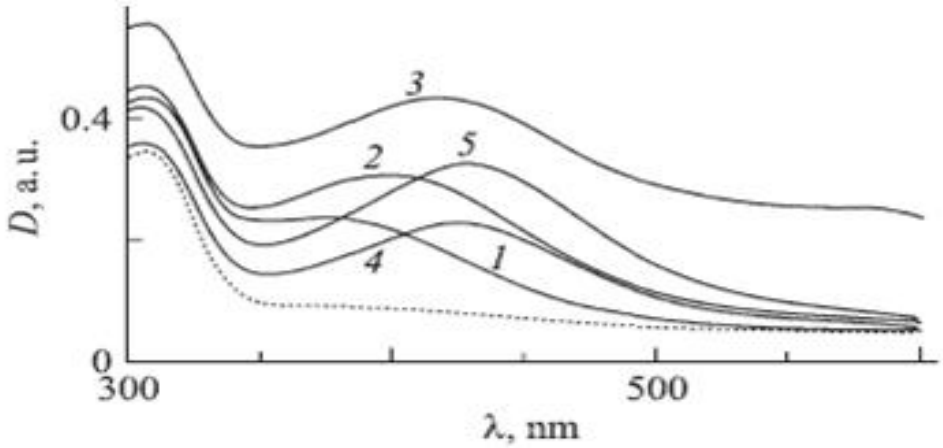


Рис. 3. Спектральные зависимости оптической плотности стекол: 1 – до термообработки, 2 – 1 ч, 3 – 3 ч, 4 – 4 ч, 5 – 6 ч, пунктирная линия – до облучения

которые, впоследствии, восстанавливаются термализованными электронами и ионами сурьмы с образованием атомов серебра. Далее, в процессе термообработки, происходит агрегация атомов серебра с образованием наночастиц.

Таким образом, в ходе эксперимента продемонстрирована возможность получения наночастиц серебра путем обработки электронным пучком серебросодержащих стекол.

Перспективами развития приведенного метода может являться управление пучком (развертка в растр) для формирования двумерных плазмонных структур без использования литографических масок или, в связи с высокой стоимостью серебра, насыщение приповерхностных слоев стекла ионами серебра методом ионного обмена [6].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Zayats A.V., Smolyaninov I.I., Maradudin A.A. // Nano-optics of surface plasmon polaritons // Phys. Rep. 2005. Vol. 408. P. 131 – 314.

2. Ekmel ozbay // Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at nanoscale Dimension // Science. 2006. Vol. 311 P. 189 – 183

3. David J. Bergman, Mark I. Stockman // Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90.
4. Katherine Bourzac // The Smallest Laser Ever Made // MIT Tech. Rev. 2009.
5. А.И. Игнатьев, А.В. Нащекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвиров и др. // Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // ЖТФ. 2008. Том 81.
6. П.А. Образцов, А.В. Нащекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидорови др. // Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена // ФТТ. 2013. Том 55.

УДК 621.793

Л.А. Филатов, К.С. Тюриков
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

РОЛЬ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Одной из задач современной микроэлектроники является низкотемпературное получение тонких слоев нитрида. Свойства диэлектрических слоев аморфного нитрида кремния обладают свойствами, обеспечивающими возможность широкого их использования в микроэлектронных технологиях [1 – 2].

Среди низкотемпературных способов получения слоев нитрида кремния наиболее широкое распространение получили ионноплазменные [3 – 4] и плазмохимические [5 – 6] методы. Первые имеют ограниченное применение вследствие нестационарности процессов при распылении мишени, существенным отклонением получаемых покрытий от стехиометрии и радиационного воздействие плазмы на поверхность подложек. Однако, и вторая технология имеет ряд существенных недостатков [1].

В данной работе для получения нитрида кремния предлагается метод плазмохимического осаждения из газовой фазы в удаленной плазме. С помощью данного метода удается частично преодолеть указанные выше недостатки [1]. Несмотря на многолетний опыт использования метода, он остается малоизученным и, вероятно, поэтому слабо используется в промышленности. Поэтому исследование процессов осаждения в удаленной плазме является весьма актуальным. В экспериментальной части данной работы рассматривается роль общего давления в реакторе на осаждение нитрида кремния. В классических системах плазмохимического осаждения роль параметра рассмотрена, например, в [6]. С повышением значения параметра увеличивается скорость осаждения. Для варианта с удаленной плазмой влияние общего давления не должно быть идентичным из общих плазмохимических соображений, что было показано экспериментально [7].

В работе использовалась установка, состоящая из газовакуумной системы, реакционной камеры и системы для генерации индукционно связанного электрического ВЧ разряда (рабочая частота 13,56 МГц). Реакционная камера (Рис. 1) состоит из двух частей. Верхняя часть изготовлена из кварцевой трубы диаметром 60 мм и предназначена для генерации плазмы в среде азота и аргона. Она герметично соединена с нижней камерой, выполненной из нержавеющей стали, где осуществляется осаждение материала на подложку.

В нижнюю камеру осуществляется подача аргоново-силановой смеси с помощью торообразного газораспределителя, расположенного над подложками. Общее давление в системе варьировалось в диапазоне 30 – 70 Па. Остальные технологические параметры были фиксированы: температура осаждения – 250 °С, суммарный расход газов – 100 мл/мин., расход азота – 50 мл/мин., расход аргона-разбавителя азота – 30 мл/мин., расход силана –

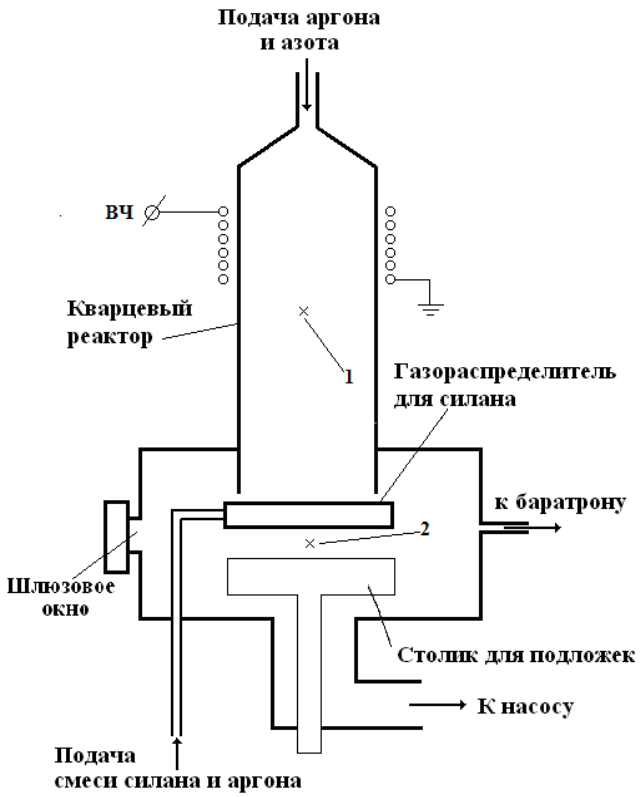
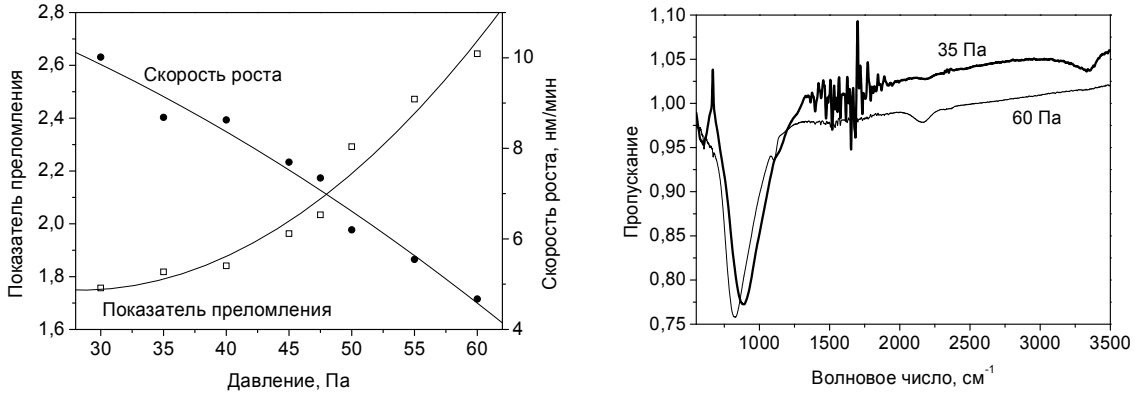


Рис. 1. Схема реакционной камеры

0,44 мл/мин., расход аргона-разбавителя силана – 19,56 мл/мин., поглощаемая плазмой мощность – 27,5 Вт. Для анализа полученных образцов использовались Фурье ИК-спектроскопия, (спектрометр ФСМ 1201) и эллипсометрия (эллипсометр ЛЭМ-3М, длина волны 632,8 нм), позволяющая определить толщину и показателя преломления слоев. Оптическая эмиссионная спектроскопия в диапазоне длин волн 360 – 800 нм использовалась для анализа плазменной среды (оптический комплекс на базе монохроматора МДР-12).

На Рис. 2.*а* представлены полученные экспериментальные зависимости скорости роста слоев и их показателя преломления от общего давления в реакторе. Наблюдается монотонное снижение скорости роста с давлением, что можно связать с нехваткой активных частиц. Анализ спектров ИК пропускания образцов (рис. 2.*б*) подтверждает данные выводы. Слои, полученные при 35 Па, характеризовались большим содержанием связанного с азотом водорода, что давало поглощение в области 2000 $см^{-1}$ и смещение полосы валентных колебаний Si-N к 890 $см^{-1}$. С повышением давления наблюдается смещение полосы валентных колебаний Si-N к 825 $см^{-1}$, убывает поглощение на валентных колебаниях N-H (3360 $см^{-1}$), повышается поглощение на валентных колебаниях Si-H (2000 $см^{-1}$).

Чтобы определить, какие процессы в рассматриваемых условиях обеспечивают текущую концентрацию метастабильного азота, рабочая плазменная среда анализировалась методом оптической эмиссионной спектроскопии. Для плазмохимических превращений, приводящих к осаждению нитрида кремния, важнейшим агентом является атомарный азот



а) *б*)

Рис. 2. Зависимость *а*) скорости роста слоев, их показателя преломления;
б) ИК-спектров пропускания от общего давления в системе осаждения

[1, 7 – 8]. Основной механизм рекомбинации атомарного азота сопровождается безизлучательным переходом молекулы азота в $B^3\Pi_g$ возбужденное состояние [8]. Релаксация такого азота по переходу $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ сопровождается характеристическим излучением в области 450 – 1000 нм. Поэтому относительное изменение интенсивности данного излучения может служить косвенным показателем изменения концентрации атомарного азота [8]. Систему соответствующих полос спектра называют свечением Левиса-Релея.

Оптические эмиссионные спектры плазменной среды вблизи индуктора (точка 1) не показали заметной зависимости интенсивности свечения Левиса-Релея от давления в рассмотренном диапазоне его значений. Из чего можно сделать вывод, что возбуждение молекулярного азота в состояние $B^3\Pi_g$ определяется лишь величиной поглощенной электрической мощности.

Спектры, полученные при съемке в точке 2, показали (Рис. 3), что при увеличении общего давления число частиц возбужденного азота в среде уменьшается. Это свидетельствует о существенной интенсификации релаксационных процессов в областях, удаленных от источника плазмы. Потеря активных частиц плазмы, в том числе рекомбинация атомарного азота, позволяет объяснить снижение скорости роста слоев и доли в них азота.

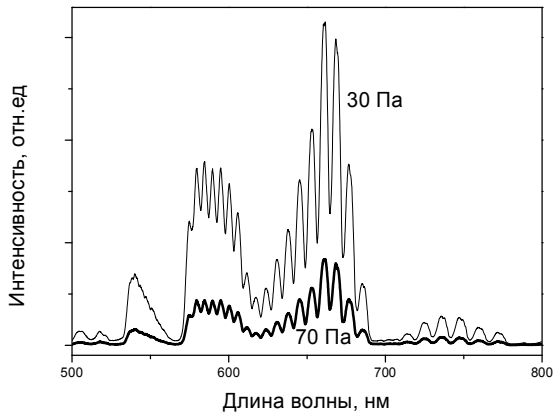


Рис. 3. Эмиссионные спектры плазменной среды

В работе рассмотрено использование плазмохимического метода осаждения слоев нитрида кремния с удаленной плазмой. Результаты осаждения и контроль рабочей среды выявили сильное влияние общего давления на релаксацию метастабильного азота вне области генерации разряда и его слабую роль при синтезе атомарного азота внутри области генерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. S.E. Alexandrov, M.L. Hitchman. Plasma enhanced chemical vapour deposition processes / Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications, Royal Society of Chemistry, 2009, P. 494 – 534.
2. C.-H. An, M.S. Lee, H. Kim // J. Electrochem. Soc., 155 (11), G247-G252, 2008.
3. B. Kim, S. Lee // Met. Mater. Int., Vol. 16, No. 4 (2010), P. 633 – 637.
4. J. Xiaoyun, X. Zheng, T. Yu, Z. Chunlan, W. Wenjing, Z. Suling // Proc. of ISES World Congress 2007 (Vol. I – Vol. V), 2009, P. 1185 – 1188.
5. В.А. Бабуров, В.Е. Земляков, В.А. Красник // Электронная техника, сер. 1, вып. 2(505), С. 50 - 56.
6. K.R. Lee, K.B. Sundaram, D.C. Malocha // J. mat. sci.: mat. in electron. 4 (1993), P. 283 – 287.
7. S.E. Alexandrov, M.L. Hitchman, A.Yu. Kovalgin // Adv. mat. for opt. and electron., 8, 1998, P. 23 – 29.
8. P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker, M. Moisan, A. Ricard // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 550 - 556.

УДК 54.084

Г.А. Янкевич, А.А. Уваров
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЗОНДОВОЙ ДИАГНОСТИКИ ВЫСОКОПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ В УСТАНОВКЕ ГЛУБОКОГО ТРАВЛЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Плазмохимические процессы используются в широком спектре областей технологии: при получении порошкообразных материалов, осаждении покрытий, в полупроводниковой микроэлектронике и производстве интегральных схем. Вместе с тем для оптимизации процессов необходимо иметь представление об основных характеристиках плазмы, таких как потенциал плазмы, ее плотность, температура электронов, распределение электронов и ионов по энергиям, поскольку они определяют такие параметры технологического процесса как скорость химических реакций, энергия ионов приходящих на стенки реактора [1 – 2].

К настоящему времени для измерения данных величин существуют несколько различных методов таких как: СВЧ диагностика плазмы [1], оптическая диагностика [1], а так же метод Ленгмюровской зондовой диагностики [1 – 2]. Зондовый метод является наиболее удобным, универсальным и позволяет определять локальные характеристики плазмы.

В типичном случае электрическим зондом называется металлический электрод небольших размеров, который вводится в исследуемую область плазмы [3]. Измерения заключаются в регистрации зондового тока в зависимости от величины приложенного к зонду напряжения, то есть определении зондовой вольтамперной характеристики (ВАХ), анализ которой позволяет определить параметры плазмы. В идеализированном случае из ионного тока насыщения, соответствующего участку ВАХ при отрицательных значения напряжения на зонде, можно определить плотность плазмы, а на участке перехода ионного тока насыщения в электронный ток насыщения можно определить потенциал плазмы и среднюю температуру электронов. Однако в реальных ВАХ из-за влияния ряда факторов (загрязнение поверхности зонда, возмущение плазмы зондом, колебания потенциала плазмы, и др.) не удается снять характеристику, обладающую ярко выраженными особенностями, необходимыми для определения параметров [2, 4]. Для преодоления этих трудностей существуют различные варианты зондовой диагностики, такие как методы одиночного, двойного и тройного зондов (не редко называемый методом противозонда) [2 – 4]. Особенные сложности при диагностике ВЧ плазмы возникают при исключении влияния ВЧ колебаний потенциала плазмы на вид зондовой характеристики, поэтому используют метод позволяющий исключить их влияние на форму ВАХ [2, 5].

Исходя из вышесказанного, для диагностики плазмы в установке были разработаны подходы определения параметров плазмы с использованием одиночного зонда с реализацией метода ВЧ компенсации колебания потенциала плазмы с пространственным разрешением, а так же устройство ввода движения в вакуум, которое позволяет осуществлять перемещение зонда в плазмохимическом реакторе.

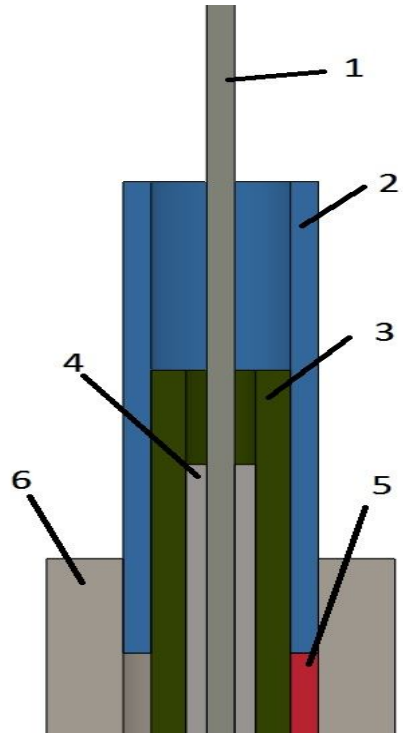


Рис. 1. Зонд для диагностики плазмы:
1 – вольфрамовая нить; 2 – рубка из никелевой фольги; 3 – керамический изолятор; 4 – стальная трубка;
5 – проводка ВЧ компенсации;
6 – керамическая оболочка зонда

Сконструированный зонд, изображенный на рис. 1, был разработан с использованием пакета САПР SolidWorks 2010. Наконечник зонда, принимающий ток заряженных частиц плазмы, выполнен из вольфрамовой нити диаметром 0,2 мм и длиной 13 мм. Нить находится в тонкой стальной трубке, отделяющей ее от керамического цилиндрического изолятора, для увеличения длины линии тока, с целью минимизировать влияние заряда накопленного на поверхности на ток зонда. Для восприятия ВЧ колебаний плазмы используется трубчатый металлический электрод, выполненный из никелевой фольги, который расположен между внешней керамической оболочкой зонда и цилиндрическим керамическим изолятором, что необходимо для восприятия ВЧ колебаний плазмы. От него сделан отвод электрического сигнала.

Для измерения и записи ВАХ плазмы разработана электрическая цепь, схема которой приведена на рис. 2, позволяющая проводить многократные измерения ВАХ с последующим ее усреднением. Сигнал с зонда, а так же сигнал с дополнительного никелевого электрода поступают в модуль ВЧ компенсации, в котором происходит их сложение. Это позаоляет поддерживать разность потенциалов между зондом и плазмой на постоянном уровне. Сигнал с дополнительного электрода проходит через конденсатор, чтобы избежать попадание постоянного тока в сигнал с зонда. Для того чтобы заблокировать прохождение ВЧ тока в измерительную линию в модуле ВЧ компенсяции установлен полосно-заграждающий фильтр, в виде паралленого калебательного контура, настроеного на частоту ВЧ колебаний плазмы. Токовый сигнал зонда с использованием блока преобразования сигнала, трансформируется в напряжение с его последующим усилением. Для подачи напряжения на зонд используется генератор сигналов произвольной формы. Регистрация напряжения на зонде, а так же зондового сигнала, пропорционального зондовому току, проводится с помощью цифрового запоминающего осциллографа, с последующим усреднением серии ВАХ. В последствии полученные данные обрабатываются на компьютере.

Перемещение зонда в плазме производилось за счет сконструированного устройства вакуумного ввода движения (Рис. 3) в реактор установки, размещенного на боковом фланце реактора. Разработанная конструкция позволяет проводить измерения профиля параметров плазмы ВАХ в двух плоскостях. При этом изменение положения зонда по радиусу реактора возможно проводить в рамках одного технологического процесса. Радиальное перемещение реализовано с помощь вакуумного ввода, проходящего через входной фланец реактора, передающего вращательное движение на вертикальный кронштейн, скользящий по направляющим рельсам. Поступательное движение кронштейна обеспечивается резьбовым соединением с вакуумным вводом. В свою очередь к кронштейну присоединена опора зонда. Перемещение зонда по вертикали реализовано с помощью опоры зонда, в котором расположены несколько отверстий под направляющие. Изменения положения зонда в

вертикальном направлении реализовано за счет изменения положения монтажа опоры зонда на кронштейне.

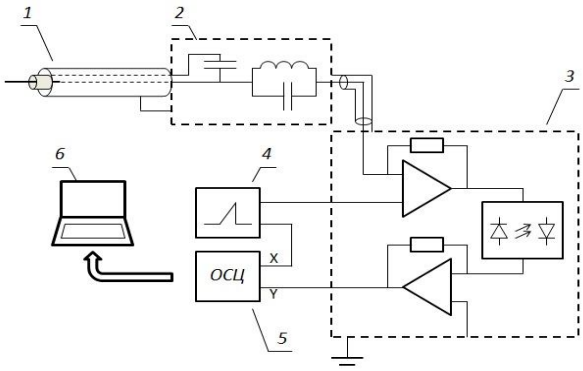


Рис. 2. Электрическая цепь регистрации зондового сигнала: 1 – зонд в плазме; 2 – модуль ВЧ компенсации сигнала зонда; 3 – блок преобразования сигнала; 4 – генератор сигналов произвольной формы; 5 – цифровой осциллограф; 6 – компьютер

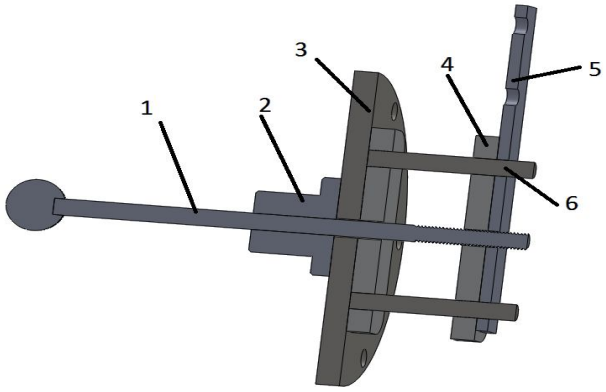


Рис. 3. Вакуумный ввод движения: 1 – вакуумный ввод; 2 – уплотнитель; 3 – входной фланец реактора; 4 – вертикальный кронштейн; 5 – опора зонда; 6 – направляющие

В результате проведенного анализа литературных источников была выработана методика зондовой диагностики плазмы в установке глубокого травления карбида кремния. В ходе работы был сконструирован ВЧ компенсированный одиночный зонд, а так же электрическая цепь регистрации сигнала зонда. Для перемещения зонда в реакторе был разработан способ манипуляции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Экспериментальные методы диагностики плазмы: учеб. пособие для студ. вузов / В.И. Давыденко, А.А. Иванов, Г. Вайсен. – Н.:НГУ, 1999. – 148 с.
2. Langmuir Probe Diagnostics: Mini-Course on Plasma Diagnostics, IEEE-ICOPS meeting, Jeju, Korea/Francis F. Chen – Electrical Engineering Department University of California, Los Angeles – June 5, 2003 – 42 с.
3. Метод электрических зондов Ленгмюра: учеб. пособие для студ. вузов /Ершов А.П. – Описание задачи спецпрактикума. – М.: Физический факультет МГУ. 2007. 26 с.
4. Диагностика плазменных технологических систем: учеб. пособие для студ. вузов / Дудин С.В., Зыков А.В., Фареник В.И. – Харьков : ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009 – 34 с.
5. J.P. Sheehan and N. Hershkowitz. Emissive probes: topical review // Plasma sources science and technology – 18 November 2011 – 23 p.

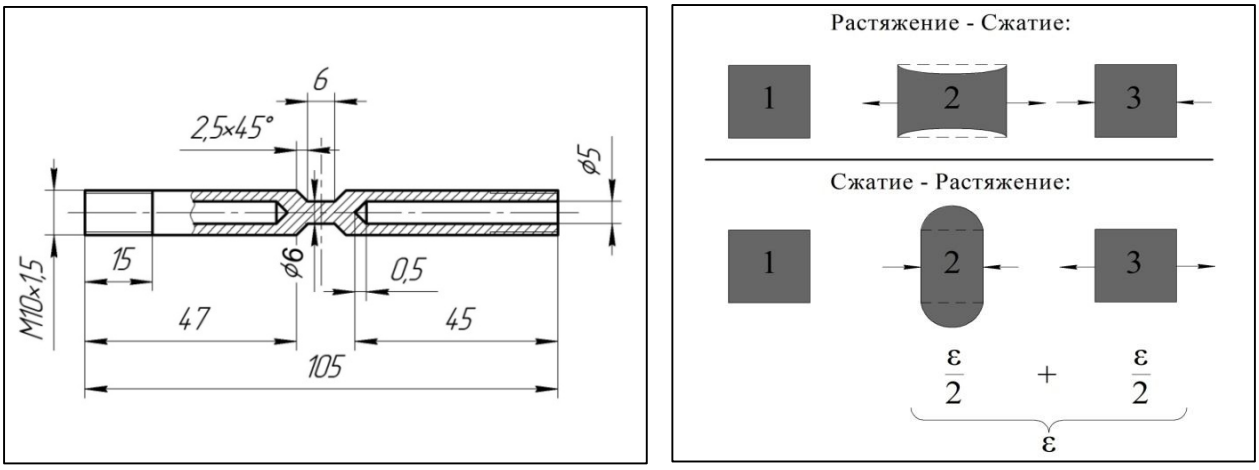
СЕКЦИЯ «ТЕРМИЧЕСКАЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ»

УДК 621.77

П.С. Жителев, Ю.А. Безобразов
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ РАСТЯЖЕНИЕ-СЖАТИЕ ДЛЯ ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МНОГОСТАДИЙНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Основной этап разработки новых технологий – физическое моделирование. Для физического моделирования процессов пластической деформации материалов разрабатываются специализированные испытательные комплексы. Лучшими в мировой практике на сегодняшний день признаны установки Gleeble фирмы DSI. Комплекс Gleeble-3800 изготовлен в модульном исполнении и предназначен для имитации процессов термомеханической обработки. К основному силовому блоку подсоединяются модули: Pocket Jaw (растяжение-сжатие), Torsion (кручение), HydraWedge (одноосное сжатие) и MaxStrain (2D ковка). Часто для моделирования многостадийной пластической деформации [1] используют метод кручения и одноосного сжатия, на модулях Torsion и Hydrawedge, соответственно. Новый предлагаемый метод физического моделирования многостадийной пластической деформации на комплексе Gleeble-3800 представляет собой циклическое воздействие на материал растяжением-сжатием. Для реализации этой методики на Gleeble были разработаны специальные образцы (Рис. 1.*а*), которые обеспечивают устойчивость пластической деформации, при этом однократная степень деформации ε делится на две деформации: сжатие (или растяжение) на ε/2 и растяжение (или сжатие) на ε/2. Такое разбиение одной деформации на две противоположные по знаку позволяет исключить образование бочки или шейки после каждого этапа обработки (Рис. 1.*б*).



а) *б)*

Рис. 1. Моделирование многостадийной пластической деформации на модуле Pocket Jaw симулятора Gleeble: *а*) разработанный образец; *б*) схема очага деформации 1 – исходное состояние, 2 – после растяжения (сжатия), 3 – после сжатия (растяжения)

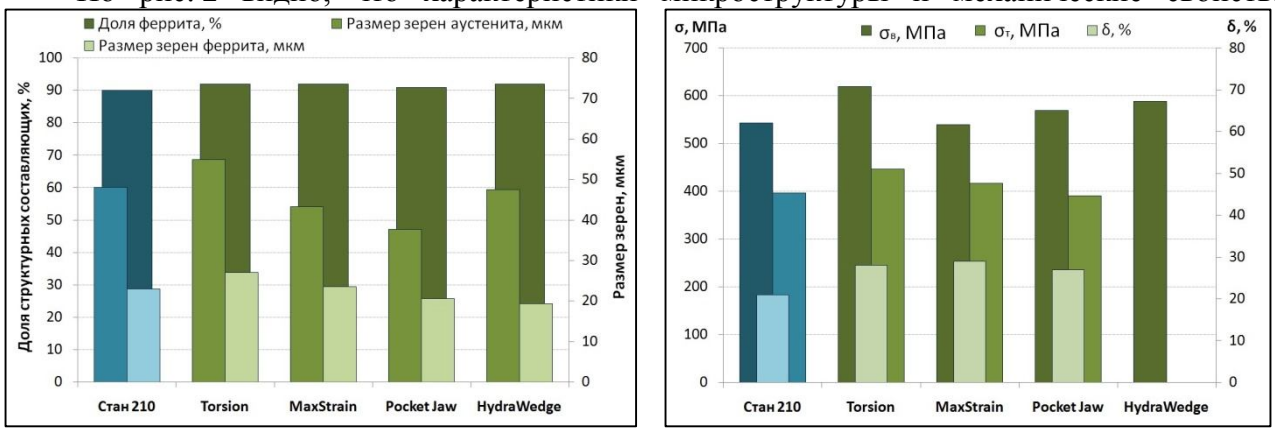
Цель эксперимента – это сравнение микроструктуры и свойств материала после реальной прокатки на лабораторном стане 210 с микроструктурой и свойствами материала, обработанного на различных модулях термомеханического симулятора Gleeble-3800 по режиму в табл. 1 с последующим охлаждением со скоростью ~ 1 °С/сек. При проведении эксперимента использовались две марки стали 09ГСФ и D40S из сортамента стана 2000 ОАО «СеверСталь». После обработки стали построены кривые пластического течения материала на каждой стадии деформации, проведён количественный анализ полученных структур и определены механические свойства полученных материалов (Рис. 2, 3).

Таблица 1

Моделируемый режим горячей прокатки

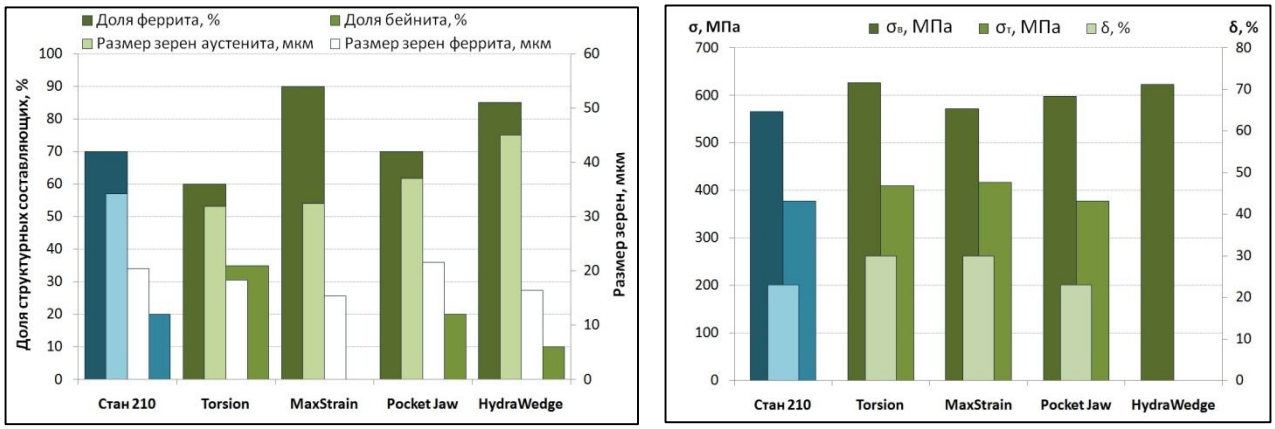
Характеристики режима деформации	№ прохода			
	1	2	3	4
Истинная степень деформации, отн.ед.	0,24	0,27	0,30	0,23
Скорость деформации, $с^{-1}$	2,39	2,03	2,5	2,49
Температура, °С	1030	1025	1020	980
Время после деформации, сек	7,5	7	5,5	–

По рис. 2 видно, что характеристики микроструктуры и механические свойства



а) *б)*

Рис. 2. Результаты анализа микроструктуры (*а*), механических свойств (*б*) стали 09ГСФ после физического моделирования на комплексе Gleeble в сравнении с прокатанными образцами



а) *б)*

Рис. 3. Результаты анализа микроструктуры (*а*), механических свойств (*б*) стали D40S после физического моделирования на комплексе Gleeble в сравнении с прокатанными образцами

материалов, обработанных на Gleeble, незначительно отличаются от структуры и свойств этих сталей после прокатки на стане 210. Но наилучшее совпадение с прокатанными образцами по механическим свойствам показали образцы, обработанные на модуле Pocket Jaw, среднее отклонение составляет: 6 % по σ_B, 1 % по σ_T и 15 % по δ. Следует отметить, что кривые пластического течения по новой методике на модуле Pocket Jaw хорошо согласуются с кривыми для модулей HydraWedge и Torsion, как по скорости упрочнения, так и по величине действующих напряжений. Этот факт является главным доказательством одинаковой дислокационной структуры [2 – 6] (плотность и распределение дислокаций) и подтверждает обоснованность замены однонаправленной деформации на две последовательные знакопеременные деформации [7].

Полученные в ходе работы результаты дают основание считать предложенную методику «растяжение-сжатие» теоретически и экспериментально обоснованной, которая может успешно применяться наряду с общеизвестными методами – кручение и одноосное сжатие для моделирования сложных процессов многостадийной пластической деформации металлов, таких как прокатка, ковка, радиальная ковка, штамповка.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bezobrazov Y.A., Kolbasnikov N.G., Naumov A.A. High Strength Dual-Phase Steel Structure Evolution During Hot Rolling // (MS&T'12), Pittsburgh, PA, USA, pp. 1054 – 1061.
2. Бернштейн М.Л. Механические свойства металлов.– М.: Металлургия, 1979.–494 с.
3. Колбасников Н.Г. Физические основы прочности и пластичности металлов: Учебное пособие.– СПб: Изд-во СПбГПУ, 2004.– 265 с.
4. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов.– М.: Металлургия, 1986.– 224 с.
5. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов.– М.: Металлургия, 1983.– 352 с.
6. Судзуки Т. Динамика дислокаций и пластичность: Пер. с япон. – М.: Мир, 1989.– 296 с.
7. Naumov A.A., Bezobrazov Y.A., Kolbasnikov N.G. and Chernikov E.V. Novel Physical Simulation Technique Development for Multistage Metal Plastic Deformation Processing // Materials Science Forum Vol. 762 (2013) pp. 62 – 69.

УДК 620.183

С.А. Гинзбург, В.Д. Андреева

(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

РЕНТГЕНОВСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ СИГМА-ФАЗЫ В СТАЛИ 10Х23Н18

Информация о структуре сталей является определяющей для управления качеством и свойствами металлопродукции. Под термином структура подразумевается вся совокупность структурных параметров, свойственных сталям. Одним из важнейших структурных параметров является фазовый состав, как матрицы, так и выделяющихся избыточных фаз. Фазовый состав сталей играет определяющую роль в формировании их свойств – физических, механических, коррозионных, эксплуатационных.

Как правило, в специальных сталях и сплавах легирующие элементы, входящие в их состав, не являются самостоятельными компонентами, а образуют фазы в дополнение к матрице фазы феррита, аустенита и мартенсита. В семействе карбидов $M_{23}C_6$ (кубический *Fm*3*m*) и M_7C_3 (гексагональный *Pmcm*) карбиды являются наиболее распространенными, но M_6C (*Fd*3*m*) и MC (*Fm*3*m*) карбиды, также присутствуют в некоторых сплавах. Могут

наблюдаться нитриды и интерметаллические фазы: σ (тетрагональная $P4_2/mnm$, a = 8,7961 Å, c = 4,5605 Å), χ (кубическая $Im3m$) и Лавеса η [1 – 2].

Структура и свойства сталей определяются составом и строением фаз, их распределением в структуре и взаимодействием между собой. Поэтому задача исследования фазового состава сталей с помощью рентгеновских методов является актуальной.

Исследовался фазовый состав стали аустенитного класса 10Х23Н18, химический состав которой показан в таблице 1. Образцы представляют собой вырезанные механическим способом участки труб змеевиков, проработавших в агрессивных средах при высоких температурах в течение длительного времени. В этих условиях, как известно, возможно образование сигма-фазы, приводящей к охрупчиванию материала.

Таблица 1

Химический состав стали 10Х23Н18 в % (Fe – остальное)

C	Cr	Ni	Mn	Ti	Si	Cu	S	P
до 0,1	22 - 25	17 - 20	до 2,0	до 0,2	до 1,0	до 0,3	до 0,02	до 0,035

Совокупность проведенных в работе качественного и количественного фазового анализа и результатов выполненных ранее металлографических и электронно-микроскопических исследований, позволили выявить особенности структуры сигма-фазы в стали.

Рентгеноструктурный анализ производился на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в монохроматическом медном Kα-излучении. С помощью порошковой базы дифракционных данных PDF-2 был определен фазовый состав стали, а обработка рентгенограмм по методу Ритвельда позволила рассчитать количественное соотношение фаз, и определить размеры кристаллитов отдельных фазовых составляющих [3]. Электронно-микроскопическое исследование произведено на растровом электронном микроскопе «SUPRA 55VP-25-78» при увеличениях ×700, ×1860 и ×28070.

Вид поверхности трубы со следами коррозии показан на рис. 1. Рентгенофазовый анализ [3] выявил в качестве основной фазовой составляющей легированный аустенит (a = 3,5993 – 3,5995 Å) со следами δ-феррита (α-Fe), содержание σ-фазы FeCr составляет от 1,8 до 3,2 % на поверхности трубы и во внутренних участках соответственно, небольшие количества карбидов типа $M_{23}C_6$ и M_7C_3, оксид хрома Cr_2O_3 и следы карбонитридных и сульфидных фаз (рис. 2).

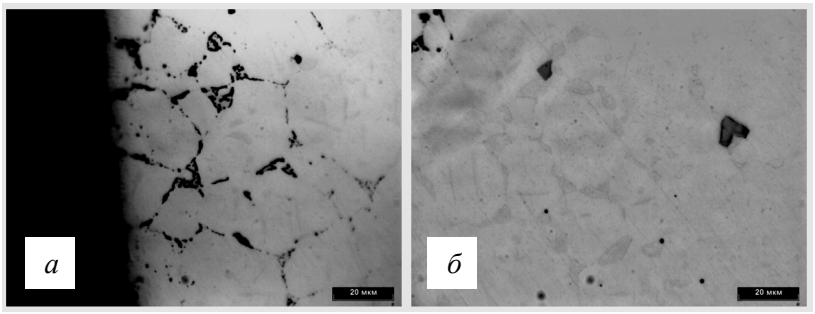


Рис. 1. Микроструктура образца стали 10Х23Н18: межкристаллитная коррозия на поверхности образца (*а*); сетка сигма-фазы с отдельными включениями карбонитридов титана (*б*)

Выделения σ-фазы FeCr расположены вдоль границ зерен (рис. 1.*б* и 3.*а*). Определение химического состава в зоне аустенитной матрицы (точка 1 на рис. 3.*б*) согласуется с марочным составом сплава, а в точках 2 и 3 концентрационное соотношение Cr и Fe – 44 / 46 вес. %, что соответствует σ-фазе (табл. 2).

Полнопрофильный анализ дифрактограммы с расчетом по Ритвельду [4] показал, что кристаллы сигма-фазы обладают преимущественной ориентировкой в направлении плоскостей 310 и 330 и имеют средние размеры от 0,35 до 0,5 мкм. Однако из электронно-микроскопических исследований следует, что частицы σ-фазы представляют из себя пластины размером до 10 мкм и толщиной около 0,5 мкм (рис. 3.*б,в*).

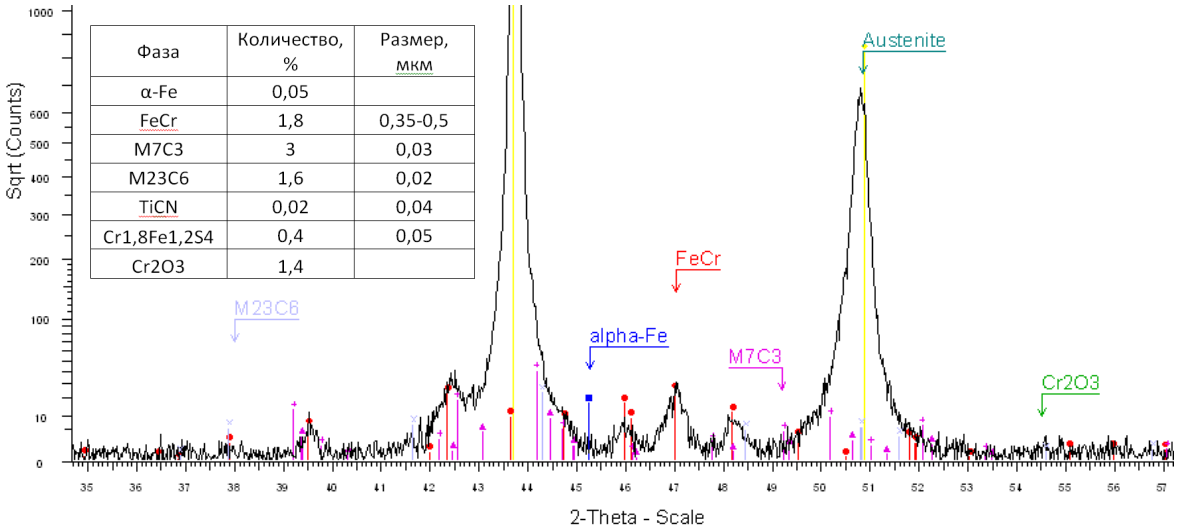


Рис. 2. Результат фазового анализа образца стали (поверхность трубы)

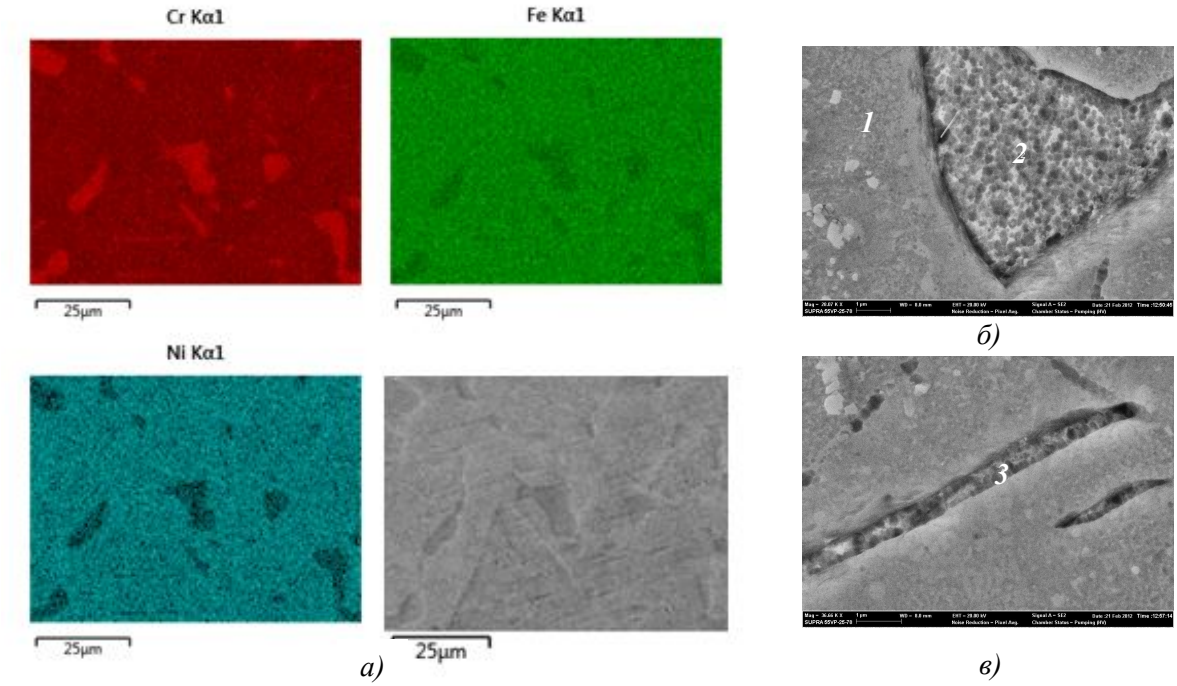


Рис. 3. Изображение микроструктуры во вторичных электронах и в характеристическом излучении (*а*) (внутренняя сторона трубы); отдельная пластинка σ-фазы в различных ракурсах (*б, в*)

Таблица 2

Хим. состав образца в точке 1 (аустенитная матрица) и в точках 2 и 3 (пластина сигма-фазы)

	Точка 1	Точки 2 и 3
Элемент	Вес.%	Вес.%
Si	0,46	1,02
Cr	**21,19**	**44,36**
Fe	**58,04**	**46,52**
Ni	**18,93**	7,27
Mo	-	0,64
Mn	1,38	–
Сумма	100,00	100,00

Анализируя величины физического уширения дифракционных линий 002, 330 и 222 FeCr, расчетом по формуле Лауэ [5]:

$$\beta = \frac{\lambda}{\cos\Theta}\sqrt{\frac{\frac{h^2}{m_x^2 a^4}+\frac{k^2}{m_y^2 b^4}+\frac{l^2}{m_z^2 c^4}}{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}},$$

где λ – длина волны излучения (λ_{Cu} = 1,54178 Å); β – величина физического уширения пика, *hkl* – индексы отражающих граней; m_x, m_y, m_z – число периодов решетки вдоль осей *x*, *y* и *z*, определяющее размер кристалла; $a = b$ = 8,7961 Å, c = 4,5605 Å – параметры решетки в направлениях *x*, *y* и *z*; были вычислены предполагаемые размеры отдельных кристаллитов сигма-фазы в направлениях, перпендикулярных соответствующим плоскостям отражения.

Установлено, что пластины FeCr являются крупными (до 10 мкм) образованиями, состоящими из сориентированных в направлении плоскости 310 и 330 отдельных столбчатых кристалликов размером 0,531 × 0,061 × 0,063 мкм (рис. 4). Электронно-микроскопические исследования (см. рис. 3.*б*) подтверждают достоверность расчетных результатов.

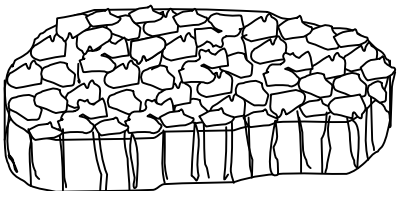


Рис. 4. Схематичное изображение пластины σ-фазы

Таким образом, показано, что современные методы рентгеноструктурного анализа и обработка дифрактограмм по методу Ритвельда позволяют значительно дополнить информацию о тонкой структуре вторых фаз в сталях. Доказано, что пластины сигма-фазы представляют из себя крупные (до 10 мкм) образования, состоящие из сориентированных в направлении плоскости 330 отдельных столбчатых кристаллов размером около 530 × 60 × 60 нм.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Identification of Phases in Stainless Steels, 2010, by Etching –1. George Vander Voort.
2. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless SteelsChih-Chun Hsieh and Weite Wu Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University, 250 Kuo-Kuang Rd., Taic hung 402, Taiwan, 2011.
3. DIFFRACplus Evaluation Package Release 2008-EVA V 14, GmbH, Karlsruhe, Germany.
4. DIFFRACplus TOPAS, Technical Reference. DOC-M88-EXX066, V 4.2-01.2009. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
5. Качанов Н.Н., Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов). Практическое руководство. М.,1969.

УДК 621.182

М.А. Соколова, Е.И. Масликова
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ЗМЕЕВИКОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ИЗ ХРОМОМОЛИБДЕНОВЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В связи с постоянным ростом требований к качеству нефтехимической продукции усложняются условия работы нефтехимического оборудования, особенно при

высокотемпературных процессах в сероводородных и серосодержащих средах. Так как продолжительное воздействие повышенных давлений и температур, агрессивных сред на элементы установок оборудования может привести к достаточно быстрой потере их работоспособности и созданию аварийных ситуаций, нефтехимическое оборудование относится к категории опасных производственных объектов, что требует более тщательного контроля его состояния и применения повышенных мер безопасности [1].

Нагрев углеводородного сырья для различных процессов нефтепереработки осуществляется, как правило, в трубчатых печах, включающих продуктовый змеевик. Надежность работы печи определяется сроком службы трубчатых змеевиков, испытывающих в процессе эксплуатации значительные нагрузки и деформации, обусловленные воздействием высоких температур и состоянием потока внутри труб.

Причиной ограничения срока службы печных змеевиков является, прежде всего, тепловое старение под действием температурных и временных факторов, что приводит к уменьшению длительной прочности металла. Этому способствуют также встречающиеся в практике случаи отклонения от технологического режима эксплуатации нагревательных трубчатых печей, сопряженные со значительным перегревом труб, что неизбежно ведет к аварийным остановкам из-за изменения структурного состояния, соответственно механических свойств металла труб змеевиков и их разрушению.

Активное воздействие среды на металл также способствует существенному снижению долговечности змеевиков реакционных печей. Углеводородное сырье не имеет определенной температуры кипения, и при рабочих температурах и давлении имеет двухфазный состав. В зависимости от гидродинамического сопротивления и других характеристик потока сырья в трубах печного змеевика выделяются участки с различными формами его течения. Это приводит к неравномерному осаждению на стенках трубы технологического осадка, снижению теплоотвода и локальному перегреву металла. Если нефть плохо обессолена или содержит большое количество бензиновых фракций, то возникает опасность отложения минеральных солей в змеевике, закоксовывания и прогара печных труб. При сильных прогарах в тракт дымовых газов может попасть горящее сырье. Большие прогары труб в радиантных секциях змеевиков печей вакуумных установок особенно опасны, так как их трудно визуально обнаружить. Кроме того, через разрывы в трубах в вакуумную колонну могут засасываться дымовые газы. Чтобы предотвратить аварии такого характера, в дымоходы подводится пар, который используется также для систематической продувки всего тракта.

Для изготовления печных змеевиков нефтехимическом производстве применяются трубы из легированных, чаще всего, хромомолибденовых сталей 15Х5М, 15Х5МВФ, 15Х5М, 1Х2М1, Х9М. Печные змеевики установок каталитического риформинга из стали 15Х5М, эксплуатируемые при 550 – 600 °С и давлении 3 – 5 МПа, надежно работают в течение 200000 ч (по результатам длительной прочности) [2 – 3]. Замена труб змеевиков обычно производится по истечении допустимого срока эксплуатации, который составляет около 340000 ч (примерно 40 лет), либо вследствие превышения допустимой твердости (130 – 170 НВ – для основного металла, 250 НВ – для металла сварного шва [4]), либо при возникновении аварийных ситуаций.

В данной работе выполнено исследование более 20 образцов из стали 15Х5М, вырезанных из змеевиков камер радиации и конвекции после аварийных ситуаций и в результате замены труб после истечения или превышения допустимого срока эксплуатации (таблица).

В аварийных ситуациях, связанных с возгоранием и разгерметизацией змеевика, в одних случаях имело место значительное увеличение твердости, прочности и падение ударной вязкости, в других – наоборот, превышение нормативной ударной вязкости с

изменениями в структуре, аналогичными тем, которые характерны для превышения срока эксплуатации. В первом случае изменения механических свойств связаны с охлаждением со скоростью близкой к критической с температур, превышающих критическую точку A_1 во время устранения аварии.

Таблица

Изменение механических свойств после длительных сроков эксплуатации печных змеевиков из стали 15Х5М

К-во образцов, причины вырезки металла	Длительность экспл., ч (годы)	Условия эксплуатации			Механические свойства
		t, °С	*P*, МПа	Среда	
6 – высокая твердость	172800–285120 (20 – 33 года)	380–520	0,64–3,8	нефтепродукт	$\sigma_в$ до 940–1146 МПа $\sigma_т$ до 770–1043 МПа δ = 7–20 % KCV = 22–60 Дж/см^2
1 – разгерметизация после испытаний	362880 (42 года)	480	5,0	Бензин+ВСГ	$\sigma_в$ = 1202,5 МПа $\sigma_т$ = 1174 МПа δ = 7 % KCU = 8–9 Дж/см^2
1 – разгерметизация в процессе работы	362880 (42 года)	480	5,0	Бензин+ВСГ	$\sigma_в$ = 552–608 МПа $\sigma_т$ =382–495 МПа δ = 26–34 % KCU = 277–301 Дж/см^2
1 – возгорание	285120 (33 года)	235	1,40	Бензин НК-180	$\sigma_в$ = 495–506 МПа $\sigma_т$ = 223–230 МПа δ = 35,7–36,2 % KCU = 207–264 Дж/см^2
10 – плановая замена	259200–293760 (30 – 34 года)	200–380	1,4–5,0	Газосырьевая смесь	$\sigma_в$ = 477–540 МПа $\sigma_т$ = 230–290 МПа δ = 25–37 % KCU = 154–305 Дж/см^2
2 – превышение срока эксплуатации	319600–359161 (37 – 42 года)	350–450	1,0–5,0	Газосырьевая смесь	$\sigma_в$ = 477–481 МПа $\sigma_т$ = 255–262 МПа δ = 33–35 % KCU = 296–310 Дж/см^2

Исследование образцов, вырезанных после плановой замены труб, эксплуатировавшихся при температуре 200 – 380 °С и давлении от 1,4 до 5 МПа показало, что механические свойства большинства из них остаются в пределах, разрешенных нормативной документацией.

Исследование структуры и микротвердости сечения трубы змеевика позволило выявить кроме процессов теплового старения обезуглероживание со стороны наружной, а нередко, и внутренней поверхностей трубы. С учетом длительности процесса и состава сырья внутри змеевиков можно предположить наличие водородной коррозии на внутренней поверхности труб, первым признаком проявления которой является обезуглероживание [5].

Неравномерность фазового состава по сечению трубы затрудняет оценку остаточного ресурса. Несмотря на удовлетворительные показатели механических свойств образцов, вырезанных из центральной части сечения трубы, нельзя не учитывать деградацию структуры со стороны внутренней и наружной поверхностей, что может представлять особую опасность и стать причиной аварийных ситуаций.

В качестве рекомендаций предлагается помимо плановых неразрушающих испытаний проводить металлографические исследования структуры сечения труб. Периодичность таких исследований может быть определена сроками в 100, 200 и 300 тыс. часов эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.Г. Халимов, Р.С. Зайнуллин, А.А. Халимов, А.Р. Хисматуллин. Особенности практического определения ресурса безопасной эксплуатации оборудования переработки нефти. Ростехнадзор. Наш регион, январь 2007.
2. Теплова Н.И. Исследование стабильности физико-механических свойств хромомолибденовой стали в процессе длительной эксплуатации в условиях каталитического риформирования. Методы и измерения. // Тез. докл. Всероссийской науч-техн. конф. Нижний Новгород, 2000. – 17 с.
3. Методика определения сроков эксплуатации змеевиков печей установок каталитического риформинга, отработавших проектный ресурс. РД РТМ 38.14.006-66.
4. СТО – СА 03-004-2009 (Трубчатые печи, резервуары, сосуды и аппараты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Требования к техническому надзору, ревизии и отбраковке).
5. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. М. :Металлургия, 1985. – 192 с.

СЕКЦИЯ «ТЕХНОЛОГИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ»

УДК 621.762; 546.56-121; 54.057

Е.В. Бобрынина
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

К настоящему времени проблема влияния магнитных полей промышленной частоты на технические средства и биологические объекты, включая человека, приобретает все возрастающую актуальность [1 – 2]. Исследуются и разрабатываются различные методы защиты от магнитного излучения, одним из самым распространённых является экранирование [3]. Экранирование это процесс замыкания линий магнитного поля в толще материала с высокой начальной магнитной проницаемостью. Такими свойствами обладают магнитомягкие материалы, к ним относятся сплавы на основе железа. При этом сплав с соотношением 50 % железа и 50 % кобальта превышает железо и электротехническую сталь по значениям магнитной проницаемости в полях, превышающих 4 *а*/см, и намагниченности насыщения [4].

Для изготовления магнитных поглощающих экранов целесообразно использовать композиционные материалы на основе металлонаполненных полимерных матриц. Для этих целей необходим магнитомягкий порошок заданного состава, не содержащий диамагнитных примесей, с узким регулируемым распределением по размерам частиц вблизи размеров единичных магнитных доменов. Этого можно добиться применением термохимического синтеза порошков из водных растворов солей [5]. Сущность метода заключается в распылительной сушке водных растворов солей, последующем отжиге с целью их разложения и восстановлении оксидного порошка до металлического. Достоинствами метода являются – простота, отсутствие механического воздействия на металл, высокая чистота получаемого материала, гомогенное распределение компонентов, узкое распределение по размерам, что позволяет использовать этот метод для получения магнитомягких металлических порошков для изготовления магнитных экранов на основе композиционных металл-органических материалов.

Цель работы – получение порошков на основе железа заданного состава методом термохимического синтеза из водных растворов солей для использования в магнитных экранах на полимерных матрицах.

Поставленная цель подразумевает выполнение следующих задач:

1. Подбор солей железа и кобальта. Критерием выбора соли является: хорошая растворимость в воде, относительно низкая температура разложения, не превышающая температуру плавления.
2. Распылительная сушка водного раствора солей, оптимизация процесса с целью получения порошка требуемого размера.
3. Термообработка в атмосфере воздуха с целью удаления влаги и летучих компонентов при разложении солей и получения оксидного порошка; анализ его фазового состава.
4. Восстановление полученной смеси оксидов в атмосфере водорода с целью получения металлического порошка Fe и Fe-Co.
5. Анализ структуры и свойств полученных металлических порошков.
6. Изготовление композиционных пленок на полимерных матрицах, содержащих полученные порошки. Анализ их магнитных свойств.

7. При приготовлении исходного раствора соотношение концентраций солей в водном растворе рассчитывалось в соответствии с требуемым содержанием металлических компонентов получаемого сплава. Полученную сухую смесь нитратов железа и кобальта разбавляли водой из расчета 1 : 8 для получения 600 мл раствора. Распылительная сушка проводилась горячим воздухом при температуре 215 °С.

Рентгенофазовый анализ показал наличие солей нитратов железа и кобальта. Посторонних примесей не обнаружено.

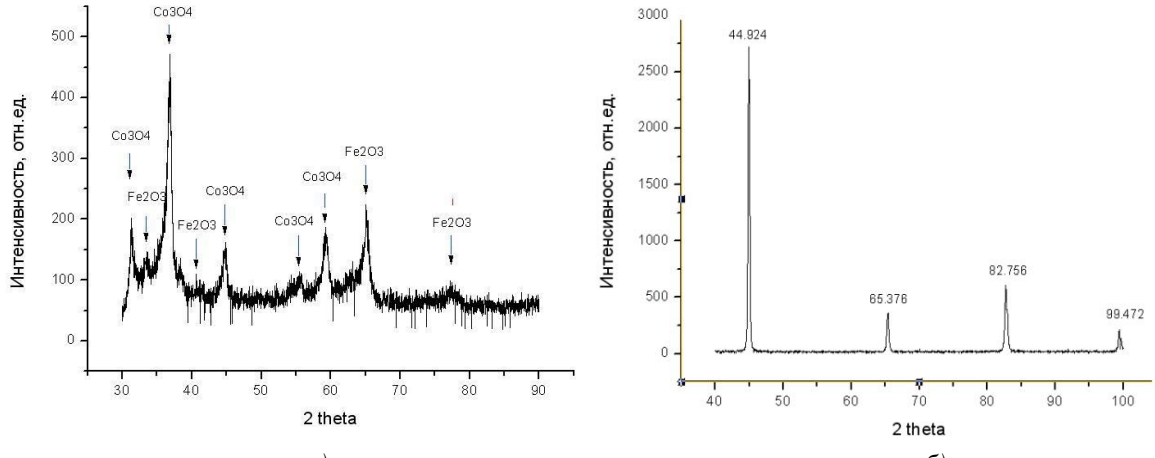
Температура термической обработки с целью разложения солей и получения оксидного порошка была выбрана по результатам термогравиметрического анализа. На кривых ТГА при температуре 370 °С наблюдалось резкое уменьшение массы, вызванное разложением нитратов солей с образованием оксидов. При дальнейшем нагреве изменений массы не наблюдалось. Данные рентгенофазового анализа подтвердили, что при нагреве выше этой температуры порошок целиком состоит из оксидов железа и кобальта (Рис. 1.*а*). На основании полученных результатов был выбран режим термической обработки – отжиг при температуре 400 °С в течение 1 час.

Восстановление оксидного порошка проводилось при температурах в интервале 400 – 700 °С в течение 1 часа. Вследствие малых размеров и высокоразвитой поверхности полученный металлический порошок является пирофорным и легко воспламеняется в отсутствии защитной атмосферы, что требует определенных мер безопасности при его извлечении на воздух. Исходя из этого было проведено многоступенчатое охлаждение: до 400 °С в атмосфере водорода с печью для предотвращения повторного окисления, затем в атмосфере аргона в течение 3 часов. На рис. 1.*б*. представлена рентгенограмма порошка, синтезированного с целью получения Fe-50%Co; на диаграмме присутствуют только пики, принадлежащие твердому раствору Fe-Co, пики, принадлежащие оксидной фазе, отсутствуют.

По результатам рентгенофазового анализа был рассчитан параметр решетки полученного твердого раствора Fe-Co, с учетом погрешности при помощи экстраполяционной функции Нельсона-Тейлора [6].

$$a = f\left[\frac{1}{2}\left(\frac{Cos^2\theta}{Sin\theta} + \frac{Cos^2\theta}{\theta}\right)\right],$$

где a – параметр решетки твердого раствора, Θ – угол дифракции. Также химический состав порошка был определен методом атомно-адсорбционного анализа.



а) *б)*

Рис. 1. Рентгенограммы полученных порошков: *а*) оксидные; *б*) восстановленные

Были получены порошки с содержанием кобальта от 0 до 80 масс.%, зависимость параметра решетки от содержания кобальта соответствовала литературным данным, приведенным в [7]. При изменении содержания кобальта параметр кристаллической решетки ОЦК твердого раствора изменялся в пределах от 2,866 до 2,845 Å соответственно.

Исследование размера и распределения частиц восстановленного металлического порошка было проведено методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии порошков после восстановления при 500 и 700 °С, содержащего 50 % Co (a = 2,8611 ± 0,0008 Å).

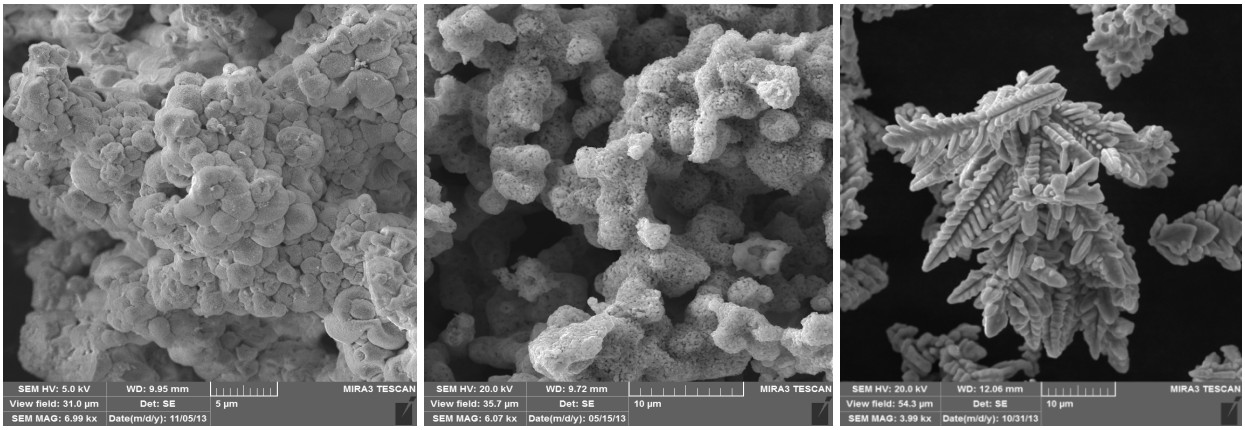


Рис. 2. Микрофотография восстановленного порошка Fe-Co

Данный анализ показал, что при температуре восстановления 500 ºС (Рис. 2.*а*) порошок состоит из агломератов размером до 100 мкм с внутренним размером частиц, не превышающим 1 мкм округлой формы. Частицы порошка, восстановленного при 700 °С (Рис. 2.*б*), имеют дендритную структуру, что вероятно связано с более развитой диффузией при более высокой температуре и стремлением ферромагнитных частиц минимизировать свою энергию.

Методом термохимического синтеза из водных растворов солей получен порошковый материал Fe-Co заданного состава с контролируемыми размером и формой частиц, с равномерным распределением элементов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. В.Н. Дунаев «Электромагнитные излучения и риск популяционному здоровью при использовании средств сотовой связи» //Гигиена и санитария, № 6, 2007, с. 56 – 57.
2. Предельно допустимые уровни (ПДУ) воздействия электромагнитных полей (ЭМП) диапазона частот 10 – 60 кГц (УТВ. МИНЗДРАВОМ СССР 31.07.1991 N 5803-91), по состоянию на 12 октября 2006 года.
3. Кузнецов П.А., Фармаковский Б.В. Экранирование магнитных полей аморфными магнитомягкими материалами // IEEE в сб. трудов V Международного симпозиума по электромагнитной совместимости и электромагнитной экологии (ЭМС-2003), 2003 г., с. 92 – 94;
4. Большая советская энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия. 1969 – 1978.
5. Васильева Е.С., Кидалов С.В., Соколов В.В., Климов Г.Г., Ji Puguang. Свойства композитов медь-детонационный наноалмаз, полученных методом распыления растворов // Письма в журнал технической физики. – 2013.– Т. 39, вып. 2.– С. 81 – 88.
6. Андреева В.Д., Анисимов М.И., Новиков Е.В. Физико-химические методы анализа //Лабораторный практикум, Изд. СПбГТУ, 2001, с. 26.
7. [http://www.solid.nsc.ru/rus/INST/activity/res2008.htm].

УДК 342.41: 347.73 (470)

А.В. Васильева, В.Л. Гиршов
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В настоящее время постоянно увеличивается потребность в износостойких материалах, обладающих повышенной твёрдостью, не изменяющейся в процессе их функционирования. Применение износостойких материалов позволяет за счёт их уникальных физико-механических свойств, таких как высокая микротвёрдость, трещиностойкость и т.п., обеспечить повышение работоспособности деталям машин, а также значительно продлить срок их эксплуатации. Очевидно, что идеальный износостойкий материал должен обладать высокими значениями твердости и прочности. Для защиты деталей, работающих в абразивной среде с ударными нагрузками, целесообразно применять материалы, имеющие более высокую твердость, чем горные породы и максимально высокую прочность. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют спеченный твердый сплав карбида вольфрама с кобальтом и частично инструментальная сталь с мартенситной структурой и карбидным упрочнением [3]. Остальные, даже более твердые материалы, не могут конкурировать с твердым сплавом из-за низкой прочности и хрупкости.

Из вторичных порошков твердых сплавов в ЗАО «Теком» создано производство шипов противоскольжения. Твердосплавные вставки шипов получают прессованием и вакуумным спеканием. Однако широкое применение твердого сплава для изготовления спеченных износостойких деталей машин во многих случаях неприемлемо, прежде всего, из-за дефицитности и высокой стоимости вольфрама и кобальта. Помимо этого, использование вставок из твердого сплава вызывает другие проблемы: шипованные колеса работают как фрезы, что приводит к значительному повреждению дорожных покрытий. Так же при разрушении покрытий в воздух поднимается мельчайшая асфальтовая пыль, которая относится к канцерогенам. При воздействии на организм человека она повышает вероятность возникновения злокачественных образований.

Из-за перечисленных проблем потребовалось создание износостойкого материала, не содержащего карбида вольфрама и кобальта, или содержащего эти металлы в меньшем количестве. Важно, чтобы новый износостойкий материал был дешевле и не так сильно разрушал дорожное покрытие [5].

Целью данной работы является получение износостойкого композиционного материала, а так же изучение его структуры и свойств. Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. разработать методику получения спеченного композиционного материала;
2. разработать варианты состава композиционного материала;
3. провести серию экспериментов;
4. по полученным образцам изготовить шлифы и изучить структуру материала;
5. провести испытания на износостойкость.

Для получения износостойкого дисперсионно-упрочненного композиционного материала была разработана методика спекания образцов в кварцевых трубках [1]. В кварцевые трубки, запаянные с одного конца, помещался наполнитель, представляющий собой порошок твердого сплава или быстрорежущей стали. Наверх – бронзовый пруток, который при нагреве плавился и пропитывал порошковые частицы наполнителя [4]. Поверх бронзы помещался тонким слоем асбест и насыпалась титановая стружка для поглощения выделяющихся в процессе спекания газов. Затем из трубок откачивался воздух и они запаивались с другого конца. После этого в печи проводилось спекание. Так же в печи

спекались спрессованные образцы, состоящие из порошков твердого сплава и меди. По готовым образцам изучались структура и свойства композиционного материала.

В ходе работы было проведено несколько экспериментов по получению износостойкого композиционного материала, который в дальнейшем возможно использовать для получения вставок шипов [2]. В первом в качестве наполнителя использовали порошковую быстрорежущую сталь, в качестве матрицы – бронзу.

Порошок быстрорежущей стали был просеян в течение 15 минут на установке «РОТАП», использовался набор сит от 160 до 50 мкм. Для эксперимента была отобрана фракция с размерами частиц меньше 50 мкм.

В кварцевую трубку засыпался 1 грамм быстрорежущей стали, порошок уплотнялся. Наверх помещался бронзовый пруток массой 1 грамм. Сверху – асбест и титановая стружка. Далее из трубки откачивался воздух и она запаивалась со второго конца. Титановая стружка нужна, чтобы поглощать газы, выделяющиеся в процессе спекания. Слой асбеста изолирует стружку от бронзы, чтобы не протекало реакции.

По такой технологии было изготовлено три образца. Трубки помещались в силитовую печь, где производился нагрев до 1150 °С с выдержкой 30 минут. После температура повышалась на 30 °С до 1180 °С и выдерживалась еще 10 минут. Далее печь выключалась и образцы охлаждались вместе с печью примерно до 800 – 900 °С. Дальнейшее и окончательное охлаждение образцов происходило на воздухе, после чего трубки разбивались. Для изучения структуры полученного дисперсно-упрочненного материала был изготовлен шлиф и произведен микроскопический анализ. Так же были проведены испытания на износостойкость.

Результаты испытаний двух опытных образцов из порошков быстрорежущей стали, пропитанных бронзой, показали, что износ (по массе) составил от 3,78 до 10 %. Такой разброс результатов, очевидно, связан с меньшим содержанием порошка быстрорежущей стали в опытном образце № 1. Для сравнения отметим, что штатные образцы шипов из твердого сплава, испытанные в тех же условиях, показали износ в пределах от 0 до 4,44 %, при средней величине износа 2,48 %. Из этого сопоставления следует, что порошки быстрорежущей стали могут быть перспективной заменой твердосплавных порошков. Однако такой вывод можно рассматривать только как предварительный. Для принятия окончательной оценки перспективности применения быстрорежущей стали в качестве заменителя твердого сплава при изготовлении вставок шипов требуется проведение значительно более обширных исследований с получением статистически достоверных результатов, в том числе при натурных испытаниях. Так же следует уделить внимание тому факту, что опытные образцы получены методом инфильтрации. Реализация такого производства вставок шипов в промышленных масштабах невозможна. Поэтому в дальнейшем необходимо разработать технологию ввода медного порошка непосредственно в шихту в пропорциях, установленных опытным путем.

На данном этапе исследования продолжаются. Используются разные варианты порошковой шихты для дальнейшего прессования и спекания. Рассматриваются смеси с порошками чугуна, быстрорежущей стали, а также смеси, не содержащие добавок пластификатора.

В работе выполнен теоретический анализ формирования композиционных износостойких материалов и проделаны эксперименты по получению опытных образцов из порошков быстрорежущей стали и твердого сплава, пропитанных бронзой. Исследована микроструктура опытных образцов и произведена предварительная оценка их износостойкости. По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Для получения опытных образцов износостойких материалов, формирующихся в присутствии жидкой фазы, целесообразно применить технологию пропитки твердой износостойкой фазы жидким расплавом.

2. Разработана методика жидкофазного спекания порошков быстрорежущей стали и твердого сплава в герметичных кварцевых ампулах с титановым геттером при использовании бронзы в качестве жидкого инфильтрата. При этом показано, что спекание в засыпке из коракса и графитовой крошки в обычной печной атмосфере не обеспечивает защиты от окисления.

3. Получены опытные образцы композиций «бронза – твердый сплав» и «бронза – быстрорежущая сталь». По результатам предварительных испытаний износостойкости опытных образцов, можно считать порошки быстрорежущей стали перспективным заменителем твердого сплава в шипах противоскольжения.

4. Целесообразно продолжить исследования с целью выявления оптимального состава композиционного материала и разработки технологии его производства.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волокнистые и дисперсно-упрочненные композиционные материалы / Под ред. Н.В. Агеева и др. – М.: Наука, 1978. – 197 с.
2. А.А. Батаев, В.А. Батаев. Композиционные материалы. Строение, получение, применение. – М.: Логос, 2006. – 398 с.
3. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них, М.: МИСИС, 2001. – 281 с.
4. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. – М.: Металлургия, 1986. – 187 с.
5. Фистуль В.И. Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы. – М.: МИСИС, 1995. – 253 с.

УДК621.762; 66.023.2

А.А. Железнов

(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ WS_2 И WSe_2 ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Достаточно давно в технике применяют различные покрытия, способствующие снижению коэффициента трения и увеличения износостойкости. В том числе для таких покрытий применяют различные полимерные материалы с добавками порошков, повышающих антифрикционные свойства. В частности добавление MoS_2 и WS_2 в полимерный материал позволяет практически в 2 раза снизить коэффициент трения [1], а также снизить скорость износа в сравнении с исходным полимером. В работе [1] было показано, что применение наночастиц халькогенидов позволяет уменьшить коэффициент трения при больших нагрузках и низких скоростях контратела по сравнению с традиционными добавками в 2 раза. Использование именно наноразмерных частиц обосновано тем, что они обладают уникальными химическими и физическими свойствами, которые отличаются от свойств материалов в их макросостоянии. Основные физические причины этих отличий можно объяснить тем что, при уменьшении размера частицы происходит увеличение доли поверхностных атомов [4].

В работе М.Ю. Максимова, проведенной на кафедре Технологии и исследования материалов, получение порошка наночастиц дисульфида и диселенида вольфрама

осуществлялось методом газофазного синтеза при атмосферном давлении. Этот метод был выбран в связи с простотой его реализации, а также благодаря возможности получения достаточно чистых продуктов, узкому гранулометрическому составу получаемых порошков, и возможностью получать частицы вплоть до 5 – 10 нм. Собранная на кафедре установка является установкой периодического типа действия, что ограничивает время одного рабочего цикла в пределах 2,5 часов, ее производительность составляет до 0,4 г/ч, в пересчете на отожжённый порошок. Данная производительность сильно ограничивает исследование свойств этих материалов. Так, например, для изучения влияния порошков дихалькогенидов вольфрама в составе моторного масла в натурных испытаниях необходимо не менее 40 г для одного эксперимента, что при существующей производительности установки составляет более 100 часов работы.

Таким образом, целью работы является получение и исследование свойств нанопорошков дисульфида и диселенида вольфрама в составе полимерных матриц. Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1) Создание установки газофазного синтеза халькогенидов вольфрама с большей производительностью.
2) Определение оптимальных параметров синтеза.
3) Анализ полученного порошка.
4) Изготовление композитов на основе термостойких полимеров и оценка их трибологических свойств.

Созданная установка (Рис. 1) имеет горизонтально-вертикальную конфигурацию. При её разработке, для минимизации изменений условий синтеза, использовались аналогичные материалы и размеры основных элементов конструкции первой установки [1]. Среда, в которой осуществляется синтез – аргон, дополнительно очищенный от остаточного кислорода посредством медной колонки. Процесс синтеза осуществляется в избытке серы, либо селена для минимизации вероятности образования частиц вольфрама, присутствие которых в порошке крайне нежелательно. Для очистки от примеси серы или селена порошок отжигается в токе аргона. Источником вольфрама является гексакарбонил вольфрама, подаваемый в реактор вместе с несущим газом (аргон) в виде паров.

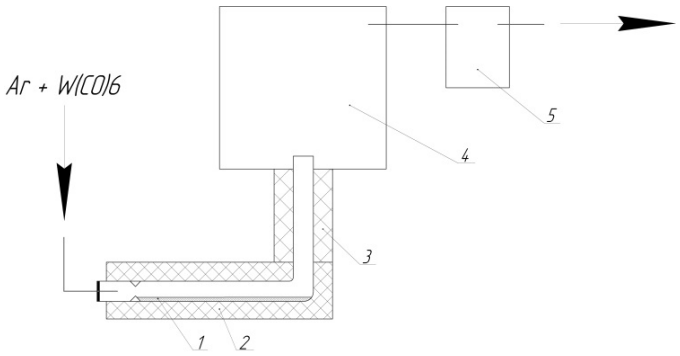


Рис. 1. Схема установки газофазного синтеза горизонтально-вертикального типа: 1 – расплав халькогена; 2 – нагреватель камеры испарения халькогена; 3 – нагреватель реакционной зоны; 4 – камера осаждения продукта с принудительным охлаждением; 5 – дополнительная система камер осаждения и фильтров

Главным образом, повышение производительности было достигнуто при увеличении площади испарения халькогена – S или Se. Несущий газ, аргон с содержанием парообразного гексакарбонила вольфрама, поступает в зону 2, где происходит испарение жидкой серы или селена 1. Далее реакционная смесь поступает в реакционную зону 3, где происходит разложение карбонила вольфрама и чистый вольфрам вступает в реакцию с парами серы или селена. Образовавшиеся частицы халькогенида поступают в камеру

осаждения 4. Часть порошка, оставшаяся в газовом потоке, направляется в систему дополнительных камер осаждения и фильтров 5.

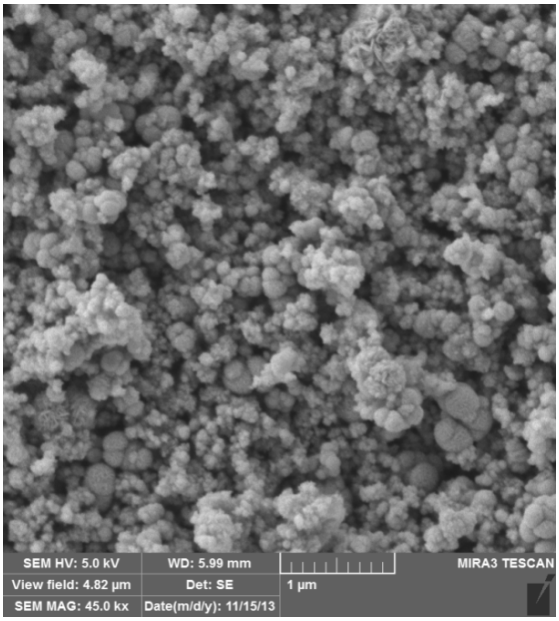


Рис. 2. Микрофотография порошка
диселенида вольфрама

Важным параметром синтеза является избыток халькогена (от10 до 30 % от стехиометрического состава) в реакционной зоне [5]. Производительность данной установки удалось довести до 2,5 г/ч в пересчете на отожженный порошок, что в пять раз выше производительности первоначальной. Вместе с этим была снижена в 2 раза температура испарения халькогена с 600 до 300 °С, что расширяет перечень материалов, применимых в конструкции камеры испарения. Полученные порошки имеют больший размер (Рис. 2), в сравнении с порошками, получаемыми на предыдущей установке [1]. Также отмечен более широкий гранулометрический состав порошка,что говорит о необходимости экспериментальных уточнений режимов синтеза для получения порошка с заданными характеристиками.

В качестве полимерной матрицы, исходя из анализа литературных данных [2 – 3], нами был выбран ряд линейных полиимидов. Полиимиды получали реакцией поликонденсации через две стадии [3]. На первой стадии получали полиамидокислоту, в которую затем вводили наполнители: диселенид вольфрамаили дисульфид вольфрама. Для лучшего распределения частиц в объеме полиамидокислоты использовали ультразвуковой диспергатор. На второй стадии полученный композиционный раствор наносили на металлические платформы и нагревали до температуры 80 – 100 °С. Далее ступенчато имидизовали покрытия – поднимали температуру циклизации с заданной скоростью [2 – 3].

По предварительным данным можно говорить о снижении коэффициента трения полимера с частицами халькогенида вольфрама на 40 – 80 % в сравнении с чистым полимером.

Таким образом, в работе была модернизирована установка для газофазного синтеза халькогенидов вольфрама с увеличением производительности в 5 раз, на основании чего можно говорить о возможности масштабируемости процесса. Применение получаемых

порошков в составе композиционных органо-неорганических материалов приводит к снижению коэффициента трения на 40 – 80 %.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Максимов М. Ю., Разработка технологии получения наноразмерных порошков халькогенидов вольфрама методом осаждения из газовой фазы и исследование областей их применения. Диссертация на соискание научной степени к.т.н., СПбГПУ, Санкт-Петербург, 2013.
2. В. М. Светличный, В.В. Кудрявцев, Полиимиды и проблема создания современных конструкционных и композиционных материалов. ВМС серия А, т. 45,№ 6, с. 1 – 52.:2003.
3. Энциклопедия полимеров, т. 1 – 2, М., 1972 – 74.
4. Пиотровский Л.Б., Кац Е.А Нанотехнология, нанонаука и нанообъекты: что значит нано// Экология и жизнь, 2010, № 8, с. 7 – 13.
5. Васильева Е.С., Игнатьев М.Б, Ковалев Е.П., Lee D.W. Газофазный синтез дисперсных частиц дисульфида вольфрама и их применение// ВЕСТНИК НГУ, Великий Новгород, № 50. – 2009. с. 7 – 10.

УДК 621.21

А.В. Викторов, Р.Ф. Бикметов, Б.Р. Зиннатов, А.В. Кокорин, В.Н. Кокорин
(Ульяновский государственный технический университет)

ТРАНСАГЕНТНОЕ НАНОСТРУКТУРОВАНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ ОБЪЕМНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛОВ

Достижение высокой прочности и пластичности, необходимых для создания новых перспективных конструкционных и функциональных материалов, является одной из фундаментальных проблем материаловедения. Применительно к ультрамелкозернистым металлам и сплавам эта проблема может быть решена, по данным Валеева Р.З. [1], за счет управления их микроструктурой и характеризуется не только наличием ультрамелких зерен / субзерен, но и их формой и распределением, особой структурой границ, плотностью дислокаций и другими параметрами.

В настоящее время существуют три основных направления получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование ультрадисперсных порошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным исходным размером зерна. Анциферовым В.Н. рассмотрена возможность компактирования ультрадисперсных порошков при получении изделий малой толщины типа «фольга» за счет испарения и конденсации атомов для образования нанокластеров – частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия [2]. В работе [3] представлен способ получения объемных наноструктурных материалов, заключающийся в использовании контролируемой кристаллизации аморфных материалов. Переход материала из аморфного в микро- и нанокристаллическое состояние происходит в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем или теплом прессовании или экструзии.

Перспективное технологическое наукоемкое направление получения объемных наноструктурных материалов [4] основано на использовании метода интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) в условиях высокого приложенного гидростатического давления. Равноканальное угловое прессование (РКУП) в настоящее время является наиболее широко используемым из методов ИПД [5], при котором образец

прессуется в матрице через сопрягающиеся под определенным углом каналы. В процессе многократно повторяющихся прессований в заготовке накапливается деформация сдвигом, что в результате приводит к образованию в материале ультрамелкозернистой структуры. Недостатком данного способа является ограничение типоразмеров получаемых изделий, существенные технологические ограничения при формировании сложнопрофильных, в том числе, оребренных объемных деталей, а также деталей, имеющих значительные габариты.

С целью расширения спектра формообразования объемных наноматериалов, реализации возможностей нанотехнологий и повышения потребительских свойств изделий, необходимо изыскивать принципиально новые производственные процессы, материалы и устройства.

Технологическим ограничением использования материала наноуровня является отсутствие эффективных схем компактирования наночастиц в компактный материал, не допускающих исчезновение их фазовых границ. Обеспечение этого условия позволит получить нанопродукт, физико-механические свойства которого будут на порядок отличаться от свойств идентичного по химическому составу материала традиционных технологий при получении изделий сложной пространственной формы [6].

Представляет научный и производственный интерес рассмотрение процессов деформирования структурнонеоднородных пористых материалов типа «фильтр» с использованием заполняющей нанофазы при обеспечении соответствующих температурно-скоростных режимов нагружения, присущих процессам деформирования в состоянии сверхпластичности.

Предложены способ и технология получения сложнопрофильных изделий из наноматериалов с использованием эффекта сверхпластичности [7 – 8], позволяющие существенно расширить технологические возможности получения объемных сложнопрофильных изделий, обладающих высоким уровнем физико-механических и технологических свойств. Сущность разработанного способа заключается в том, что в пористую металломатричную заготовку, которая может иметь переменную пористость с заданным градиентом, вводят нанопорошок в пастообразном состоянии или в сухом виде, а прессование образованной наноструктурированной механической смеси производят при обеспечении режима нагружения, соответствующего состоянию сверхпластичности.

Особенность способа заключается в следующем: используют механическую смесь тонкодисперсных порошковых полиморфных материалов крупностью 1..10 мкм; в состоянии свободной засыпки производят спекание полученной смеси (металломатричной основы), при этом образуется пористое изделие типа «фильтр». Затем производят внедрение субмелкого наноматериала ($10^{-4}..10^{-6}$ мкм) в пастообразном состоянии или в сухом виде с использованием мундштучного прессования или пневмовдувания в пористую матрицу, имеющую остаточную температуру, равную 0,4 температуры плавления металломатричной основы, что соответствует температурным режимам эффекта сверхпластичности. При этом создаваемая структура будет состоять из: а) ячеистой (заполняемой) мозаики металла размером зерна 1..10 мкм; б) заполняющей нанофазы с размером частиц ($10^{-4}..10^{-6}$ мкм). Полученную наноструктурированную механическую смесь (НСМС) подвергают нагружению по режимам, соответствующим созданию эффекта сверхпластичности. Матрица металла-основы в процессе пластического формообразования увлекает (транспортирует) заполняющую нанофазу, не деформируя ее и, тем самым, исключая упрочнение дисперсных частиц. Приведенное выше условие позволит регламентировать завершающую операцию компактирования наночастиц в монолитный металл, исключая исчезновение их фазовых границ [9].

При регламентируемых температурно-скоростных условиях деформирования данная механическая металломатричная структура позволит обеспечить транспортирование металла

наноуровня в поровые полости металломатрицы за счет реализации интенсивного пластического деформирования с использованием эффекта сверхпластичности, что даст возможность получать объемные сложнопрофильные изделия.

Применение данного способа получения объемных сложнопрофильных наноструктурных конструкционных и функциональных материалов позволит решить ряд технологических задач при штамповке изделий особо сложной формы, получение которых недоступно для традиционных методов обработки давлением (тонкостенные детали сложной формы, с оребрением и т.д.) при обеспечении значительного улучшения ряда показателей качества готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Валиев Р.З. Структура и механическое поведение ультрамелкозернистых металлов и сплавов подвергнутых интенсивной пластической деформацией /Р.З. Валиев, Р.К. Исламгалиев // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85. – № 5. – с. 161 – 177.
2. Анциферов В.Н., Бездудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н. и др. Новые материалы. Колл. авторов. Под науч. ред. Карабасова Ю.С. – М.: МИСИС. – 2002. – 736 с
3. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие.: М. – 2007, –125 с.
4. Алымов М.И., Зелинский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов, - М.: МИФИ. – 2005. –52 с.
5. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига. – 2007. – 398 с
6. Волков Г.М. Классификационные критерии нанотехнологии материалов / Прогрессивные технологии обработки материалов: Научные труды Всероссийского Совещания материаловедов России// под ред.В.Н. Кокорина. – Ульяновск.: УлГТУ, 2006. с. 10 – 14.
7. Рудской А.И. Наноструктурирование материалов с использованием эффекта сверхпластичности / А.И. Рудской, С.Ю. Кондратьев, В.Н. Кокорин // НТВ СПбГПУ. – 2011. – вып. 123. – с. 181 – 184.
8. Заявка на изобретение № 1058013002 от 18.01.2012. Способ получения объемных сложнопрофильных наноструктурированных конструкционных и функциональных материалов / Рудской А.И., Кокорин В.Н., Кондратьев С.Ю.
9. Шоршоров М.Х. Применение эффекта сверхпластичности при деформировании компактных и полученных порошковой металлургией быстрорежущих сталей /М.Х. Шоршоров, Т.А. Чернышова, А.С. Базык и др.// XIII Pulvermet. Tagung. – Dresden. – 1985. –s. 267 – 276.

УДК 621.921

Е.В. Гольева, Д.В. Толстикова, И.А. Соколов
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Развитие новейших отраслей техники и, в частности, авиационной, а также совершенствование оптических систем навигации, управления и разведки требуют постоянного совершенствования оптических материалов для ИК-диапазона длин волн. На сегодняшний день помимо оптического стекла существует достаточно много оптических материалов. Перспективным материалом для изготовления оптических элементов и их последующего применения в проходной оптике является поликристаллическая прозрачная керамика на основе алюмомагниевой шпинели (АМШ).

Прозрачная в видимой и ИК области спектра керамика из АМШ обладает механической и термической прочностью с высокими значениями вязкости разрушения, что позволяет использовать ее в жестких эксплуатационных условиях при повышенных термических и механических нагрузках [1].

Материал из АМШ может использоваться в качестве защитных окон и линз в оптической технике, подложек для эпитаксиальных пленок в микроэлектронике, износостойких направляющих для магнитной пленки в звуковых головках, прозрачных для лазерного излучения, скальпелей для микрохирургии, имплантантов в медицине, в качестве подшипников в машиностроении, брони для защиты от огнестрельного оружия, а также в ядерной энергетике.

Технология оптической керамики включает в себя получение слабоагломерированных нанопорошков, их дальнейшее компактирование и спекание. При этом критическими факторами, определяющими структуру и оптические свойства получаемых изделий, являются не только параметры стадий компактирования и спекания, но и состав, и качество исходных материалов. При синтезе прозрачной керамики необходимо учитывать размер частиц, их форму, отсутствие жестких агломератов, химическую и фазовую чистоту. Образец, приготовленный из исходного порошка должен содержать минимальное количество пор, т.к. их наличие может привести к появлению проблем при спекании [2].

Цель данной работы – синтез и исследование слабоагломерированных нанопорошков алюмомагниевой шпинели ($MgAl_2O_4$).

Задачи:

- получение нанокристаллических порошков состава $MgAl_2O_4$;
- исследование морфологии синтезированных порошков;
- изучение их фазового и элементного состава.

В настоящее время для синтеза нанокристаллических порошков используют многие методы: газофазные, жидкостные и т.д. Каждый из этих типов имеет свои особенности, которые определяют возможность их применения в промышленной технологии.

В данной работе исследовались порошки АМШ, полученные двумя методами:

1) методом синтеза из двойного изопропоксида алюминия-магния;

2) в расплаве хлорида калия (модифицированный метод Печини).

Синтез из двойного изопропилата Al-Mg включал в себя следующие этапы:

- растворение металлов в изопропиловом спирте в присутствии активаторов (хлоридов олова и аммония);
- очистка двойного изопропилата Al-Mg вакуумной перегонкой;
- гидролиз изопропилата;
- прокаливание полученной смеси гидроксидов Al-Mg.

Полученная из изопропоксидов смесь гидроксидов $Al(OH)_3 \cdot Mg(OH)_2$ подвергалась термообработке в двух вариантах: при быстром и медленном нагреве. На рис. 1 представлены микроснимки полученных образцов, которые отличаются температурным режимом прокаливания, а именно скоростью нагрева исходной смеси гидроксидов. С помощью данных снимков можно качественно оценить и сравнить морфологию порошков.

На рис. 1 (слева) видно наличие крупных жестких агломератов, в то время как изображенный (справа) порошок обладает слабой агломерацией. Таким образом, можно сделать вывод о влиянии термической обработки на морфологию получаемых образцов.

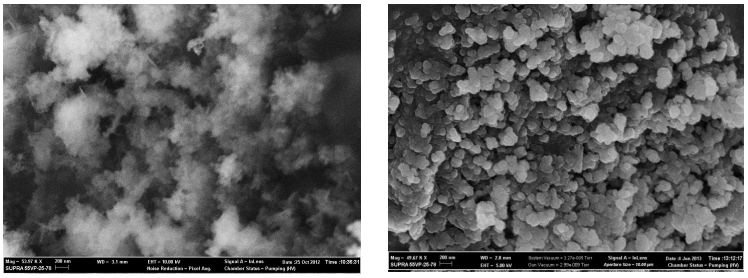


Рис. 1. SEMизображения $MgAl_2O_4$ после прокаливания смеси гидроксидов $Al(OH)_3 \cdot Mg(OH)_2$ при 900 °С – 1,5 ч.: слева – нагрев образца со скоростью < 10 °/мин; справа – быстрый нагрев

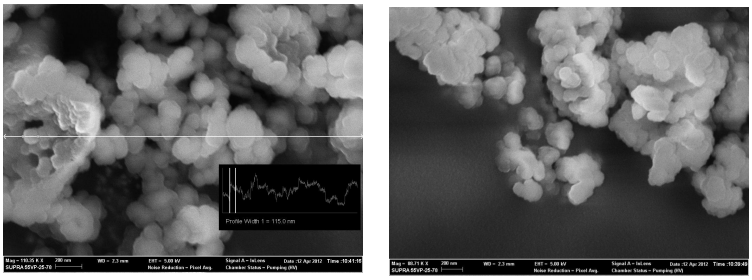


Рис. 2. SEM-изображения образцов $MgAl_2O_4$, синтезированных в расплаве KCl: слева – прокаливание геля при 850 °С, 2 ч., справа – вторичное прокаливание при 1000 °С, 2 ч

Нагрев гидроксидов от комнатной температуры со скоростью 10 °/мин способствует сильному спеканию частиц, что затрудняет их дальнейшее применения для получения прозрачной керамики. Режим спекания смеси гидроксидов, где нагрев образца до 800 – 1000 °С происходит за секунды, позволяет получить порошок с требуемой морфологией.

Для сравнения в данной работе также были синтезированы образцы $MgAl_2O_4$ модифицированным методом Печини (в расплаве хлорида калия). Используемая методика более подробно описывается в работах [3 – 4]. На рис. 2 представлены микроснимки образцов, полученных данным методом, из которых видно, что размер отдельных частиц составляет менее 200 нм.

Качественно оценивая морфологию частиц, можно утверждать, что все рассмотренные в данной работе методы синтеза позволяют получить порошок $MgAl_2O_4$ со слабой агломерацией. Размеры частиц по данным сканирующей электронной микроскопии во всех случаях лежат в диапазоне 100 – 200 нм.

Проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил во всех случаях образование алюмомагниевой шпинели как единственной кристаллической фазы. Для расчета изменения свойств нанокристаллов по данным рентгеновской дифракции был выполнен анализ ширин линий по методу, описанному в работе [5]. Для всех образцов размер кристаллов лежит в пределах 8 – 20 нм.

Таким образом, в ходе проведенной работы были синтезированы порошки алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$, получены микроснимки образцов, исследована их морфология, а также проведен рентгенофазовый и элементный анализ.

В дальнейшем планируется использовать синтезированные нанокристаллические порошки для получения оптической броневой керамики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Выдрик А.Г. и др. Прозрачная керамика. М.: Энергия. 1980. – 96 с.
2. Балкевич В.Л. Техническая керамика: Учебное пособие для втузов – 2-е издание, перераб., и доп. // М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
3. Гольева Е.В. Синтез наноразмерных частиц вольфрамата иттрия в солевых расплавах / Е.В. Гольева, М.Д. Михайлов // Неделя науки СПбГПУ. Лучшие доклады: материалы научно-практической конференции с международным участием. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2013. – с. 106 – 109.

4. Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., Смирнов В.М. Синтез наночастиц алюмомагниевой шпинели в расплаве хлорида калия. // Сборник трудов конференции «Будущее оптики» ГОИ им. Вавилова, 2013 – с. 76 – 78.
5. Андреева В.Д. Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов / Андреева В.Д., Новиков Е.В., Боричева И.К., Спешилова А.Б. – СПб.: Изд-во политехнического университета, 2008. – 98 с.

УДК 666-492.2, 66.017

Е.Я. Дорогина, О.Г. Климова
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ОСОБЕННОСТИ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$

Развитие методов синтеза ультрадисперсных порошков позволило получать материалы с уникальными функциональными характеристиками. Стоит отметить, что использование нанопорошков весьма актуально, например, для создания компактных тугоплавких материалов [1], где методы изготовления весьма дорогостоящие. К таким материалам относятся керамические материалы на основе оксидных систем, используемые в электронике и оптике.

Керамика на основе оксидов обладает широким спектром применений в различных областях науки и техники. Особую роль играет класс оксидных материалов со структурой граната. Применение данных материалов распространено в материалах твердотельных лазеров, устройствах магнитной памяти, детекторов ионизирующего излучения [2 – 4], так что проведение подобных работ весьма актуально в данной области.

В последнее время для получения наночастиц оксидов стал особенно популярен синтез под действием микроволнового излучения. Для поглощения энергии при микроволновом синтезе требуется наличие в веществе либо диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием, либо свободных носителей зарядов, способных перемещаться при наложении микроволнового поля. Некоторые неорганические соли в нормальных условиях находятся в состоянии кристаллогидратов, которые в свою очередь обладают значительным дипольным моментом [5].

Этот принцип был использован для синтеза наночастиц со структурой граната из гидратированных нитратов алюминия, галлия и гадолиния, которые, в свою очередь, обладают указанным свойством. Поэтому основной целью работы была разработка технологических основ микроволнового синтеза наночастиц со структурой гадолиний-галлий-алюминиевого граната. В процессе исследования авторами были получены порошки со структурой граната разной дисперсии и разного соотношения компонентов, исследовано влияния времени синтеза, мощности, объема растворителя, термической обработки на структуру получаемых порошков. В результате проведенных работ была установлена принципиальная возможность использования данного метода синтеза для этого класса материалов.

Микроволновый синтез порошков заключался в следующем: соли перемешивались в требуемых соотношениях с этиленгликолем (ЭГ), затем емкость с раствором помещали в микроволновую печь, время синтеза составляло 4 минуты с перерывами по 30 секунд после каждой минуты нагрева. После микроволновой обработки, раствор сливали в предварительно охлажденную тару и растворяли содержащийся ЭГ ацетоном. Затем раствор пропускали через фильтровальную бумагу, оставшийся на фильтре осадок обильно промывался ацетоном (3-кратная промывка).

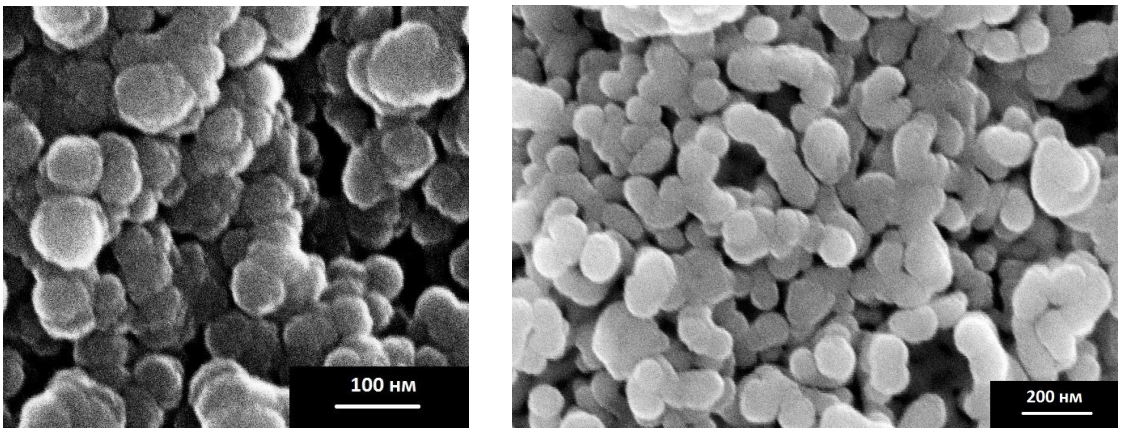
Полученные порошки были исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения с определением соотношения компонентов на микроскопах Leo DSM 982 Gemini и Mira Tescan и рентгеноструктурного анализа на D8 Advance Bruker в CuKα (40 кВ, 40 мА) монохроматизированном излучении.

После микроволнового синтеза все порошки имели рентгеноаморфную структуру. Во всех экспериментах были получены незначительно агломерированные порошки, в порошках возможно наличие непрореагировавших солей, в процессе промывки остатки прекурсоров вымываются. Было установлено влияние объема растворителя: при использовании небольшого количества этиленгликоля вероятней всего размер зародышей значительно больше, чем при использовании больших объемов ЭГ. Исследование влияния мощности микроволновой печи также показало, что повышении данного параметра процесс получения шел интенсивней, при этом осадок начинал выпадать в первую минуту синтеза.

В виду возможности не полного реагирования солей при микроволновом синтезе, была проведена серия опытов. Неравномерность в значениях химического состава граната может быть объяснена несколькими факторами. В первую очередь – это неравномерность нагрева смеси по всему объему, что связано с наличием лишь одного магнетрона в микроволновой печи. Второй фактор – это разница в значениях электрических потенциалов металлов [6], входящих в состав граната. То есть при значениях электродного потенциала -2,28 В для гадолиния, -1,66 В для алюминия и 0 В для галлия нитраты этих металлов при нагреве ведут себя по-разному.

Для нитрата гадолиния основным продуктом разложения является нитрит, а не окись, тем самым при воздействии микроволнового излучения часть нитрата гадолиния может сразу перейти окись, а часть предварительно перейдет в форму нитрита. У галлия потенциал 0 В реакции разложения нитрата галлия идет с выделением оксида, но имея нейтральный потенциал часть нитрата галлия остается в растворе ЭГ не прореагировав. Нитрат алюминия в данном случае имеет лучший показатель электродного потенциала (-1,66 В) и при разложении нитрата происходит образование оксида алюминия.

В результате отработки режимов были получены порошки (рис. 1).



а) *б)*

Рис.-1. Структура порошков после микроволнового синтеза до (*а*) и после отжига (*б*)

Было изучено влияние термической обработки на размер порошков. При нагревании до температуры 800 °С происходит частичное спекание порошка. Порошок остается практически аморфным, на что указывают данные рентгенофазового анализа. По результатам РСА было установлено, что при термической обработке 800 °С порошок остается аморфным и количество кристаллической фазы незначительно, при 1000 °С

количество кристаллической фазы более 75 %, и только после отжига при 1100 °С порошок имеет полностью кристаллическое строение.

По микрофотографии порошка граната, отожженного на 1100 °С (рис. 1.*б*), можно заметить, что размер порошка увеличился незначительно, но процесс припекания частиц уже начался. По расчету величина параметра решетки составила: $a = 12{,}293 \pm 0{,}022$ Å, что сходится с теоретическими данными по гадолиний-галлий-алюминиевому гранату.

Таким образом, в результате проведенных исследований продемонстрирована возможность использования микроволнового синтеза для получения сложных оксидов металлов на примере гадолиний-галлий-алюминиевого граната, установлены закономерности получения порошков со структурой граната $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$, определена зависимость размера частиц в диапазоне 30 – 200 нм от концентрации растворителя и мощности микроволнового излучения. Подобный метод может быть использован для получения различных гранатов, применяемых в оптике и электронике.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Tolochko O.V., Klimova O.G., Ordanian S.S., Cheong D.-I., Kim Y.M. Effects of tungsten nanoparticles additions on the densification of micron size tungsten powder // Rev. on Adv.Mat. Sci. 2009. Т. 21. № 2. с. 192 – 199.
2. Young C.J., Ravichandran D., Beomguist S.M., Morton D. Alkoxy sol-gel derived Y3-xAl5O12 , thin films as efficient cathodoluminescent phospors // Appl. Phys. Lett., 2001. V. 78. № 24. pp. 3800 – 3802.
3. Воробьева Р.З. Статические и динамические фотоиндуцированные магнитные эффекты в иттрий-железистом гранате с малой примесью ионов бария // Физика и техника полупроводников, 2012, Т. 46, № 4, с. 469 – 472.
4. Kanai T., Satoh M., Miura I., Characteristics of a nonstoichiometric Gd3+δ(Al,Ga)5-δO12:Ce garnet scintillator // J. Am. Ceram. Soc., 2008. Vol. 91. № 2. pp. 456 – 462.
5. Ван Ц.Ш., Кольцова Т.С., Васильева Е.С., Попович А.А. Получение наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 методом микроволнового синтеза // Вопросы Материаловедения. № 4 (68). 2011. с. 100 – 104.
6. Ямпольский А.М., Ильин В.А., Краткий справочник гальванотехника, Ленинград: Машиностроение, 1981. 269 с.

УДК 621.21

А.В. Кокорин, В.И. Филимонов, В.Н. Кокорин
(Ульяновский государственный технический университет)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРЕССОВАНИЯ ВЫСОКОПЛОТНЫХ ДЕТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕНСИВНЫХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

При формовании порошков стремятся к достижению однородного уплотнения заготовки по всему объему, минимальной или заданной пористости спеченного изделия и пр.

Остаточная пористость в порошковых деталях, изготовленных холодным формованием традиционными методами (прессование, прокаткой, изостатическим прессованием) и спекании составляет 13…15 %. При горячем формовании порошковых заготовок остаточная пористость практически отсутствует, однако высокая прочность металлических изделий не достигается, поскольку частицы порошка покрыты оксидной пленкой, что затрудняет диффузионные процессы между ними. Горячее формование применяют при изготовлении изделий на основе неметаллических порошков и их композиций, например, феррито-керамических деталей со специальными свойствами.

При уплотнении порошка по схеме одностороннего или двухстороннего прессования в закрытой матрице (рис. 1) частицы незначительно перемещаются друг относительно друга в радиальном направлении. При этом происходит лишь осадка частиц с заполнением пустот, образованных при засыпке. В местах взаимного контакта частиц возникают в основном нормальные напряжения, а доля касательных напряжений незначительна. Поэтому оксидная пленка на поверхности частиц не разрушается, а формоизменяется с материалом частиц.

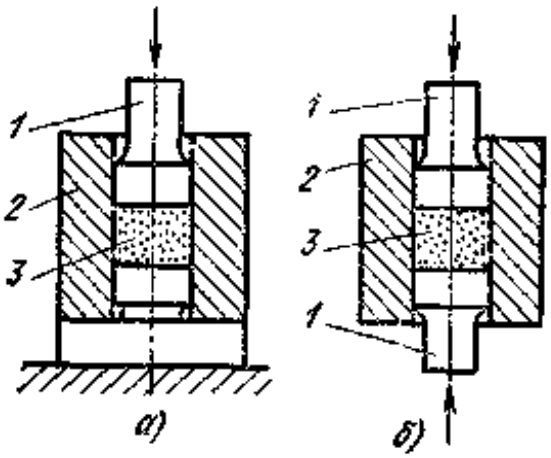


Рис. 1. Схема одностороннего (*а*) и двухстороннего (*б*) холодного прессования

Для получения высокоплотных деталей непосредственно из порошковой шихты необходимо осуществлять деформирование в условиях, при которых в заготовке происходят интенсивные сдвиги между частицами в этих условиях возрастает поверхность частиц, свободных от оксидных пленок, лучше заполняются поры между частицами и улучшается прохождение диффузионных процессов при спекании. Спекание частиц происходит в большинстве случаев при температуре 0,75…0,8 от их абсолютной температуры плавления в защитной атмосфере. Этот процесс, как правило, сопровождается увеличением поверхности контакта между частицами и соответствующим ростом прочности. С повышением давления при формовании порошка и температуры спекания время процесса уменьшается благодаря возрастанию скорости диффузии на границе контакта частиц. После спекания заготовка представляет собой компактное тело, имеющее остаточную пористость. Такая заготовка в некоторых случаях может быть подвергнута холодной штамповке выдавливанием с последующей термической обработкой в защитной атмосфере для повышения механических свойств.

Преимущества производства заготовок МПМ является возможность получения:

- Изделий из разнородных порошков (медь-вольфрам, железо-графит и др.);
- Пористых изделий (фильтроэлементов, самосмазывающихся подшипников и др.);
- Изделий, требующих минимального объема механической обработки резанием для получения деталей с заданной точностью и качеством поверхностного слоя.

Методы порошковой металлургии позволяют экономить трудовые и материальные ресурсы при изготовлении и эксплуатации машин. Экономическая эффективность изготовления порошковых заготовок тем выше, чем больше их серийность. Поэтому такая технология целесообразна только при годовой программе выпуска в несколько тысяч штук.

Коэффициент использования металла при изготовлении порошковых деталей может достигать 90…98 %. Изделия из композиционных материалов, получаемые МПМ, обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Например, антифрикционные спеченные заготовки широко используются для изготовления деталей узлов трения (подшипников скольжения, колец, торцевых уплотнений, шайб и др.) различных механизмов и машин. Введение в состав антифрикционных порошков веществ, играющих роль твердой смазки и повышающих прочностные свойства изделия, а также наличие в материале подшипника пор, пропитанных смазочными жидкостями, увеличивает срок службы детали в 1,5 и более раз.

Анализ научной литературы не выявил сколько-нибудь законченных исследований процессов интенсивного уплотнения и структурообразования механических смесей теоретической плотности с использованием структурных фаз различного агрегатного

состояния. Результаты известных исследований [1 – 2], в которых при уплотнении дисперсных железосодержащих материалов используется жидкая фаза нельзя распространять на процессы получения практически беспористых структур с приложением высоких давлений.

Установлено, что введение жидкости малой вязкости (например, воды, ацетона) в количестве 10…15 % масс. доли позволяет получать высокоплотные детали с остаточной пористостью, не превышающей 3 %, что позволит использовать данную технологию для изготовления сильнонагруженных изделий машиностроительного назначения. Можно предположить, что именно процессы «схлопывания» пор при транспортировании жидкости и растворенного в ней воздуха, моделируя сдвиговые деформации и образуя значительные контактные поверхности будут доминировать при формировании качества изделий. Поэтому явления структурообразования при интенсивном уплотнении увлажненных механических систем следует рассмотреть особенно внимательно.

В многофазных материалах вклад в деформируемость дает перемещение частиц вторичных фаз, а так же изменение их состояния. В отечественной и зарубежной литературе при рассмотрении процессов уплотнения отсутствуют работы, касающиеся его интенсификации за счет использования способности жидкости растворять воздушную среду замкнутых пор и выполнять газотранспортную функцию при разрушении единичных контактов образующей среды (матрицы), моделируя сдвиговые деформации структур.

При реализации процессов интенсивного уплотнения пористых тел в условиях высоких давлений определяющую роль, главным образом, играет объемная сжимаемость наполняющей фазы (жидкой). Так согласно справочным данным, сжимаемость жидкостей пропорциональна прикладываемому внешнему давлению.

При увеличении давления отмечается дальнейшее сжатие жидкостей до величины 0,78…0,95 от исходного объема [3]. Причем, согласно данным жидкость – частный случай модели нелинейного упругого тела – является основным элементом механической смеси, обеспечивающим передачу давления в контролируемом теле.

Следует отметить способность жидкости растворять любые газы (кислород, двуокись углерода, азот и др.), не образуя с ними никаких химических соединений [4]. Причем растворение газов происходит по закону Генри, т.е. линейно, прямо пропорционально парциальному давлению газа и коэффициенту его растворимости. Растворение газов в жидкости при приложении высоких давлений к фрагментам замкнутых (закрытых) пор (рис. 2), их высвобождение при изменении давления происходит чрезвычайно быстро, почти мгновенно, что обуславливает проявление кавитационных эффектов в структуре уплотненного материала при мгновенном разрушении межчастичных контактов и падении величины внешнего давления (поверхностная эрозия и зональное разрушение структуры).

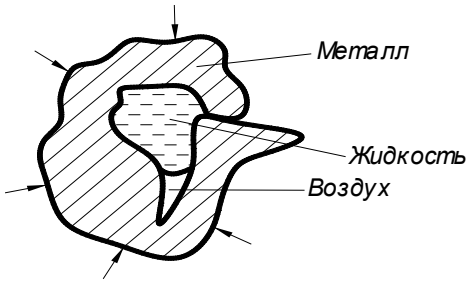


Рис. 2. Модель кавитационного ядра по Гарвею

При этом жидкая заполняющая фаза приобретает газотранспортную функцию, удаляя поровую свободную/растворенную газовую фазу. Можно полагать, что трансформация заполняющей фазы (жидкость и воздух) и удаление ее из поры, обуславливает образование низкого вакуума (с примерным числом молекул воздуха (/см^3). ($n \le 10^{19}…10^{16}$ /см^3). Данное состояние рассматриваемой зоны структуры материала поровой каверны благоприятствует образованию межчастичного соединения матрицы в виде «скелетного» схлопывания либо сдвига.

При исследовании процесса уплотнения увлажненных смесей рассмотрены вопросы количественного определения постадийного влагосодержания механической смеси путём фиксирования (взвешивания) текущей массы вытесняемой жидкой фазы. На основании экспериментов по изучению градиентного пороструктурирования предложена топологическая модель уплотняемой структурнонеоднородной механической смеси с наличием жидкой фазы [5].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рудской А.И. Прессование гетерофазных увлажненных механических смесей для повышения качества высокоплотных заготовок и деталей с использованием метода интенсивного уплотнения / А.И. Рудской, С.Ю. Кондратьев, В.Н. Кокорин // Справочник. Инженерный журнал. – 2011. – № 6. – с. 32 – 36.
2. Кокорин В.Н. Научные основы и технологическое сопровождение процесса прессования порошков на основе железа в присутствии жидкой фазы // В.Н. Кокорин, В.И. Филимонов, А.С. Марков, К.К. Мартенс // Изв. Самарского НЦ РАН. – 2008. – т. 4. – с. 65 – 73.
3. Кокорин В.Н. Исследование бокового давления при прессовании увлажненных порошков / В.Н. Кокорин, А.А. Григорьев, Н.А. Сизов, А.А. Митюшкин // 45 НТК «Вузовская наука в современных условиях». Ульяновск: УлГТУ. 2011. – с. 57 – 58.
4. Баренблатт Г.И. Движение жидкостей и газов в природных пластах / Г.И. Баренблатт, В.М. Ентов, В.М. Рыжик. – М.: Недра, 1986. – 303 с.
5. Кокорин В.Н. / Прессование структурнонеоднородных дискретных материалов в присутствии жидкой фазы при выдавливании высокоплотных заготовок и деталей / В.Н. Кокорин, А.С. Марков // Вестник УлГТУ. – Ульяновск: УлГТУ, 2008. - № 1. – с. 12 – 15.

УДК 621.762.5:669.295+661.88

М.Г. Криницын, Е.Н. Коростелева (Томский политехнический университет)
Г.А. Прибытков (Институт физики прочности и материаловедения СО РАН)

СПЕЧЕННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ ТИТАН-КРЕМНИЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

При исследовании спекания порошковых смесей титан-кремний ранее было установлено [1], что объемная усадка наблюдается только в интервале концентраций кремния, не выходящих за пределы твердого раствора на основе β-Ti (около 5 ат.% Si при 1200 ^{o}C [2]). В настоящей работе проведены сравнительные исследования фазовых превращений и вызванных ими объемных и структурных изменений при спекании порошковых смесей Ti + Si и Ti + Ti_5Si_3 с общим содержанием кремния до 25 ат.%. Этот концентрационный интервал включает составы материалов, наиболее интересных с точки зрения их применения в качестве распыляемых катодов, используемых в PVD-технологиях нанесения нитридных покрытий с нанокристаллической структурой и сверхвысокой твердостью [3 – 4].

Для приготовления порошковых смесей использовали порошок титана марки ТПП-8 в состоянии поставки (дробленая титановая губка с отсевом фракции менее 160 мкм) и порошок кремния, полученный дроблением кускового кремния технической чистоты и последующим отсевом фракции менее 50 мкм. Порошок силицида Ti_5Si_3 получали реакционным спеканием прессовок из смеси порошков титана и кремния стехиометрического состава, дроблением полученных спеков и отсевом фракции менее 50 мкм.

Из порошковых смесей прессовали цилиндрические образцы диаметром и высотой по 10 мм с исходной пористостью 20 – 24 %. Прессовки спекали в вакууме при температуре

1250 °C с вариацией времени выдержки от 30 до 240 минут. Пористость до и после спекания рассчитывали по результатам взвешивания – обмера образцов. При расчете пористости спеченных композиций Ti + Si и Ti + Ti_5Si_3 в качестве теоретической плотности использовали плотность чистого титана (4,5 г/см^3) и силицида Ti_5Si_3 (4,31 г/см^3 [5]).

Зависимости пористость – длительность изотермической выдержки при спекании при 1250 °C приведены на рис. 1. Видим, что при спекании порошковых композиций титан-кремний заметная усадка наблюдается только при содержании кремния до 10 ат.% (Рис. 1.*а*).

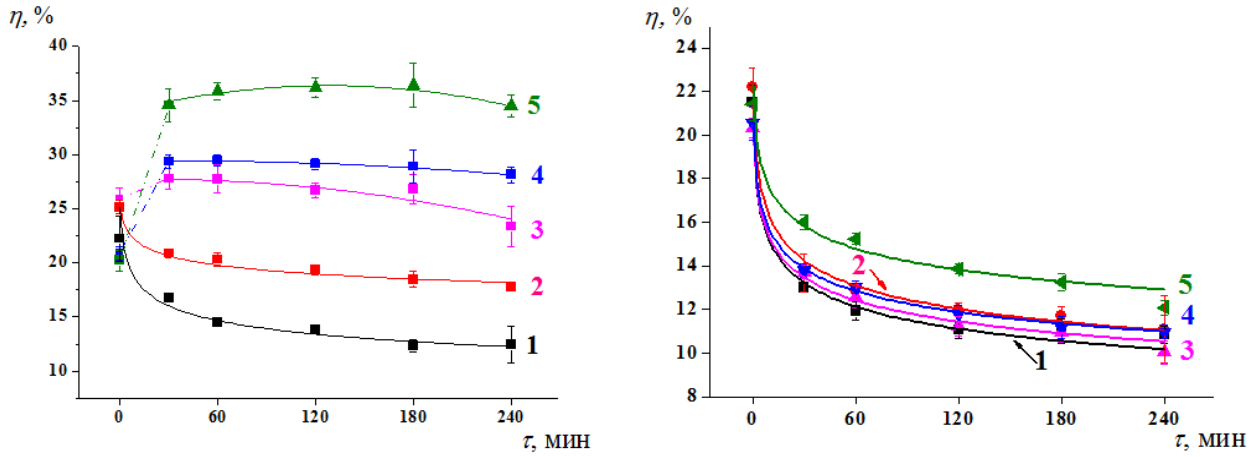
При бóльшем содержании порошка кремния происходит объемный рост, величина которого тем больше, чем больше содержание кремния.

В противоположность этому, спекание порошковых композиций титан-силицид сопровождается интенсивной усадкой во всем исследованном концентрационном интервале общего содержания кремния от 6 до 25 ат.% (Рис. 1.*б*).

На рис. 2 приведены зависимости относительной пористости, отражающей усадку или рост при спекании от содержания кремния в исследованных композициях после двух различных длительностей изотермической выдержки. Видим, что увеличение выдержки с 30 до 240 минут способствует уплотнению всех композиций. При этом объемные изменения при спекании больше зависят от фазового состава порошковой смеси, чем от длительности спекания.

При спекании композиций Ti + Ti_5Si_3 усадка слабо зависит от объемной доли силицида в порошковой смеси и только при объемной доле 66,0 % (соответствует концентрации 25 ат.% кремния) усадка заметно меньше, чем у композиций с более низким содержанием силицида. Однако и в этом случае усадка при спекании превышает 20 %, а конечная пористость спеченной композиции Ti + Ti_5Si_3 примерно в 3 раза меньше, чем пористость композиции Ti + Si этого элементного состава, спеченной в тех же условиях.

Из рис. 1 и 2 следует, что эффективность замены кремния силицидом в отношении уменьшения пористости спеченных материалов системы титан-кремний возрастает с увеличением общей концентрации кремния в порошковых смесях. После 240 минут выдержки при 1250 °C отношение пористостей композиций с кремнием и силицидом



а) *б)*

Рис. 1. Зависимость пористости от длительности изотермической выдержки при спекании при 1250 °C порошковых композиций Ti + Si (*а*) и Ti + Ti_5Si_3 (*б*) с различным интегральным содержанием кремния в порошковых смесях (ат.%):
1 – 6 ат.%; 2 – 10 ат.%; 3 – 15 ат.%; 4 – 20 ат.%; 5 – 25 ат.%

$\eta_{(Ti+Si)}/\eta_{(Ti+Ti5Si3)}$ составляет: 1,15 для композиции с 6 ат.% Si; 2,31 для 15 ат.% Si и 2,85 для 25 ат.% Si.

Характерная особенность структуры, которая хорошо выявляется на композициях с большим содержанием кремния - образование силицидной «корки» на поверхности исходных частиц титана. Образование силицидной оболочки на частицах титана приводит к объемному росту, который происходит за счет раздвигания смежных частиц титана при образовании между ними прослойки силицида. Усадка в этом случае тормозится по двум причинам. Одна из них – блокирование части контактов «Ti – Ti» растущей прослойкой силицида. Другая возможная причина заключается в том, что часть контактов «Ti – Ti», сформировавшихся при холодном прессовании, в условиях объемного роста разрывается. Поэтому припекание смежных частиц титана и последующее уплотнение становится невозможным.

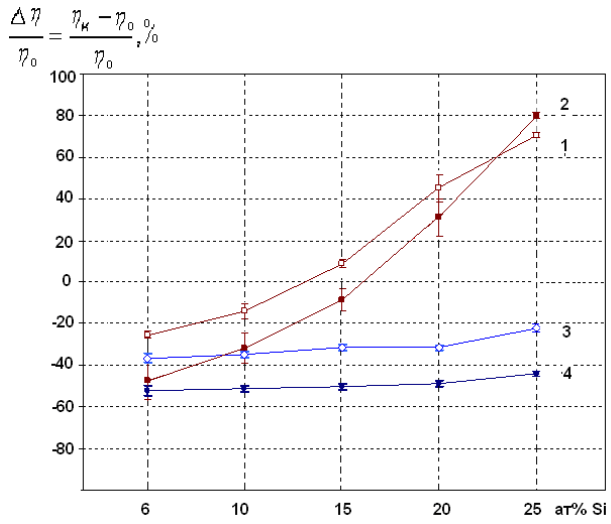


Рис. 2. Зависимость объемных изменений после спекания при 1250 °С порошковых композиций Ti + Si (1, 2) и Ti + Ti_5Si_3 (3, 4) от общего содержания кремния в порошковой смеси. Длительность изотермической выдержки при 1250 °С: 1, 3 – 30 мин; 2, 4 – 240 мин.

Оптическая металлография позволила выявить внутреннюю полосчатую структуру частиц титана. Для идентификации визуально определяемых фаз на образце спеченного композита Ti + 15 ат.% Si был применен метод микрорентгеноспектрального анализа. На изображениях в обратнорассеянных электронах благодаря тоновому контрасту, связанному с различным элементным составом, были выявлены следующие структурные составляющие: темные зерна округлой формы, прерывистой цепочкой окаймляющие крупные светло-серые зерна со светлыми игольчатыми включениями внутри этих зерен. Элементный состав структурных составляющих и их предполагаемая фазовая принадлежность приведены в таблице 1, из которой следует, что полосчатая структура крупных зерен, выявленная на металлографических шлифах, включает две структурные составляющие с различным содержанием кремния.

Таблица 1

Элементный и фазовый состав спеченного композита Ti + 15 ат.% Si

Описание структурных составляющих	Номера точек на рис. 6	Содержание кремния, ат. %	Фаза
Темные зерна	21 – 40	36,4 ± 0,4	Ti_5Si_3
Светло-серые зерна с иглоподобными включениями	1 – 20	4,4 ± 1,8	β-Ti(Si)?
Иглоподобные включения	41 – 60	1,7 ± 0,5	α-Ti(Si)?

Оптическая металлография позволила выявить внутреннюю полосчатую структуру частиц титана. Микроструктура композитов, спеченных из порошковых смесей титан-силицид, радикально отличается от вышеописанной микроструктуры спеченных композиций титан-кремний. В этом случае силицид присутствует в виде включений различной формы и размеров в титановой матрице, микроструктура которой значительно более дисперсная, чем микроструктура частиц титана в спеченных композитах Ti + Si. Ввиду дисперсности

структуры матрицы на основе титана, элементный состав структурных составляющих матрицы не определялся.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что основной причиной объемных изменений при спекании порошковых смесей титана и кремния является взаимное смещение смежных частиц титана при образовании между ними прослоек силицида Ti_5Si_3 путем реакционной диффузии кремния в титан. Помимо этого, было показано, что замена кремния силицидом в порошковых смесях с титаном радикально изменяет микроструктуру спеченных композитов и, как результат, позволяет кратно уменьшить их пористость.

Работа выполнена по проекту III.20.2.1 Программы фундаментальных исследований СО РАН III.20.2. при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-00785-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коростелева Е.Н. Объемные изменения и формирование структуры при твердофазном спекании порошковых смесей титан-кремний / Коростелева Е.Н. Прибытков Г.А., Гурских А.В. //Порошковая металлургия. – 2009.– № 1/2. – с. 11 – 17.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т./ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000.–Т. 3., кн. 2. – 448 с.
3. Flink. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films / T. Larsson, J. Sjolen, L. Karlsson, L. Hulman // Surf. and Coat. Technol. – 2005. -Vol. 200. – P. 1535 – 1542.
4. Ye Xu. Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si-N mosaic target / Liuhe Li, Xun Cai, Paul K. Chu // Surf. and Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6824 – 6827.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986, – 928 с.

УДК 621.762

К.А. Лычева, Т.С. Кольцова
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА, ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА

В последнее время, углеродные нанотрубки (УНТ) стали предметом интенсивных исследований благодаря своим уникальным свойствам, таким как термические, механические, электрические и экранирующие. Вследствие этого УНТ в настоящее время все чаще и чаще используются для упрочнения металлических композитов.

Наиболее распространенными способами распределения УНС в металлической матрице являются механическое измельчение в шаровой мельнице [1 – 3] и ультразвуковое перемешивание [4]. Однако метод механического измельчения в шаровой мельнице может привести к механическому повреждению УНТ, а метод ультразвукового перемешивания не гарантирует связи УНТ с материалом матрицы. Для улучшения дисперсии и межфазного сцепления традиционные методы модифицировались. Так, например, в [5] в целях хорошего распределения и сцепления с материалом матрицы УНТ предварительно покрывались электролитическим никелем. Кроме традиционных способов в некоторых работах приводятся новые оригинальные методики смешения порошков матрицы и УНТ/УНВ, такие как: смешение компонентов на молекулярном уровне [6] и объединение частиц [7].

Целью данной работы является исследование возможности получения композиционного порошка на основе алюминия с равномерным распределением углеродных

наноструктур методом газофазного синтеза (CVD), а также исследование влияния природы катализатора на углеродный продукт.

Для получения хорошей дисперсии углеродных наноструктур в матрице была предпринята попытка синтеза УНВ на поверхности алюминиевых частиц. Так как алюминий не проявляет каталитической активности, для получения углеродных наноструктур необходима операция нанесения катализатора. Типичными катализаторами для роста углеродных наноструктур являются металлы группы железа: Fe, Co, Ni [4].

В качестве матричного материала был использован порошок алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73) с размером частиц менее 63 мкм и чистотой 99,5 масс.%.

Метод осаждения из газовой фазы подразумевает образование упорядоченных углеродных структур вследствие разложения газообразных углеводородов при повышенных температурах на поверхности металлического катализатора. В представленной работе синтез углеродных наноструктур осуществлялся в реакторе периодического действия. Для продувки реактора до и после синтеза использовался аргон Ar. В качестве источника углерода использовался ацетилен C_2H_2, а в качестве газа восстановителя – водород H_2.

Для осаждения катализатора на поверхность алюминиевых частиц, в качестве солей – источников катализатора, были взяты кристаллогидраты железа, никеля и кобальта: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в количестве 0,02 % относительно алюминия при пересчете на Fe, Ni и Co. Вышеупомянутые источники катализатора были выбраны в связи с тем, что данные ДСК и рентгеноструктурного анализа показали, что при нагреве выше 400 °C они полностью раскладываются до оксидов металлов.

Методика нанесения катализатора заключалась в следующем: алюминиевый порошок смешивали с водными раствором исследуемых кристаллогидратов, в количестве 20 мл раствора заданной концентрации на 1 грамм алюминиевого порошка. Раствор перемешивали в течение 10 мин при помощи электромагнитной мешалки, далее оставляли в сушильном шкафу при температуре 200 ^oC до полного высыхания.

Температура синтеза углеродных наноструктур, как правило, варьируется от 450 до 1000 °C. В случае использования алюминиевого порошка в качестве матрицы, мы ограничены температурой плавления алюминия (660 °C). Таким образом, экспериментально была выбрана температура синтеза на алюминиевом порошке с нанесенным катализатором равная 550 °C. Перед синтезом проводилась дополнительная термическая обработка порошка в атмосфере водорода с целью полного разложения соли и восстановления до железа, никеля и кобальта. Термодинамические расчеты показали, что данной температуры достаточно до восстановления металлов. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали равномерное распределение каталитических частиц на поверхности алюминия.

После синтеза при фиксированных параметрах, количество выделившегося углерода, относительно массы навески составляло порядка 2 масс. %, как в случае железного так и кобальтового катализатора. Можно отметить, что в случае использования никеля, наблюдалось некоторое увеличение количества выделившегося углерода, тем не менее, оно не превышало 3,5 масс. %. Результаты исследования образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии представлены на рисунке 1.

В случае использования железного катализатора, на поверхности алюминиевых частиц было обнаружено большое количество углеродных волокон малой длины, которые довольно равномерно распределились по матричным частицам (Рис. 1.*а*). Вероятно, малая длина волокон связана с быстрой дезактивацией каталитических частиц в процессе синтеза.

Образец, содержащий кобальтовый катализатор, после синтеза представляет собой алюминиевую матрицу с локально присутствующими как короткими, так и длинными углеродными наноструктурами (Рис. 1.*б*). Это может быть объяснено коалесценцией кобальта при восстановлении.

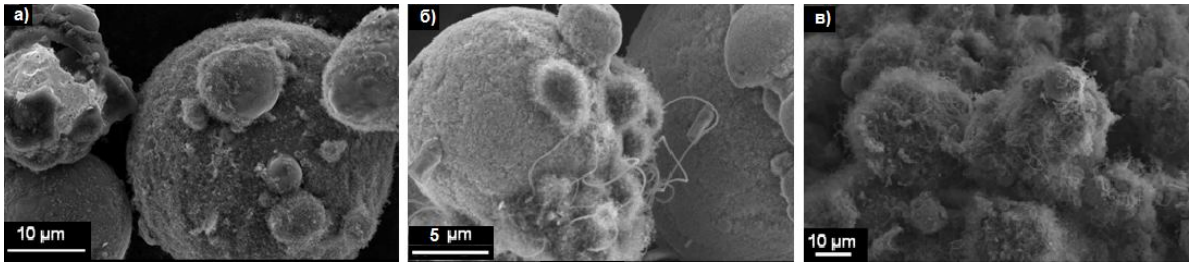


Рис. 1. Микроизображения алюминий-углеродного композиционного материала, синтезированного при использовании *а*) железного, *б*) кобальтового, *в*) никелевого катализаторов. СЭМ.

Наилучшим образом показали себя образцы, синтезированные с использованием никелевого катализатора. Композиционный порошковый материал представляет собой равномерно распределенные, достаточно длинные углеродные нановолокна на алюминиевых микрочастицах (Рис. 1.*в*).

Полученный композиционный материал был охарактеризован методами комбинационной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а так же методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что структура волокна имеет как аморфную, так и кристаллическую составляющие, что объясняется низкой температурой синтеза.

Таким образом, в ходе работы, была показана возможность получения композиционного порошка алюминий-углеродные нановолокна, методом газофазного синтеза при использовании катализатора. Исследование влияния природы катализатора показало, что из классических катализаторов роста углеродных наноструктур (элементы подгруппы железа), наилучшие результаты получены при использовании никеля. Углеродный продукт представляет собой нановолокна длиной, соизмеримой с матричными частицами, равномерно распределенных в алюминиевом порошке.

Полученный материал перспективен для создания легких и прочных композитов. Главными областями применения материалов алюминий-углеродные наноструктуры являются электроника и автомобилестроение.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Liao X.Z.,Serquis A., Jia Q., Peterson D., Zhu Y., Xu H., Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth // Applied physics letters. 2003. – V. 82, – № 16 – P. 2694 – 2696.
2. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии – 2000 – Т. 69 – № 7 – с. 675 – 692.
3. Nolan P.E., Schabel M.J., Lynch D.C., and Cutler A.H. Hydrogen control of carbon deposit morphology // Carbon – 1995 – V. 33 – Issue 1 – P. 79 – 85.
4. Romero A. et al. Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008 – № 110 – P. 318 – 329.
5. Veríssimo C. et al. Different Carbon Nanostructured Materials Obtained in Catalytic Chemical Vapor Deposition // J. Braz. Chem. Soc. – 2006. – V. 17 – № 6 – P. 1124 – 1132.
6. Osawa E. Perspectives of Fullerene Nanotechnology. Kluver Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2001.
7. Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R.E. Single-Wall Nanotubes by Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 260. – P. 471 – 475.

УДК 54.057

К.И. Степанов, А.С. Ивашутенко (Томский политехнический университет)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-БАРИЕВЫХ КУПРАТОВ

В современном мире, как никогда, чувствуется острая необходимость в большом количестве бесперебойной электроэнергии. Существует два способа увеличения потребляемых объемов: непосредственно увеличением количества электростанций, с целью повышения максимально вырабатываемых объемов электроэнергии, либо модернизация уже существующих ЛЭП, электродвигателей и других электроустановок, на сверхпроводящие с целью уменьшения суммарных потерь. Оба способа имеют место быть, но, все же, наиболее перспективным является второй. Отсюда вытекает актуальность темы: создание таких материалов, способных пропускать электрический ток без потерь. Казалось бы, все элементарно, просто и доступно, но, как и у любой гениальной идеи, так и у этой, есть определенные «НО»: свойство сверхпроводимости, у проводящего материала [1], появляется только при температурах, близких к абсолютному нулю [2]. Из этого условия можно сформулировать главную идею нашей темы: разработка такой технологии синтезирования материала, которая позволит нам получать продукт, обладающий сверхпроводящими свойствами при температурах окружающей среды. В настоящий момент таких материалов не существует, но наиболее перспективным, по нашему мнению, является материалы на основе из оксида меди, так называемые иттрий-бариевые купраты (YBCO) [3].

В лаборатории высокотемпературной сверхпроводимости ТПУ профессором Сивковым А.А. разработан способ прямого плазмодинамического синтеза широкого ряда нано- и ультрадисперсных материалов [4]. В данной работе предлагается способ синтеза шихты высокотемпературных сверхпроводников YBCO с использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя.

Установка представлена в виде цилиндрической трубы (Рис. 1), разделенной на две камеры: регистрирующую и рабочую. В регистрирующей камере имеется технологическое отверстие – окошко, через которое, при помощи сверхвысокочастотной камеры Photon FASTCAM SA1.1 проводится регистрация процессов, протекающие внутри установки.

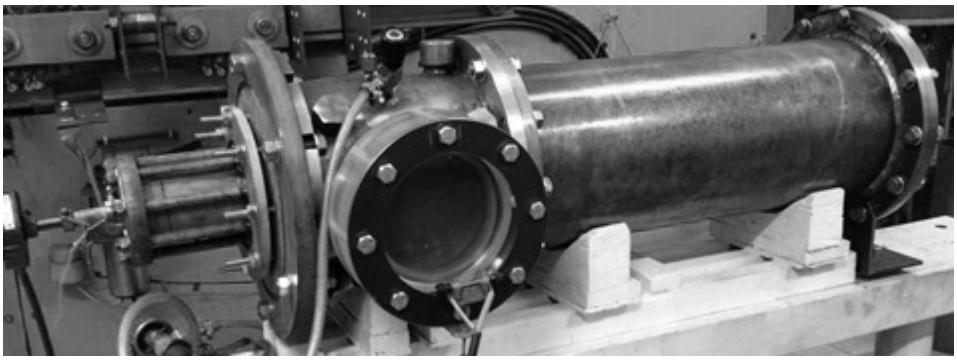


Рис. 1. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель

Главным элементом конструкции является ускоритель, представленный на рис. 2, который крепится на фланце регистрирующей камеры. Ускоритель состоит из: медной

трубки – ствола, внутри которого находится центральный электрод с изолятором, а также прекурсоры шихты. Сам ствол вворачивается в соленоид (ускоритель).

Работа установки заключается в следующем: при замыкании цепи импульсный ток протекает через центральный электрод и инициирует начальную плазму. Далее под действием выталкивающего магнитного поля индуктора, плазма прорастает вглубь ствола, унося вместе с собой частички порошка (прекурсоры), а так же срывая с медной трубки мельчайшие частицы. В плазме, под действием высоких температур, протекают реакции, в результате чего образуется однородный порошок. Конечный продукт реакции, с наноструктурным строением, под давлением, выбрасывается в регистрирующую, а затем и в рабочую камеры (Рис. 3). Длительность рабочего процесса составляет около 500 мкс.

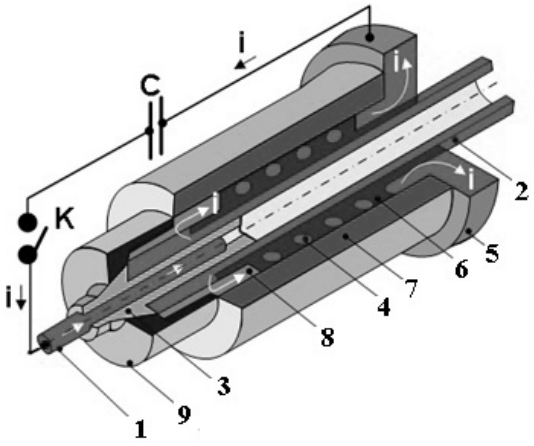


Рис. 2. Плазменный ускоритель: 1 – центральный электрод, 2 – электрод-ствол, 3 – изолятор центрального электрода, 4 – соленоид, 5 – контактный фланец, 6 – изоляция, 7 – корпус, 8 – контактный цилиндр, 9 – заглушка

Анализ полученных фаз и структуры синтезированного порошка проводился на рентгеновском дифрактометре XRD Shimadzu 7000S (CuKα–излучение). Результат анализа представлен на рис. 4. Первый снимок – рентгенограмма исходного порошка; второй – рентгенограмма порошка после отжига при температуре 850 °С, с последующей выдержкой в течении часа и третий – рентгенограмма готовой керамики, предварительно сформованной на двухстороннем магнитно-импульсном прессе [5] и спеченной при температуре 960 °С в течении шести часов с контролируемым охлаждением 100 °С/ч.

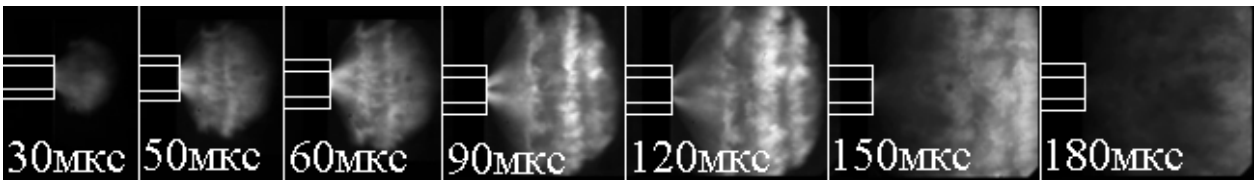


Рис. 3. Процесс горения плазмы

В результате проделанной работе можно сделать следующие выводы.

Во-первых, что касается самой технологии синтезирования материалов, то тут есть две принципиальные особенности: 1) это одностадийность процесса, длительность которого составляет не более 500 мкс и 2) конечный продукт реакции имеет нанокристаллическую структуру, что в конечном итоге может существенно повлиять на температуру перехода образца в сверхпроводящее состояние.

Во-вторых, образец, полученный после спекания, удовлетворительно описывается эталонами, что говорит о правильном подборе соотношения исходных прекурсоров.

В-третьих, определены основные параметры системы (энергетические, технологические) влияющие и определяющие максимальное КПД всей системы.

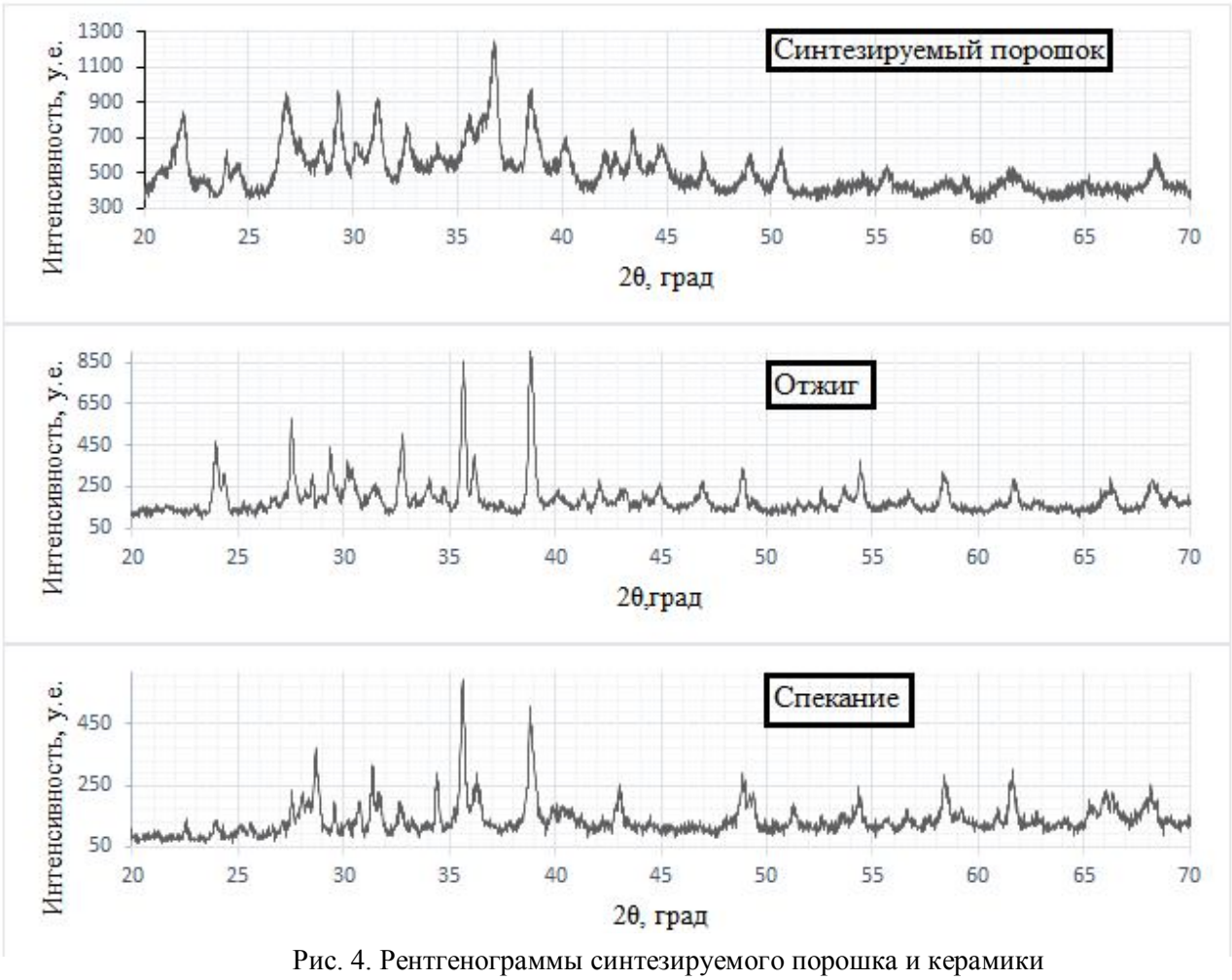


Рис. 4. Рентгенограммы синтезируемого порошка и керамики

Таким образом, в работе показана возможность синтеза шихты и керамики высокотемпературных сверхпроводников на основе иттрий бариевых купратов с использованием высокоинтенсивных технологий.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М: ЁЁ Медиа, 2012.– 280 с.
2. Гинзбург В.Л. О сверхпроводимости и сверхтекучести. Автобиография. М.: Физматлит, 2006.
3. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000.
4. Пат. 2243474 РФ. 7F41B 6/00. Коаксиальный ускоритель / Д.Ю. Герасимов, А.А. Сивков. Приор. 31.07.2003. Опубликовано 27.12.2004, Бюл. № 36.
5. Ивашутенко А.С. Корундо-циркониевая нанокерамика, полученная с использованием высокоинтенсивных потоков энергии. Диссертация кандидата технических наук. 2010.

УДК: 504.062.4

Т.Г. Макаревич, А.Н. Третьяков
(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ УРАНА

В настоящее время во всём мире остро встаёт вопрос энергетического кризиса. Непрерывный научно-технический прогресс требует постоянного увеличения объема потребляемой энергии, однако многие легкодоступные природные ресурсы планеты исчерпываются. Добывать сырье приходится на морских шельфах или на больших глубинах. К тому же, энергоносители, такие как нефть, газ, газовый конденсат и сопутствующие им пластовые воды, находясь в земных недрах, содержат естественные радионуклиды. Наибольшую опасность для человека представляют вещества из уранового и ториевого рядов (уран-238, торий-232). Вынос радиоактивных веществ на дневную поверхность происходит в процессе добычи нефти и газа. На земной поверхности и оборудовании промыслов возникают уровни радиоактивного загрязнения, порой значительно превышающие фоновые.

Одной из известных альтернатив используемых нефти и газа, является атомная энергетика. Ядерный сектор энергетики наиболее значителен и развит в промышленно развитых странах, не имеющих достаточного количества собственных природных энергоресурсов - во Франции, Бельгии, Финляндии, Швеции, Болгарии и Швейцарии [5]. Однако использование мирного атома несёт на себе ряд проблем: атомная энергетика не является устойчивой, так как ядерное топливо ограничено, как и ископаемое топливо. Более того, радиоактивные отходы должны быть изолированы от биосферы на период времени, не сопоставимый с продолжительностью человеческой жизни. Так же отдельно можно отметить опасения связанные с загрязнениями при непосредственной промышленной добыче урана, а так же с потенциальной возможностью возникновения аварийных ситуаций.

Вследствие всего выше сказанного, всё большее значение приобретает поиск способов дезактивации сточных вод от загрязнения радиоактивными элементами. Среди существующих способов особое место занимает сорбционный метод очистки вод от трансурановых элементов. Масштабность проблем связанных с загрязнением окружающей среды требует адекватных усилий по разработке сорбирующих материалов и технологий их использования. Можно сказать, что полученные сорбенты должны обладать низкой себестоимостью, являться массовыми, а так же иметь компактный остаток, содержащий радионуклиды, удобный для длительного хранения, захоронения и переработки. Одним из известных направлений поиска сорбентов, является использование наночастиц, пригодных для сорбции. Примером можно считать использование наночастиц оксида титана в качестве сорбента урана из водных растворов [4]. Однако, в последние годы во многих странах мира широко развиваются исследования по созданию сорбентов нового класса, состоящих из веществ биогенного происхождения или включающих их как основной элемент (биосорбенты). К примеру, биосорбентами служат сорбенты, произведенные из микробной массы или грибов, являющихся отходами микробиологической промышленности [2]. Однако данные методы имеют ряд недостатков: титан имеет высокую стоимость, что не позволяет использовать его в массовых масштабах, к тому же, небольшой размер частиц затрудняет отделение воды от материала, а степень сорбции биосорбентов зачастую не превышает 60 % [2, 4].

Можно предположить, что композитные материалы, состоящие из биосорбента и наночастиц оксидов металлов, проявят лучшие сорбционные способности, чем чистые сорбенты.

В настоящей работе была поставлена цель: исследовать сорбционные способности композитных материалов на основе плесневых грибов и наночастиц оксидов металлов.

Из многих литературных источников известна высокая сорбционная способность плесневых грибов [1]. В следствии чего, в качестве матрицы был выбран плесневый гриб Aspergillus niger, известный своей неприхотливостью и высокой скоростью роста мицелия. В качестве армирующего элемента выбраны наночастицы оксида меди и железа.

Изучение процесса сорбции урана проводили в статических условиях при комнатной температуре. Измерения массовой концентрации урана в растворах были выполнены люминесцентным методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-2М», согласно ПНДФ 14.1:2:4.38–95 [3].

Таблица 1

Сорбционные характеристики материалов

Сорбент	Исходная концентрация урана, мкг/л	Конечная концентрация урана, мкг/л	Степень сорбции, %
Fe_3O_4	1800	1480	18
CuO	2100	755	64
Aspergillus niger	2325	1152	50
Aspergillus niger + Fe_3O_4	1581	245,4	84,5
Aspergillus niger + CuO	1581	112	93

Проведенные исследование показали, позволяют сделать следующие выводы:

1. Степень сорбции полученного композитного материала на основе оксида железа превышает 80 %, в случае же использования оксида меди 90 % (Таблица 1). Очевидно, что данный материал существенно превосходит по сорбционной способности чистые сорбенты.
2. Таким образом, можно говорить о перспективности использования композитных материалов на основе нанопорошка оксида железа, меди и плесневого гриба Aspergillus niger для очистки природных и техногенных вод от урана.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Л.Ф. Горовой, В.Н. Косяков Клеточная стенка грибов – оптимальная структура для биосорбции // Биополимеры и клетка, – 1996, – Т.12, – № 4, – с. 49 – 60.
2. Селиверстов А.Ф. Сорбция хитином, хитозаном и хитинсодержащими материалами радиоактивных элементов из водных растворов. Дис. канд. хим. наук. – Москва, 2004. – 120 с.
3. ПНДФ 14.1:2:4.38-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в пробах природной, питьевой и сточной воды люминисцентным методом на анализаторе жидкости «Флюорат – 02-2М». 2005. – 18 с.
4. Xu Mingze Wei, Guodong et al Titanate Nanotubes as a Promising Absorbent for High Effective Radioactive Uranium Ions Uptake // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, – Vol. 12, – № 8, – PP. 6374 – 6379.
5. И. Попов, Л. Попова. В поисках разумной энергетической политики // Pro et Contra. – 2002. – Vol. 7, N 1. – с. 33 – 53.
6. Очистка труб НКТ [Электронный ресурс]. URL: http://gidroneftemash.ru/face/info.php (Дата обращения 10.11.2013)

УДК 621.791.7

К.А. Рыбаков, С.А. Ермаков
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ

В настоящее время среди методов порошковой плазменно-дуговой наплавки наибольшее распространение в России имеет способ, при котором используется прямая дуга, горящая между электродом и изделием [1 – 2]. В то же время за рубежом данный способ наплавки не получил широкого развития, там наиболее активно используется метод порошковой плазменной наплавки, получивший название PTA-процесс (Plasma transferred arc). При этом методе действуют одновременно основная дуга (горящая между электродом и изделием) и косвенная или пилотная дуга (горящая внутри плазмотрона между электродом и плазмообразующим соплом) [3]. Основные сравнительные характеристики процесса с ближайшими аналогами – процессами плазменного напыления и традиционной плазменно-дуговой наплавки приведены в таблице.

Таблица 1

Свойства покрытий, нанесенных различными методами

Характеристика процессов	Плазменное напыление	Плазменно-дуговая наплавка	PTA-процесс
Толщина покрытия, мм	≤ 1,0	слоями ≤ 4,0	0,5 – 4,0
Пористость покрытия, %	≤ 10	отсутствует	отсутствует
Прочность сцепления покрытия, МПа	≤ 100	полное сплавление	полное сплавление
Растворение покрытия в основном металле, %	отсутствует	≤ 10	≤ 5
Температура детали в процессе нанесения покрытия, °С	≤ 150	≤ 700	≤ 700
Положение поверхности при нанесении покрытия	во всех положениях	в нижнем положении	во всех положениях

Поскольку покрытия, наносимые методом плазменного напыления, ограничены толщиной порядка 1 мм, за пределами которой проявляется тенденция к растрескиванию (вследствие высоких внутренних напряжений), а покрытия, наносимые плазменно-дуговой наплавкой традиционным способом с использованием только основной дуги, связаны с оплавлением основного металла и его перемешиванием с присадочным материалом (соответственно, с отсутствием необходимых свойств покрытия в первом наплавленном слое), то использование гибридного процесса, совмещающего положительные характеристики процессов наплавки и напыления, является перспективным направлением [4].

Изучение данного процесса позволило установить:

– дополнительный тепловой вклад пилотной дуги в наплавляемое изделие при наличии основной дуги, не превышающей 10 – 15 %;

– наличие пилотной дуги с током 40 – 100 А позволяет в большей степени прогревать и расплавлять порошковый материал, что обеспечивает его лучшее растекание на основном металле при некотором уменьшении разогрева изделия и глубины проплавления основного металла;

– дополнительный прогрев порошкового материала в плазменной струе позволяет повысить коэффициент использования материала до 85 – 93 % и увеличить производительность процесса наплавки;

– при пролёте в плазменной струе порошковый материал получает дополнительное ускорение, что позволяет применять ручную плазменную наплавку в пространственных положениях, отличных от нижнего;

– наличие пилотной дуги стабилизирует основную дугу, что позволяет более эффективно выполнять наплавочные работы на изделиях сложной конфигурации (при наличии уступов, острых кромок, канавок).

РТА-процесс обеспечивает использование пилотной (косвенной) дуги для расплавления присадочного порошка и основной дуги (переносимой) для поддержания необходимой температуры поверхности детали в зоне наплавки. При этом увеличение времени нахождения частиц порошка при высокой температуре способствует максимальному сцеплению и уплотнению частиц с минимальным перегревом поверхности детали [5]. Оптимизация основных характеристик процесса (токов основной и пилотной дуги, расстояния до изделия, скорости подачи порошка и скорости перемещения плазмотрона) выявило минимальную чувствительность к скорости подачи порошка и в определенных пределах к скорости перемещения плазмотрона.

При анализе микроструктуры (Рис. 1) самофлюсующихся покрытий, нанесенных с использованием РТА-процесса, было отмечено получение литой структуры (в отличие от слоистой структуры, типичной для процессов плазменного напыления), а также отсутствие пористости (около 0,3 %). Средняя микротвердость покрытия составила 8 ГПа. Зона перемешивания наплавляемого металла с основным зафиксирована порядка 0,05 мм (Рис. 2), в то время как при традиционной плазменно-дуговой наплавке она составляет около 3 – 4 мм.

Рис. 1. Микроструктура наплавленного сплава Н70Х17С4Р4

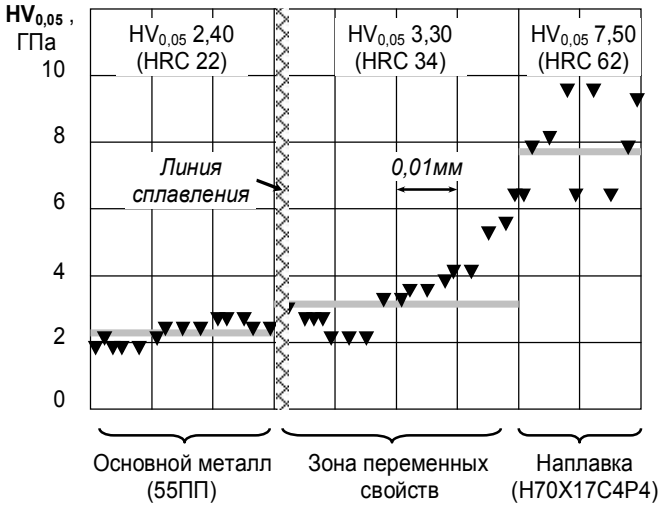


Рис. 2. Распределение микротвердости по сечению наплавки сплава Н70Х17С4Р4 на углеродистую сталь 55ПП

РТА-процесс наиболее часто используется для наплавки автомобильных и судовых клапанов, различных экструдеров и шнеков, посадочных мест деталей арматуры, при нанесении абразивостойких покрытий на основе карбидов вольфрама и многих других деталей. При традиционном РТА-процессе в качестве расходуемых материалов применяются порошковые материалы и инертные газы.

ЛИТЕРАТУРА:
1. Сидоров А.И. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. Москва, Машиностроение, 1987. – 192 с.
2. Донской А.В., Клубникин В.С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1978. – 221 с.
3. Тополянский П.А., Ермаков С.А., Смирнов А.Ю., Соснин Н.А. Новое поколение установок для порошковой плазменной наплавки-напыления (процесс PTA). Материалы 5-й Международной практической конференции-выставки «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки». СПб, 2003.
4. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. СПб. Изд-во Политехнического ун-та, 2008. – 406 с.
5. Arc Welding, edited by W. Sudnik, 2011: V. V. Díaz, J. C. Dutra and A. S. C. D'Oliveira, Hardfacing by Plasma Transferred Arc Process, p. 3 – 20

УДК 621.791.754

С.Г. Паршин, А.М. Левченко, О.Г. Климова, Р.С Корсмик
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРОЧНЫХ ПРОВОЛОК С НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ ДУГОВОЙ СВАРКЕ

Актуальность работы

Управление процессами плавления электродных сварочных материалов, образования и кристаллизации сварочной ванны являются важными задачами сварочного производства. За счет управления процессом плавления электродных материалов и капельным переходом можно увеличить стабильность горения дуги, глубину проплавления металла, производительность процесса сварки, улучшить механические свойства сварных соединений.

Стремительное развитие нанотехнологий и рынка нанопорошков создает основу для разработки новых электродных сварочных материалов и технологий сварки с их применением [1 – 3]. Применение наноструктурированных электродных сварочных материалов позволяет существенно изменить теплофизические свойства сварочной дуги, процессы образования и кристаллизации сварочной ванны.

Целью работы являлось улучшение сварочно-технологических свойств стальных электродных проволок путем нанесения нанокомпозиционных покрытий из медной матрицы и нанодисперсных галогенидосодержащих частиц.

Методы исследований

Исследования капельного перехода производили при наплавке на вращающуюся трубу с помощью видеокамеры «PCI 8000S Motion Scope» с объективом «Lens–18-108» с частотой съемки 2 кГц, светового излучателя из лампы HBO-200V OSRAM и выпуклой линзы. Напряжение дуги и силу тока измеряли с помощью цифрового осциллографа и программы «Diadem 10.1» с частотой 120 кГц. Металлографические исследования проводили на поперечных шлифах сварочной проволоки на микроскопе DMI 5000 (Leica) с программой Tixomet при 50, 200 и 100-кратном увеличении. Для изготовления полированных шлифов использовали оборудование фирмы Buehler и комплекс Sapphire фирмы ATM.

Результаты исследований

Для изготовления наноструктурированных проволок использовали сварочную проволоку Св-08Г2С диаметром 1,2 мм. Нанокомпозиционные покрытия наносили из коллоидных медных электролитов, основанных на сульфатных электролитах меднения [4 – 5], содержащих частицы NaF и CaF_2 размером 10 – 1000 нм. При этом формировали нанокомпозиционные покрытия толщиной 5 – 65 мкм (Рис. 1, 2).

Исследования процесса плавления и капельного перехода металла при дуговой сварке в аргоне проводили с применением обыкновенной проволоки диаметром 1,2 мм без покрытия и с нанокомпозиционным покрытием на основе Cu-NaF, табл. 1.

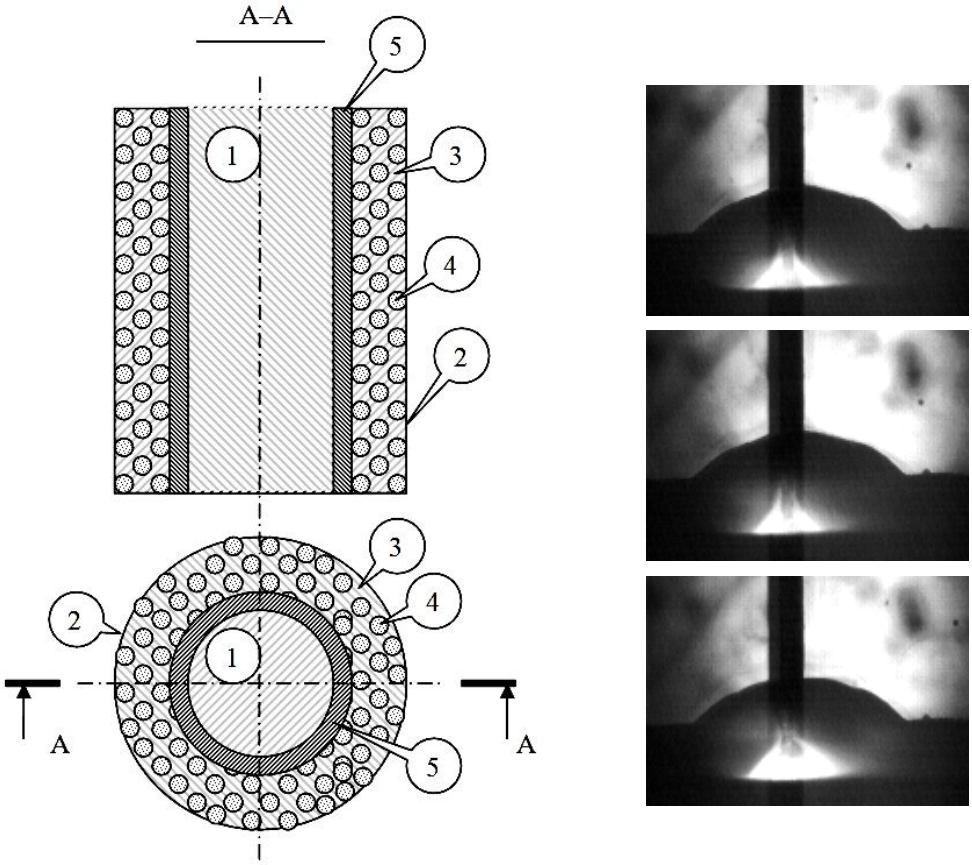
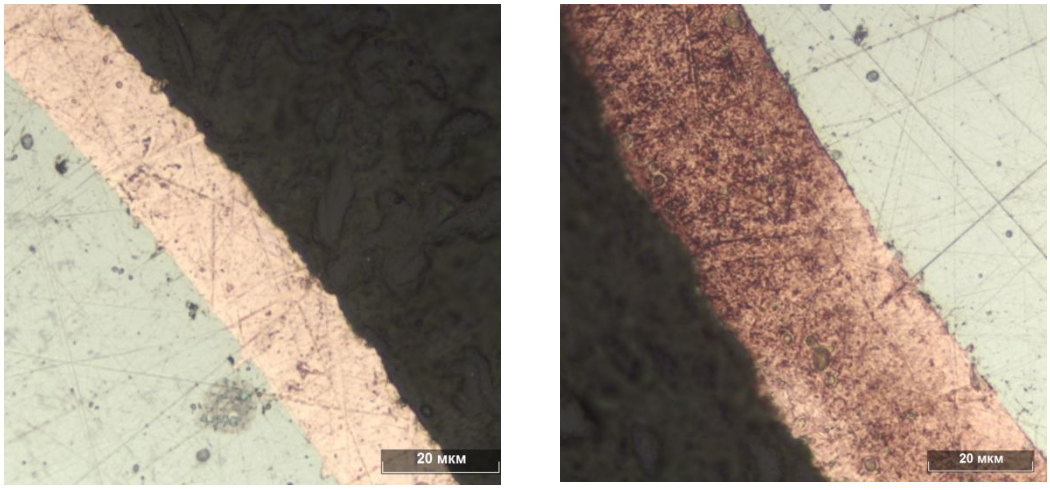


Рис. 1. Конструкция наноструктурированной проволоки и её плавление в аргоне:
1 – проволока; 2 – нанокомпозиционное покрытие; 3 – металлическая матрица;
4 – наночастицы; 5 – металлическое покрытие [Патент РФ № 2294272 от 01.11.2005 г.]



а) *б)*

Рис. 2. Макроструктура стальных проволок с нанокомпозиционными покрытиями на основе Cu-NaF (*а*) и Cu-CaF_2 (*б*)

Переход металла в интервале $U_{ип}$ = 25 – 35 В и $V_{пп}$ = 2 – 7 м/мин происходил с образованием капель среднего и крупного диаметра 1,9...4 мм с короткими замыканиями (КЗ). При $U_{ип}$ = 40 В и $V_{пп}$ = 5...9 м/мин переход металла происходил с образованием капель среднего и малого диаметра 0,4 – 3,4 мм без КЗ. При $U_{ип}$ = 45 В и $V_{пп}$ = 7 – 9 м/мин переход металла происходил с образованием коротких прерывистых струй диаметром 0,2 – 0,5 мм, а при $V_{пп}$ = 10 м/мин короткая прерывистая струя переходила в длинную струю диаметром 0,2 – 0,8 мм, которая имела поперечные колебания относительно продольной оси дуги.

Таблица 1

Характеристики капельного перехода при дуговой сварке в аргоне

Тип покрытия проволоки	Напряжение источника $U_{ип}$, В/ скорость подачи проволоки $V_{пп}$, м/мин	Количество капель (КЗ) за секунду, штук	Диаметр капли (струи), мм	Длительность коротких замыканий (КЗ), с	Время паузы между КЗ, с (характер плавления)
Без покрытия	35 / 5	10...13	2,6...2,8	0,0025...0,0062	0,039...0,13
Cu+NaF	35 / 5	120...150	1,5...1,7	0,001...0,0027	0,003...0,0092
Без покрытия	40 / 6	40...55	0,7...3,4	Без КЗ	Без КЗ
Cu+NaF	40 / 6	400...420	0,5...1	Без КЗ	Без КЗ
Без покрытия	45 / 7	135...145	0,8...2,2	Без КЗ	Без КЗ
Cu+NaF	45 / 7	–	0,2...0,3	Без КЗ	Длинная струя
Без покрытия	55 / 16	–	0,3...0,4	Без КЗ	Длинная струя с колебаниями
Cu+NaF	55 / 16	–	0,2...0,3	Без КЗ	Короткая струя

При увеличении $U_{ип}$ до 55 В и $V_{пп}$ = 10 м/мин возникал переход металла с образованием капель малого диаметра 0,4...1,2 мм без КЗ, а при увеличении $V_{пп}$ до 14...16 м/мин происходило образование непрерывных струй диаметром 0,3...0,4 мм, которые имели большую амплитуду (± 1...4 мм) поперечных колебаний относительно продольной оси дуги с частотой 1500...2200 Гц. Сварной шов при таких параметрах режима имел большую ширину, а глубина проплавления существенно снизилась.

Переход металла сварке с применением проволоки на основе Cu + NaF при напряжении $U_{ип}$ = 25...35 В и $V_{пп}$ = 2...7 м/мин происходил с образованием капель малого диаметра 0,5...1,7 мм. При этом частота капельного перехода с КЗ увеличиалась до 15 раз, а без КЗ увеличилась до 10 раз. При $U_{ип}$ = 45...55 В и $V_{пп}$ = 5...16 м/мин переход металла происходил с образованием коротких и длинных струй диаметром 0,2...0,3 мм.

Вывод

В результате исследований разработана технология получения сварочных стальных проволок с нанокомпозиционными покрытиями на основе медной матрицы и дисперсной фазы из солей щелочных и щелочноземельных металлов. Исследования сварочных материалов показали, что в процессе электрохимической обработки формируется плотное композиционное покрытие толщиной 5 – 65 мкм, которое обладает хорошей плотностью, адгезией и электропроводностью. Применение наноструктурированных электродных проволок позволило достичь устойчивого струйного и мелкокапельного переноса металла, улучшить стабильность сварочной дуги и формирования сварного шва при высокой плотности сварочного тока.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Parshin S.G. Nanostructural and Activating Materials for Arc Welding. 2013. St. Petersburg State Polytechnic University Publishing House, Russia, 624 pp (in Russian).

2. Vikarchuk A.A., Yasnicov I.S. Structure Formation in Nanoparticles and Microcrystals with Pentagonal Symmetry during Electric Crystallization of Metals. 2006. Tolyatti State University, 206 pp.
3. Poole Ch.P.Jr, Owens Fr.J. 2004. Introduction to Nanotechnology (Translation in Russian).
4. Электроосаждение металлических покрытий. Справочное издание. Беленький М.А.
5. Иванов А.Ф. М: Металлургия, 1985.
6. Справочник по гальваностегии. Каданер Л.И. Техника, 1976.

УДК 621.791.7

Н.В. Баранова, П.А. Тополянский
(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БЕЗВАКУУМНЫЕ ПРОЦЕССЫ НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

В промышленности широко используются технологии нанесения функциональных покрытий на различные детали и инструмент с целью повышения их эксплуатационных характеристик, надежности, долговечности, защиты от износа и коррозии. При этом покрытия наносятся толщиной от нанометров до нескольких миллиметров [1].

Существующие технологии нанесения функциональных покрытий в основном обеспечивают их нанесение в достаточно узком диапазоне толщин, например, технологии PVD и CVD – от 1 мкм до 10 мкм, технологии напыления – от 0,1 мм до 1 мм, технологии наплавки – от 1 мм [5].

Среди методов нанесения покрытий наиболее оптимальными являются низкотемпературные процессы (нагрев деталей при нанесении не превышает 250 °С), обеспечивающие минимальные термические воздействия на материал основы [4]. Кроме этого важным фактором при выборе технологии является возможность получения максимальных адгезионных характеристик по международным стандартам (например, для тонкопленочных покрытий по VDI 3198/1991 или с использованием Scratch test, для газотермических покрытий по ASTM 633-01). Этим требованиям с максимальной эффективностью отвечают две технологии, разработанные российскими учеными: электроискровое легирование и финишное плазменное упрочнение [2].

Сущность электроискрового легирования состоит в нанесении покрытий при использовании плазменных импульсных искровых разрядов в воздушной среде и периодическом контактировании электрода с изделием, вследствие чего осуществляется перенос и осаждение расходуемого материала электрода на поверхность изделия. Оптимальная толщина наносимых покрытий – до 100 мкм.

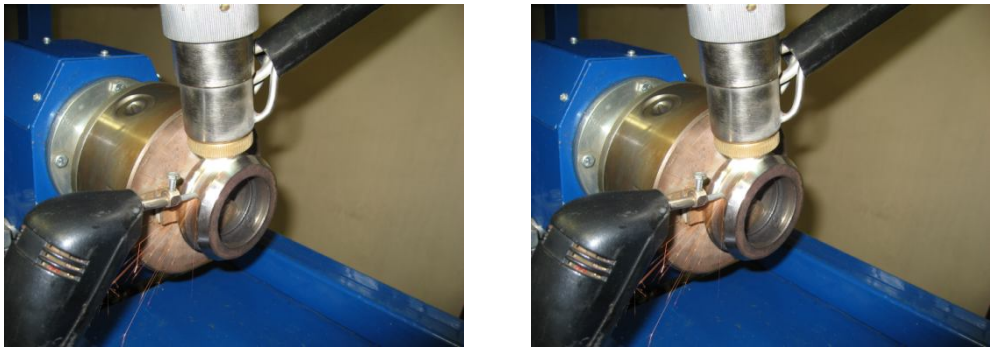
Финишное плазменное упрочнение – процесс бескамерного химического осаждения тонкопленочных покрытий при атмосферном давлении с применением летучих жидких элементоорганических соединений и газовых сред с одновременной активацией поверхности электродуговой плазмой. Температура изделий в процессе нанесения покрытий не превышает 200 °С, исходный материал покрытия – продукты плазмохимического синтеза жидких и газообразных веществ и гетерогенных реакций на поверхности подложки. Оптимальная толщина наносимых покрытий – до 2 мкм [1].

Гибридная технология, совмещающая электроискровое нанесение покрытий и технологию финишного плазменного упрочнения позволяет наносить покрытия толщиной 50 – 100 мкм из износостойкого материала на основе твердого сплава при нагреве изделий менее 250 °С с одновременным или дополнительным нанесением покрытия системы Si-O-C-N, наносимым методом финишного плазменного упрочнения [3]. Технология позволяет

создавать бездефектные покрытия, обеспечивая в поверхностном слое сжимающие остаточные напряжения. Данное нанокомпозитное покрытие обладает повышенными абразивостойкими и трибологическими свойствами. При этом впервые реализуется процесс, в котором объединены две безвакуумные плазменные технологии – нанесение покрытий плазменными импульсными искровыми разрядами и плазмохимическое осаждение при атмосферном давлении с использованием жидких элементоорганических соединений и активации электродуговой плазмой.

В качестве апробированных примеров реализации данной технологии является нанесение покрытий с целью увеличения износостойкости изделий, работающих в условиях абразивно-окислительного износа, например, деталей металлургического производства – роликов привалковой арматуры, калибров трубного производства и других изделий.

На рис. 1 показан процесс нанесения покрытия системы W_2C-Co-Si-O-C-N с использованием плазменных импульсных искровых разрядов и плазмохимического осаждения при атмосферном давлении с использованием жидких элементоорганических соединений и активации электродуговой плазмой.



а) *б)*

Рис. 1. Безвакуумный процесс совместного использования плазменных импульсных искровых разрядов и плазмохимического осаждения при атмосферном давлении с применением жидких элементоорганических соединений и активации электродуговой плазмой применительно: *а* – к ролику привалковой арматуры; *б* – к калибру трубного производства

Рис. 2. Микроструктура покрытия W_2C-Co, ×500

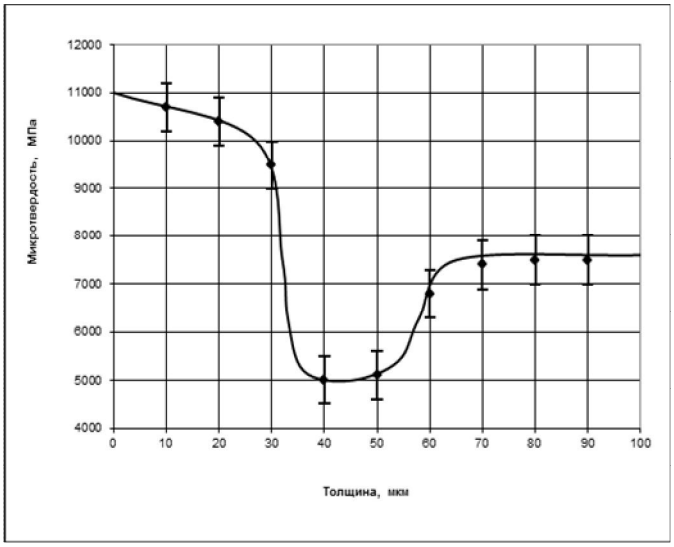


Рис. 3. Изменение микротвердости покрытия W_2C-Co вглубь от обработанной поверхности из стали У10

Исследованы свойства покрытия системы W_2C-Co-Si-O-C-N (микроструктура – рис. 2 и изменение микротвердости – рис. 3) и оптимизированы параметры режимов гибридной технологии совместного использования плазменных импульсных искровых разрядов и лазмохимического осаждения при атмосферном давлении с применением жидких элементоорганических соединений и активации электродуговой плазмой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тополянский П.А. Нанесение износостойкого покрытия на инструментальные стали и сплавы с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона // Металлообработка. 2003, № 5 (17), с. 27 – 33
2. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. СПб. Изд-во Политехнического ун-та, 2008. – 406 с.
3. Донской А.В., Клубникин В.С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1978. – 221 с.
4. Тополянский П.А., Ермаков С.А., Смирнов А.Ю., Соснин Н.А. Новое поколение установок для порошковой плазменной наплавки-напыления (процесс PTA). Материалы 5-й международной практической конференции-выставки «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки». СПб, 2003.
5. Теория и практика нанесения защитных покрытий. / П.А Витязь и др.. Мн.: Беларусская наука, 1988. – 583 с.

УДК 621.791.927.2

Е.С. Мищенко, С.Ф. Гнюсов (Томский политехнический университет)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СТАЛИ Р6М5 В УСЛОВИЯХ МНОГОПРОХОДНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ

Введение. На сегодняшний день требования к долговечности и прочности рабочих поверхностей деталей механизмов и машин, работающих в условиях высоких контактных нагрузок и сопровождающихся абразивным и ударно-абразивным износом, высоки. В большинстве случаев данные детали изготавливаются из конструкционных сталей с низким содержанием легирующих элементов, и поэтому требуют поверхностного упрочнения.

В настоящее время широкое распространение получили методы обработки поверхностей концентрированными потоками энергии (КПЭ) [1]. Соответствующие методы основаны на высокоскоростной закалке поверхностных слоев из жидкого состояния со скоростями охлаждения от ~ 10^4 до ~ 10^9 К/с. При такой обработке толщина упрочненных слоев в большинстве случаев не превышает нескольких микрон. Однако в ряде случаев требуется создание значительного по толщине упрочненного слоя, обладающего более высокими механическими свойствами, чем основной объем материала.

В качестве источника КПЭ в работе использовался электронный луч в вакууме. Данная технология обладает рядом особенностей: возможность подачи композиционного наплавочного материала в ванну расплава; рафинирование наплавляемого металла благодаря вакуумной среде, в которой производится наплавка; возможность плавной и точной регулировки мощности электронного луча, следовательно, минимальное проплавление основы и неизменный химический состав; регулирование необходимых размеров наплавочной ванны; небольшие размеры ванны расплава (размер жидкометаллической ванны ~ 100 мм^2), что способствует концентрированному вводу энергии до 10^5 Вт/см^2 и значительный перегрев ванны в зоне действия электронного луча способствуют растворению твердых частиц в сварочной ванне, а минимальное время ее существования за счет быстрого

теплоотвода и большой скорости охлаждения расплавленного металла формируют пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в матрице и способствуют получению мультимодальной структуры наплавляемого слоя [2]. Учитывая данные преимущества, метод электронно-лучевой наплавки в вакууме может применяться после финишной термической обработки изделий.

Для формирования толстого покрытия необходимо несколько проходов электронного луча. В условиях термоциклирования, обусловленного многопроходной электронно-лучевой наплавкой, возможно выделение дисперсных карбидных фаз из пересыщенного твердого раствора матрицы, что в свою очередь будет влиять на ее структурно-фазовый состав и, следовательно, свойства композиционного покрытия в целом [3].

Целью настоящей работы является изучение влияния многопроходной наплавки порошком стали Р6М5 на структуру и микротвердость покрытия.

Материалы и методы исследования. *Технология наплавки*. Технология электронно-лучевой наплавки (ЭЛН) в вакууме основана на явлении «вмораживания» металлического порошка в жидкометаллическую ванну расплава, создаваемую электронным лучом с линейной разверткой [4]. Для (ЭЛН) в вакууме (остаточное парциальное давление не менее 0,013 Па) использовался порошок быстрорежущей стали Р6М5 дисперсностью 50…350 мкм, полученный распылением расплава в воду, производства ОАО "Тулачермет". В качестве основного металла (подложки) использовали пластины из Стали 20 размером 20×300 мм и толщиной 5 мм. Мощность электронного луча с увеличением числа проходов от 1 до 3 уменьшалась от 4050 до 1800 Вт, а да далее с ростом числа проходов не изменялась. Более высокая мощность на первых проходах необходима для прогрева подложки. Диаметр электронного луча, длина развертки и скорость движения подложки не изменялись и составили 1 мм, 1,3 мм и 2,8 мм/с соответственно. Внешний вид полученных пластин после наплавки представлен на рис. 1.

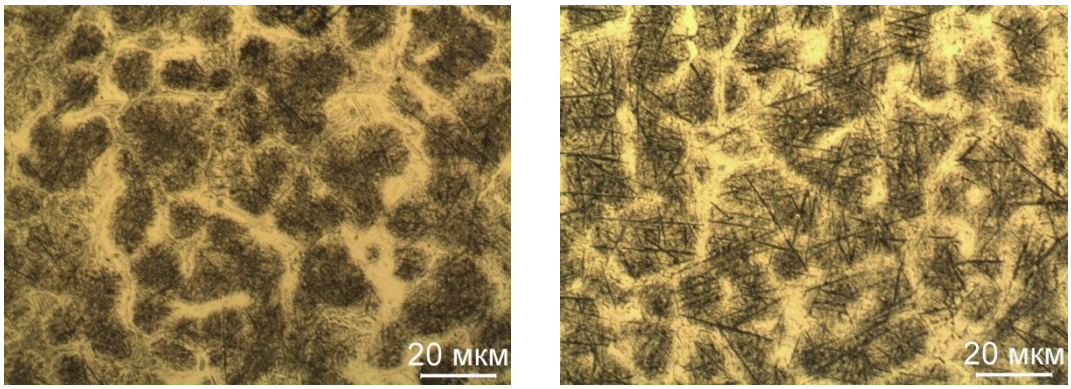
Рис. 1. Внешний вид пластин после наплавки в зависимости от числа проходов электронного луча

Анализ структуры покрытий. Структуру покрытий после наплавки исследовали с помощью оптического микроскопа (ОМ) *Olympus GX 51* снабженного анализатором *SIAMS 700*. Микротвердость (H_{μ}) покрытий и основного металла, непосредственно прилегающих к наплавке (2 мм), измеряли на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) с шагом по глубине 100 мкм при нагрузке 0,981 Н. Измерения производили в виде двух параллельных дорожек со смещением уколов индентора между дорожками 50 мкм. Расстояние между дорожками было 200 мкм. Это позволило построить график изменения H_{μ} по толщине с шагом 50 мкм.

Результаты и обсуждение. При анализе макроструктуры покрытий на границе сплавления с основным металлом встречаются отдельные крупные поры, в самом покрытии

трещин и пор не фиксируется. При малом числе проходов (3 и 6) наблюдается различная травимость металла покрытия при переходе от слоя к слою, далее с увеличением проходов данные изменения не фиксируются.

Анализ микроструктуры и ее сопоставление с ранее полученными данными [5] позволяют утверждать, что с увеличением числа проходов формируется мультимодальное распределение карбидов по размерам (Рис. 2). Матрица представляет собой мартенситно-



а) *б)*

Рис. 2. Микроструктура покрытий в зависимости от числа проходов электронного луча: *а* – 9; *б* – 15 проходов

аустенитную смесь. Мартенситная фаза с увеличением числа проходов электронного луча становятся более грубая (от мелкодисперсного (бесструктурного)) мартенсита (*а*) до крупных игл, распространяющихся через все аустенитное зерно (*б*).

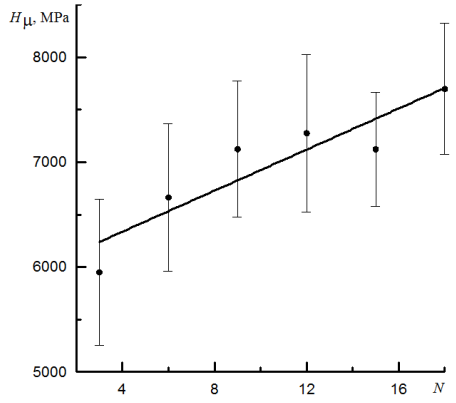


Рис. 3. Влияние числа проходов (N) электронного луча на величину микротвердости ($H_ц$) покрытий

Количество мартенсита увеличивается с ростом числа проходов. Это связано с термоциклированием покрытия при многопроходной наплавке, что обеспечивает дополнительное мартенситное превращение в ранее наплавленных слоях. Данное обстоятельство приводит к постепенному росту средней величины микротвердости исследуемых покрытий (Рис. 3). С увеличе нием числа проходов распределение твердости становится однороднее по толщине, и ее среднее значение растет от ~ 5950 до ~ 7700 МПа.

Выводы. Установлено, что с увеличением числа проходов электронного луча формируется мультимодальное распределение карбидов по размерам. Матрица представляет собой мартенситно-аустенитную смесь. Мартенситная фаза с увеличением числа проходов электронного луча изменяется от мелкодисперсного (бесструктурного) до крупноигольчатого. Количество мартенсита увеличивается с ростом числа проходов, что приводит к постепенному росту средней величины микротвердости исследуемых покрытий от ~ 5950 до ~7 700 МПа и более однородному ее распределению.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ на проведение научно-исследовательских работ ТПУ № 8.3664.2011.

ЛИТЕРАТУРА:
1. Клебанов Ю.Д., Григорьев С.Н. Физические основы применения концентрированных потоков энергии в технологиях обработки материалов – М.: ИЦ МГТУ “Станкин”, Янус-К. 2005. – 220 с.
2. Гнюсов С.Ф., Дураков В.Г., Маков Д.А. Формирование износостойких аустенитных покрытий с регулируемым карбидным упрочнением. – ФиХОМ. – 2004. – № 6. – с. 54 – 60.
3. Guilemany J.M., Dosta S., Miguel J.R. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. – Surface & Coatings Technology. – 2006. – V. 201. – P. 1180 – 190.
4. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г., Прибытков Г.А., Ремпе Н.Г. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий. – Сварочное производство. – 2000. – № 2. – с. 34 – 8.
5. Gnyusov S.F., Ignatov A.A., Durakov V.G., Tarasov S.Yu. The effect of thermal cycling by electron-beam surfacing on structure and wear resistance of deposited M2 steel. – Applied Surface Science. – 2012. – V. 263. – P. 215 – 222.

УДК 53.082.4

Н.В. Астрединова, А.В. Баринов, Д.С. Сергеев (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики)

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЛАЗЕРНО-УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ

Применение методов и средств неразрушающего контроля в производстве типовых агрегатов, сборочных единиц ракет-носителей (РН) и космических аппаратов (КА) в космической отрасли показывает, что проблема достоверного и оперативного выявления дефектов в ходе технологического процесса решена не полностью [1].

Целью данной работы является разработка технологии контроля качества конструктивных элементов космической техники с применением средств лазерно-ультразвуковой дефектоскопии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследование влияния поверхности контролируемого элемента камеры жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) на характеристики возбуждаемых ультразвуковых волн;
- экспериментальные исследования по определению характеристик ультразвуковой волны в различных сечениях элементов камер ЖРД;
- определение оптимальных характеристик акустического тракта;
- анализ оптико-акустических изображений, полученных в ходе экспериментальных исследований;
- разработка метода корректной интерпретации оптико-акустических изображений;
- обеспечение устойчивости оптико-акустического контакта при лазерно-ультразвуковой дефектоскопии.

Камеры ЖРД представляют собой геометрически сложные конструкции с множеством различных внутренних полостей. Это обстоятельство обуславливает сложность технологии пайки, особенно таких ее элементов как нанесение припоя и обеспечение стабильности величины гарантированного зазора между сопрягаемыми элементами [2].

Сопло камеры ЖРД 14Д23 РН «Союз 2-1-Б» имеет отличительную особенность – сложной геометрической формы верхний коллектор, являющийся концентратором напряжений различного рода. Поэтому в качестве наиболее критичной, с точки зрения контроля, была выбрана зона подколлекторного кольца, в которой наблюдалось наибольшее

количество обнаруженных дефектов. Эскиз подколлекторной зоны и ее вид показаны на рис. 1.

Типовыми дефектами паяных соединений, возникающими как в процессе изготовления, так и при эксплуатации является отсутствие контакта (несплошность: неспай, непропай, отрыв) между спаиваемыми поверхностями вследствие нарушения технологии или больших тепловых и (или) механических напряжений. Дефекты типа неспай (непропай, отрыв) являются наиболее опасными и существенно снижают показатели качества изготовления изделий, такие как прочность и долговечность.

а) *б)*

Рис. 1. Эскиз (*а*) и внешний вид (*б*) подколлекторной зоны ЖРД 14Д23

Для оценки качества паяных изделий применяются разрушающие и неразрушающие методы контроля. Применение разрушающих методов контроля паяного изделия оговаривается техническими условиями на изделие, но ввиду высокой стоимости и сложности конструкции сопел камер ЖРД применение разрушающих методов экономически необоснованно.

Попытки использования традиционным методов неразрушающего контроля, таких как магнитный, рентгеновские и ультразвуковой (с традиционным пьезовозбуждением) с целью контроля качества паяных соединений не привели к положительным результатам. Это связано, прежде всего, с размерами типовых дефектов паяного соединения (неспай, непропай), а также с конструкционными особенностями ЖРД. В связи с этим предлагается для контроля качества паяных соединений камер ЖРД использовать новый лазерно-ультразвуковой метод неразрушающего контроля, основанный на использовании термооптического возбуждения ультразвука [3].

Учитывая особенности изготовления паяного соединения, конструкционные особенности сопла камеры и типовые дефекты, возникающие в паяных соединениях, была разработана методика контроля качества паяных соединений с применением метода лазерно-ультразвуковой диагностики. Средствами контроля являются лазерно-ультразвуковой дефектоскоп и широкополосный оптико-акустический датчик (Рис. 2).

При контроле качества паяных соединений камер ЖРД методом лазерно-ультразвуковой диагностики необходимо выполнять операции, заключенные в методике контроля.

Контроль качества паяных соединений камер ЖРД проводится путем ручного сканирования. Поверхность объектов контроля (ОК) должна быть гладкой (рекомендуемая шероховатость не более Ra6,3) и без видимых неровностей, раковин, трещин, вмятин и выпуклостей, при необходимости рабочую поверхность ОК обезжирить (спирт, ацетон).

Акустический контакт между рабочей поверхностью ОК и рабочей поверхностью оптико-акустического преобразователя (датчика) обеспечивается через тонкий

а) *б)*

Рис. 2. Лазерно-ультразвуковой дефектоскоп (*а*) и широкополосный оптико-акустический датчик (*б*)

иммерсионный слой контактной жидкости, например, дистиллированная вода, соногель, масло, глицерин. При необходимости в процессе сканирования периодически добавляется контактная жидкость для поддержания акустического контакта.

При контроле в процессе сканирования необходимо располагать датчик (Рис. 3) на контролируемой поверхности с усилием не более 1 кг перпендикулярно поверхности. Контроль качества акустического контакта проводиться по акустическому изображению на мониторе информационно-измерительного комплекса.

Сканирование исследуемой поверхности объекта контроля проводиться со скоростью примерно 0,2 см/с. Пройдя один участок контроля, остановить регистрацию сигналов, сохранить данные сканирования в виде файла, которому присваивается имя. После чего последовательно повторить данное сканирование с шагом 0,5 – 1,0 мм для всех участков контроля по всей поверхности исследуемого образца [5].

Полученная при сканировании информация сохраняется в базе данных в исходном виде (в виде дефектограмм). По окончании сканирования подколлекторной зоны для анализа полученных дефектограмм открыть требуемый файл с данными сканирования в специализированной программе.

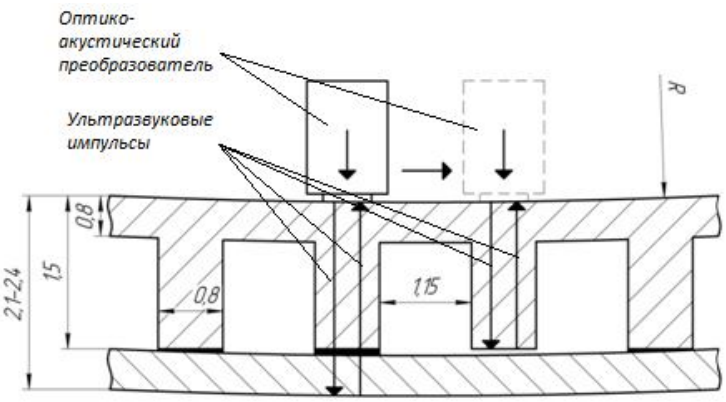


Рис. 3. Схема расположения преобразователя и распространения ультразвуковых волн в объект контроля

Для определения дефектов типа несплошность (непропай, неспай) в подколлекторной зоне после проведения исследований необходимо проанализировать полученные дефектограммы [6].

В результате исследований получены оптико-акустические изображения дефектов типа неспай (непропай, отрыв) стенок камер ЖРД в подколлекторной зоне сопла верхнего.

Основные конструктивные и технико-эксплуатационные показатели: возможность обнаружения дефектов паяных соединений сопел ЖРД с эффективной площадью раскрытия порядка 1 мм^2 и их мест расположений.

Эффективность применяемого метода определяется возможностью регистрации дефекта на этапах производственного цикла (после пайки, после огневых испытаний и т.д.) и на этапах эксплуатации (в условиях космодрома).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Актуальные проблемы неразрушающего контроля качества космической техники: монография / [Ю.Н. Макаров [и др.]]; под общ. ред. Ю.Н. Макарова, В.Е. Прохоровича, А.И. Птушкина. – С.-Пб.: Альтеор, 2008. – 358 с.
2. Быченок В.А. Лазерно-ультразвуковой контроль тонкостенных паяных соединений камер жидкостных ракетных двигателей / В.А. Быченок, И.Ю. Кинжагулов // Изв. вузов. Приборостроение. 2011. – Т. 54 (7). – С. 50 – 54.
3. Быченок В.А. Методика лазерно-ультразвукового контроля качества изготовления паяных соединений / В.А. Быченок, И.Ю. Кинжагулов // Изв. вузов. Приборостроение. 2013. – Т. 56 (5). – с. 94 – 98.
4. ГОСТ 18353-79 Контроль неразрушающий. Классификация видов и методов. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 18 с.
5. Ермолов И.Н. Ультразвуковой контроль: учебник для специалистов первого и второго уровней квалификации / И.Н. Ермолов, М.И. Ермолов; Томский политехнический университет – М.: Азимут, 2006. – 208 с.
6. Каневский И.Н. Неразрушающие методы контроля / И.Н. Каневский, Е.Н. Сальникова. – Владивосток: ДВГТУ, 2007. – 243 с.

УДК 621.791.75

А.М. Левченко, С.Г. Паршин, И.С. Антипов

(Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ДЛЯ ПОДВОДНОЙ МЕХАНИЗИРОВАННОЙ СВАРКИ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Актуальность работы

В настоящее время подводная сварка при монтаже и ремонте гидротехнических, портовых, судовых металлоконструкций, нефтегазовых платформ и трубопроводов осуществляется преимущественно ручной дуговой сваркой покрытыми электродами Э38-ЛКИ-1П, ЛКИ-2П с покрытием на основе TiO_2–CaF_2, ЭПС-52 с покрытием на основе Fe_2O_3–SiO_2–TiO_2 [1 – 3], что увеличивает трудоемкость подводно-технических работ и снижает качество сварных соединений.

Целью работы являлось создание порошковой проволоки для механизированной подводной сварки сталей.

Методы исследований

Изготовление порошковой проволоки производили способом пластической деформации ленты из стали 08кп по ГОСТ 3560–73 с заполнением шихтой и с последующим волочением порошковой проволоки до диаметра 1,6 мм. Шихта состояла из рудоминеральных и химически чистых компонентов с однородным гранулометрическим составом при коэффициенте заполнения порошковой проволоки 30…35 %. Нанокомпозиционные покрытия наносили электрохимическим способом из коллоидных сульфатных электролитов, содержащих нанодисперсные частицы галогенидных солей и оксидов. Сварочно-технологические свойства порошковых проволок испытывались в лабораторных условиях на воздухе и под слоем воды толщиной 200 мм с применением полуавтомата ПДГ-312-4 с источником питания ВДГ-303 с модернизированной горелкой ESAB-PSF. Исследования капельного перехода производили путем автоматической наплавки

на воздухе на вращающуюся трубу и видеосъемкой процесса с частотой 2 кГц. Производственные испытания производили при механизированной дуговой сварке с применением источника питания «Магма-315У» с погружением на глубину 14 м при сварке стыковых соединений пластин 300×300×10 мм с двухсторонним скосом кромок, обозначение сварного соединения С25 по ГОСТ 14771–76. Химический анализ металла производили на спектрометре «PMI-MASTER UVR», механические испытания на разрывной машине «Super L» 60, измерения твердости твердомером «DuraSkan 20».

Результаты исследований

Для создания порошковой проволоки определили требования к сварочно-технологическим свойствам, газовой и шлаковой фазе, конструкции, химическому и гранулометрическому составу порошковой проволоки. Анализ типовых составов шихты для подводной сварки, показал, что большинство составов имеют шлаковые системы CaF_2–TiO_2–FeO, TiO_2–Fe_2O_3, CaF_2–SiO_2. На основе термодинамического анализа металлургических реакций были разработаны проволоки марки ПП-ПС1 системы TiO_2–Fe_2O_3; ПП-ПС2 системы TiO_2–CaF_2, ПП-ПС3 Нано системы TiO_2–SiO_2–Fe_2O_3. Особым отличием состава шихты является наличие повышенного количества комплексных фторидов щелочных металлов, в частности гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6. Гексафторалюминат натрия Na_3AlF_6 имеет низкую температуру плавления 1000 °С и низкое поверхностное натяжение – около 130 мДж/м^2, что способствует смачиванию металла шлаком и уменьшает межфазное натяжение расплавленного металла стальной оболочки. Это улучшает процесс капельного перехода металла в сварочную ванну при расплавлении порошковой проволоки, стабильность горения дуги и формирования сварного шва.

При разложении и испарении Na_3AlF_6 вокруг сварочной дуги образуются газообразные соединения NaF, AlF_3, AlF_2, AlF, которые изменяют химический состав атмосферы парогазового пузыря, образующегося вокруг сварочной дуги. Давление газообразных фторидов в парогазовом пузыре увеличивается с ростом концентрации AlF_3, который обладает наиболее высокой упругостью пара. Насыщению парогазового пузыря фторидами способствуют реакции соединений NaF, AlF_3, AlF_2, AlF с двуокисью титана TiO_2. При этом образуются фториды титана TiF_4, TiF_3, TiF_2, которые имеют высокую химическую активность в реакциях по связыванию воды и водорода. При подводной сварке плавление порошковой проволоки происходит неравномерно с образованием крупнокапельного перехода с низкой частотой коротких замыканий около 3,5…13 Гц при длительности коротких замыканий около 0,004…0,02 с. В результате неравномерного плавления порошковой проволоки, тонкая стальная оболочка расплавляется быстрее, чем флюсовый сердечник. Это приводит к выпадению флюсового сердечника и удлинению дуги. Шихта проволоки ПП-ПС3 Нано содержит рутил TiO_2 с плотностью 4,2 г/см^3, двуокись кремния SiO_2 с плотностью 2,6 г/см^3, гематит Fe_2O_3 с плотностью 5,24 г/см^3, поэтому имеет стекловидное плотное строение с пониженной вязкостью и поверхностным натяжением. Соотношение шлакообразующих компонентов выбрано из условия достижения минимальной вязкости, поверхностного натяжения, минимальной температуры плавления и высокой однородности шлака. Проволока ПП-ПС3Нано имеет нанокомпозиционное покрытие, содержащее наноразмерные частицы активирующего флюса, что уменьшает скорость плавления стальной оболочки и стабилизирует горение дуги (Рис. 1).

Исследования сварочно-технологических свойств порошковых проволок показали, что проволока марки ПП-ПС обладает равномерным плавлением оболочки и сердечника, мелкокапельным переносом, обеспечивают формирование сварных швов под водой в нижнем, горизонтальном и вертикальном пространственных положениях, рис. 2.

Сварные швы, выполненные подводной сваркой отличаются по химическому составу и механическим свойствам от швов, выполненных на воздухе. Это объясняется высокой

окислительной способностью парогазового пузыря, что может вызвать снижение содержания углерода, кремния и марганца в наплавленном металле, табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сварных швов при подводной сварке порошковой проволокой, %

Образец	C	Si	Mn	Ni	Cu
Основной металл	0,14	0,52	0,46	0,0075	0,367
Сварной шов	0,07 – 0,21	0,2 – 0,3	0,2 – 0,54	0,03 – 0,04	0,09 – 0,1

Высокие скорости охлаждения при сварке под водой приводят к упрочнению металла шва. При этом твердость наплавленного металла достигает 190–210 HV. Испытание сварных соединений на статический изгиб по ГОСТ 6996-66 показало, что максимальный угол изгиба образцов до появления надрывов в сварном шве достигает 500.

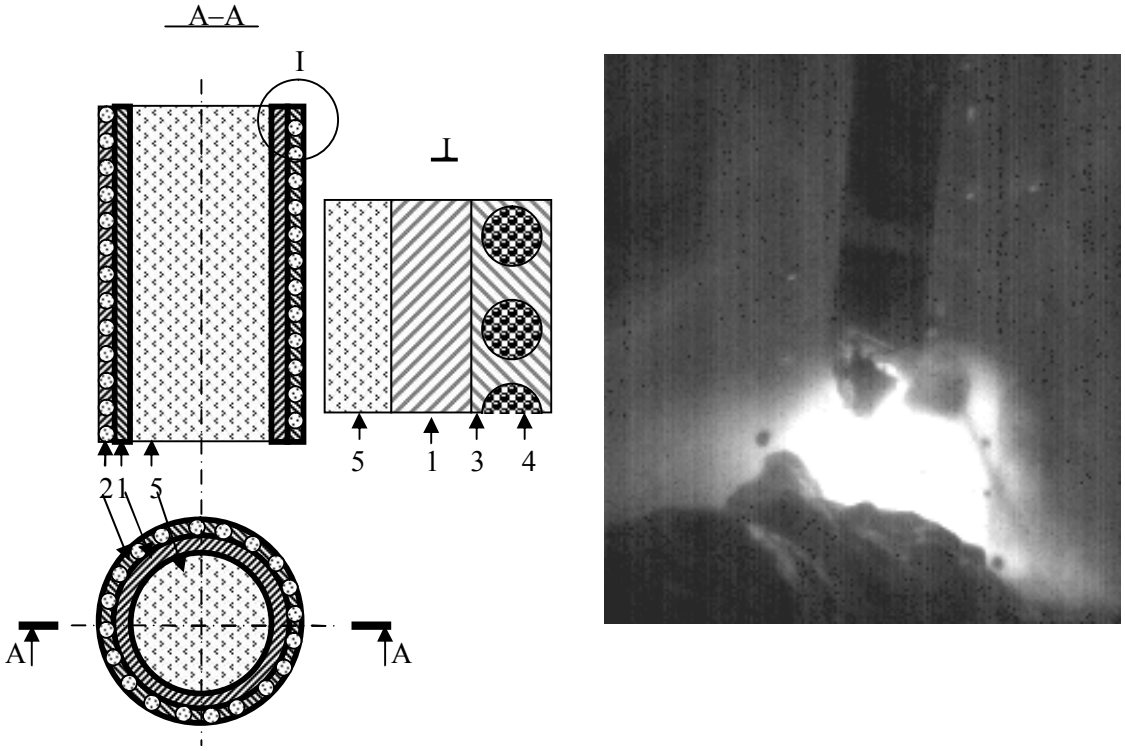


Рис. 1. Конструкция и плавление наноструктурированной порошковой проволоки для подводной сварки: стальная оболочка 1; нанокомпозиционное покрытие 2; металлическая матрица 3; наноразмерные частицы 4; шихта 5

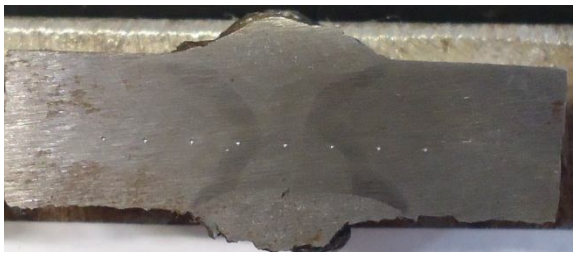


Рис. 2. Макроструктура двухстороннего сварного шва С25 по ГОСТ 14771–76, выполненного подводной механизированной сваркой с наноструктурированной порошковой проволокой

Таким образом, разработана наноструктурированная порошковая проволока для механизированной подводной сварки стальных конструкций, которая обладает хорошими сварочно-технологическими свойствами, обеспечивает получение сварных швов хорошего качества и позволяет увеличить производительность подводно-технических работ и улучшить качество сварных соединений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Портнов Х.Л. Покрытие электродов для электродуговой подводной сварки. Авторское свидетельство СССР на изобретение № 102508 от 06.08.1952 г.
2. Мурзин В.В., Руссо В.Л. Ручная подводная сварка конструкций из стали повышенной прочности // Сварочное производство. – 1993. – № 1 – с. 9 – 12.
3. Мадатов Н.М. Подводная сварка и резка металлов. – Ленинград: Судостроение, 1967. – 142 с.
4. Крали С., Козух З., Гарасик И. Электроды для мокрой подводной сварки // Труды международной конференции «Сварка и соединение 2000». Израиль. Тель-Авив. 18-20 июля 2000 – с. 187 – 196.
5. Левченко А.М., Паршин С.Г., Антипов И.С. Наноструктурированная порошковая проволока для подводной сварки. Заявка на получение патента РФ № 2013135535 от 29.07.2013 г.

УДК 534.63

А.В. Баринов, И.Ю. Кинжагулов, А.В. Доренская (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий механики и оптики)

АКУСТИКО-ЭМИССИОННЫЙ КОНТРОЛЬ В ЗАДАЧЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОРАБЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

В работе продолжены экспериментальные исследования контроля качества сварных соединений методом акустической эмиссии (АЭ) [1]. При контроле сварочного процесса методом АЭ возникает ряд проблем связанных с высоким уровнем шумов. Как показывают исследования, основными источниками упругих волн в контролируемом изделии в процессе сварки в общем случае являются: горение дуги; истечение защитного газа; плавление; затвердевание и растрескивание флюса или защитного покрытия электрода; падение капель металла в сварочную ванну; окисление поверхности; трение в зажимных приспособлениях; плавление и кристаллизация материала в сварочной ванне; пластическая деформация шва и околошовной зоны; фазовые превращения в материале; трещинообразование [2].

Таким образом, основной задачей при использовании метода АЭ для контроля качества сварного шва является выделение полезных сигналов, порождаемых развивающимися дефектами, из общей массы сигналов, вызванных указанными факторами [3].

В целях определения критериев оценки параметров сигналов [4], развивающихся дефектов был проведен эксперимент.

В предыдущем эксперименте описывались зависимости полученных параметров сигналов от имитированных дефектов сварного соединения [5]. Была осуществлена имитация таких дефектов как: непровар, вольфрамовая вставка, шлаковые включения. В настоящем эксперименте проводилась закладка дефектов типа: поры, горячая трещина, холодная трещина. Исследования проводились на том же образце сварного шва двух пластин толщиной 17 мм, выполненных из стали марки 20, что и в прошлом эксперименте (Рис. 1.).

Односторонняя разделка сварного шва выбрана для создания большего напряжения между свариваемыми частями и, соответственно, для повышения дефектообразований (Рис. 2.).

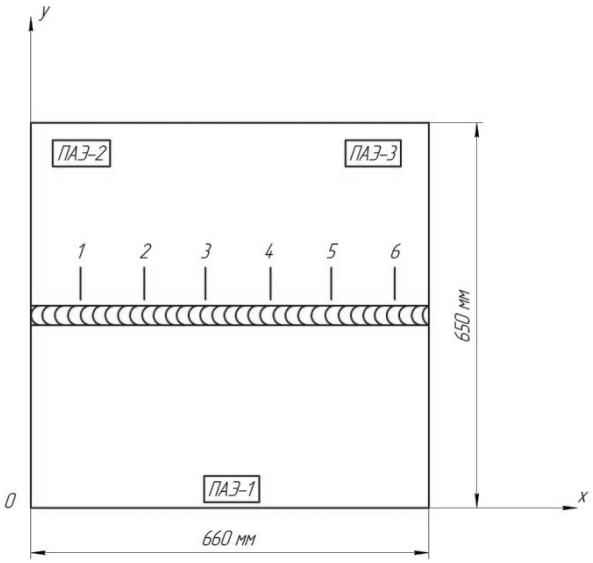


Рис. 1. Образец сварного шва

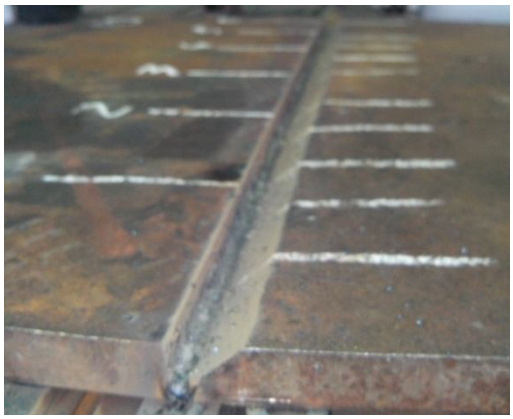


Рис. 2. Односторонняя разделка

Для имитации дефектов применялись электроды различных типов совместно с нарушением технологии сварочного процесса.

В таблице 1 представлены марки электродов используемые при закладки дефектов.

Таблица 1

Дефект	Марка электрода и условия сварки
1. Поры	УОНИ 13/85, *d* =3 мм, электрод вымоченный в воде
2. Горячая трещина	Т-590, *d* =4 мм, сила тока 150 А, прямая полярность
3. Холодная трещина	ЭЛЗ-Н3, *d* =3 мм, сила тока 95 А, обратная полярность

При закладке дефектов типа поры, так же использовался альтернативный способ, путем внедрения в сварной шов перед процессом сварки, ржавчины (Рис. 3.).

Полученные поры представлены на рисунке 4 (*а,б).*

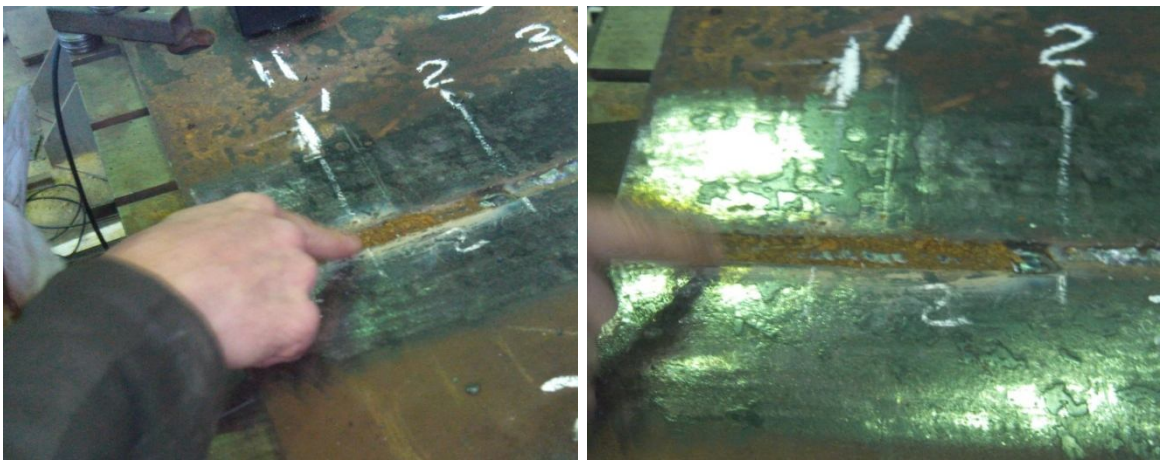
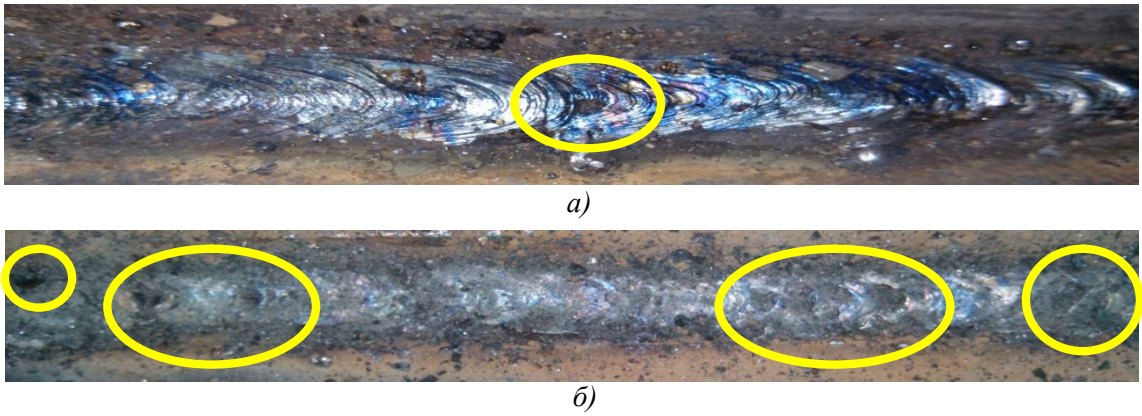


Рис. 3. Внедрение ржавчины в сварной шов

Выполнение сварного шва с использованием электрода Т-590, сразу же по завершению прохода дало желаемый результат. В первые секунды остывания сварочной ванны образовалась горячая поверхностная трещина протяженностью 80 мм (Рис. 5.).



а)

б)

Рис. 4. Полученные поры на сварном шве

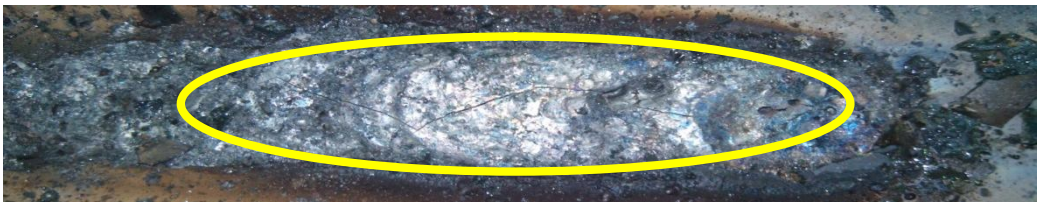


Рис . Полученная горячая трещина на сварном шве

Имитация холодной трещины, выполненная сваркой с помощью электрода ЭЛЗ-Н3, проявила себя на 10 минуте остывания сварного шва.

Сигналы, пришедшие от дефектов, были зарегистрированы станцией акустической эмиссии. Дальнейшая обработка информации позволит выявить соответствие между зависимостями импульсов и амплитуд сигналов от времени, и наличием искусственных дефектов сварки. Полученные зависимости должны позволить осуществлять акустико-эмиссионный контроль не при постобработке, а непосредственно в режиме сварки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванов В. И., Белов В. М. Акустико-эмиссионный контроль сварки и сварных соединений. — М.: Машиностроение, 1981. — 184 с.
2. Гуменюк В.А., Казаков Н.А., Сульженко В.А. Акустико-эмиссионный контроль процесса сварки объектов морской техники // В мире неразрушающего контроля. – 2010. – № 4 (50). – с. 20 – 25.
3. Алешин Н.П., Щербинский В.Г. Контроль качества сварочных работ. – М.: Высшая школа, 1986. – 208 с.
4. Клюев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика. Справочник. – М.: Машиностроение, 2003. – 656 с.
5. Баринов А.В., Федоров А.В., Кинжагулов И.Ю., Сергеев Д.С., Доренская А.В. Контроль качества сварных соединений в процессе сварки с применением метода акустической эмиссии. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. № 5 (87), 2013. – с. 144 – 148.

УДК 534.6.08

Д.С. Ашихин, А.А. Поляков (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики)

СПОСОБ ОЦЕНКИ РАЗМЕРОВ ДЕФЕКТОВ ПРИ ЛАЗЕРНО-УЛЬТРАЗВУКОВОМ КОНТРОЛЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ФРИКЦИОННОЙ СВАРКОЙ

В настоящее время остается нерешенным вопрос контроля качества кольцевых соединений баковых отсеков перспективных ракет космического назначения, выполненных фрикционной сваркой (ФС). Одними из наиболее приемлемых методов неразрушающего контроля сварных соединений является лазерно-ультразвуковой контроль (ЛУЗК).

Анализ дефектов, возникающих при ФС, показывает, что наибольшую опасность представляют дефекты типа «непровар» в корне шва, в зарубежной литературе получившие название «kissing bond» (KB) [1]. Данный дефект представляет несплошность в корне шва имеющую малое раскрытие (Рис. 1). Наличие такого дефекта может существенным образом сказаться на прочности сварного соединения.

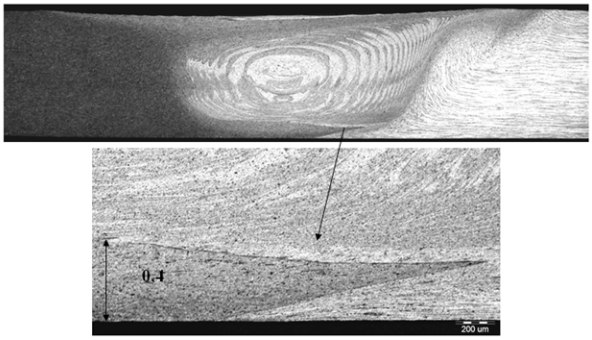


Рис. 1. Микроструктура сварного соединения, в корневой зоне имеется прерывистая «С»-образная кривая с поверхности на глубину ≈ 0,4 мм

При ультразвуковом (УЗ) контроле о дефекте судят по косвенным характеристикам, часть из которых можно измерить [2]. Для оценки дефекта необходимо задаться главной измеряемой характеристикой типа КВ, имеющего нерегулярную морфологию. Предложено принять за эту характеристику глубину дефекта, значение которой считается, как сумма участков несплошностей, формула (1) с раскрытием порядка от 2 мкм (Рис. 2).

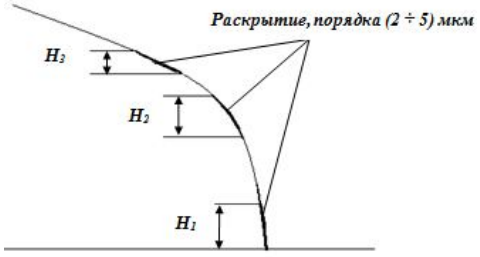


Рис. 2. Чередование участков сплошностей и несплошностей

$$h = \sum H_i \qquad (1)$$

Ориентация данного дефекта такова, что контроль корня шва целесообразно применять УЗ преобразователи с наклонным вводом пучка, причем наиболее предпочтительным представляется использование раздельных преобразователей, реализуемых зеркально-теневого метода (Рис. 3). Анализ зависимости амплитуды пришедшего сигнала продольной волны от глубины искусственных пропилов, выполненных на контрольных образцах, показывает недостаточную чувствительность изменения информативного параметра для оценки дефекта. Задачей данной работы является повышение достоверности ЛУЗК путем разработки способа оценки дефектов. Информативными параметрами в данном способе является удельная энергия прошедшего через шов сигнала, которая в свою очередь представляет собой интегральную характеристику временных и амплитудных значений.

На рис. 4 показана временная форма УЗ импульса, прошедшего через сварной шов экспериментального образца толщиной 3,8 мм. Первый образец сигнал регистрируемый приемником соответствует времени прихода головной подповерхностной волны. Второй,

соответствует времени прихода продольной волны. Временные задержки первого и второго сигналов очевидно обусловлены различными скоростями головной и продольной волн, а так же различной расстоянием пробега этих волн (Рис. 3).

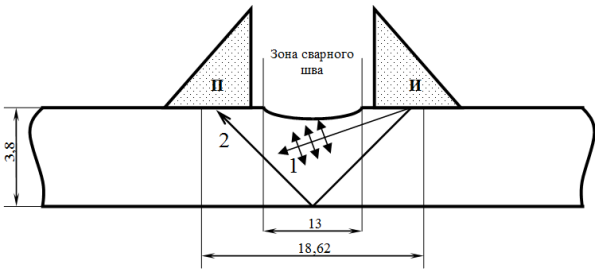


Рис. 3. Схема контроля сварного шва (1 – головная волна; 2 – продольная волна)

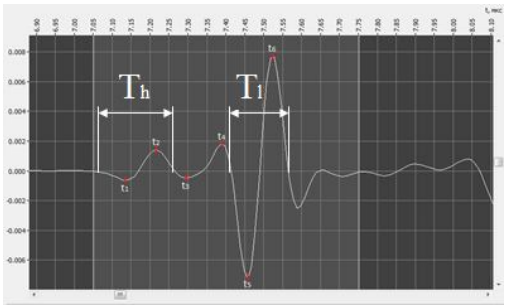


Рис. 4. Временная форма ультразвукового импульса (T_l – продолжительность сигнала продольной волны; T_h – продолжительность сигнала головной волны)

Анализ достоверности результатов контроля показал, что при определении размера дефекта в корне сварного шва существенное влияние оказывает структура сварного соединения, которая, в свою очередь, зависит от режимов сварки, размеров и формы инструмента. Для учета данных факторов предлагается, использовать коэффициент прозрачности *D*, формула (2).

$$D = \frac{E_0^h}{E^h}, \tag{2}$$

где E^h – энергия сигнала головной волны контролируемого сварного шва; E_0^h – энергия сигнала головной волны, прошедшей сквозь сварной шов бездефектного эталонного образца.

В качестве количественной оценки размеров дефекта предлагается использовать отношение энергии электрических сигналов продольной волны в дефектном и бездефектном сварном шве с учетом коэффициента прозрачности, формула (3).

$$\delta E = 1 - \frac{DE^l}{E_0^l}, \tag{3}$$

где E^l – энергия сигнала продольной волны контролируемого сварного шва; E_0^l – энергия сигнала отраженной продольной волны, прошедшей сквозь сварной шов, бездефектного эталонного образца.

В ходе работы была получена экспериментальная зависимость относительной глубины дефекта $\overline{h}_i = h_i / h$ (где h_i – глубина дефекта, h – толщина сварного соединения) в корне сварного шва от относительной энергии прошедшего сигнала δE_i, (Рис. 5).

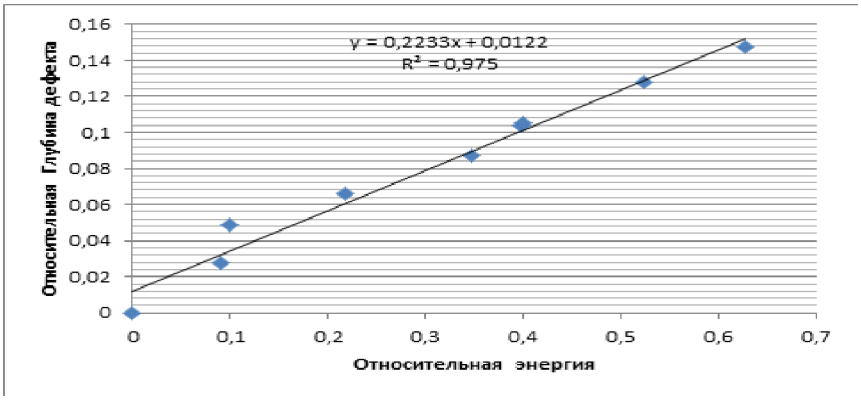


Рис. 5. График экспериментальной зависимости относительной глубины дефекта от относительной энергии сигнала УЗ волны.

Предложенный способ интерпретации УЗ сигналов позволяет повысить достоверность результатов контроля качества изготовления сварных соединений, выполненных ФС.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Yutaka S. Sato. Characteristics of the kissing-bond in friction stir welded Al alloy 105/Yutaka S. Sato, Hideaki Takauchi, Seung Hwan C. Park, Hiroyuki Kokawa //Materials Science and Engineering: A Volume 405, Issues 1–2, 25 September 2005, Pages 333–33.
2. Викторов И.А. Физические основы применения ультразвуковых волн Рэлея и Лэмба в технике. – М.Ж Наука, 1966. – 168 с.
3. Дьелесан Э. Упругие волны в твердых телах / Э. Дьелесан, Д. Руайе Д. –М.: Наука, 1982. – 424 с.
4. Гусев В.Э. Лазерная оптоакустика / В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. – М.: Наука, 1991. – 304 с.
5. Карабутов А.А. Импульсная акустическая спектроскопия с лазерным источником звука / А.А. Карабутов, М.П. Матросов, Н.Б. Подымова, В.А. Пыж // Акустический журнал, 1991. - Т. 37 (2). – с. 311.

УДК 534.631

И.В. Яковлева, А.С. Малеванная, С.С. Черов (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики)

ФОРМИРОВАНИЕ ЛОКАЦИОННЫХ КАРТИН В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ПОД КОНТРОЛЕМ МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Акустическая эмиссия является эффективным методом неразрушающего контроля и оценки материалов, основанное на обнаружении упругих волн, которые генерируются при внезапной деформации напряженного материала. Упругие волны распространяются от источника непосредственно к датчикам, где затем преобразуются в электрические сигналы. Оценка состояния и поведения всей структуры исследованного объекта производится на основе анализа зарегистрированных сигналов акустической эмиссии [1].

Традиционные методы неразрушающего контроля (ультразвуковой, радиационный, вихретоковый) позволяют обнаруживать геометрические неоднородности (дефекты) путем излучения в структуру объекта некоторой формы энергии. В отличие от данных методов, в акустико эмиссионном контроле обнаруживаются не геометрические неоднородности, а перемещение дислокаций в кристаллической решетке.

Основной причиной, снижающей технологическую прочность сварных соединений, являются дефекты (трещины, непровары, шлаковые включения), образующиеся при сварке. Данные типы дефектов могут быть обнаружены различными методами и средствами неразрушающего контроля только после полного формирования и остывания сварного шва. В случае толстостенных сварных соединений, например, таких как в корабельной технике, процесс контроля является трудоемким, а ремонтные работы после полного формирования сварного шва экономически затратными [2].

Целью данного исследования является повышение оперативности контроля при производстве корабельной техники, на примере построения локационной картины транспортно-заправочного контейнера «ФЕИТ» и образца сварки двух листов стали АК.

В ходе испытания транспортно-заправочного контейнера «ФЕИТ» был получен трехмерный вид локации источников акустической эмиссии до фильтрации, при анализе которой можно сделать следующие выводы:

- эмиссия в процессе выдержки под нагрузкой – не превышает 2 импульсов на каждый ПАЭ;
- скорость счета – менее 400 выбросов на каждый датчик при повышении нагрузки на 5 % от рабочей;
- число импульсов – не более 5 до уровня эксплуатационного давления и не более 20 на каждые следующие 5 % повышения;
- амплитуда импульсов – не более 60 дБ для нержавеющей стали;
- относительная энергия – не возрастает при возрастании нагрузки;
- активность – не возрастает при возрастании нагрузки;
- оценочный порог – 50 дБ.

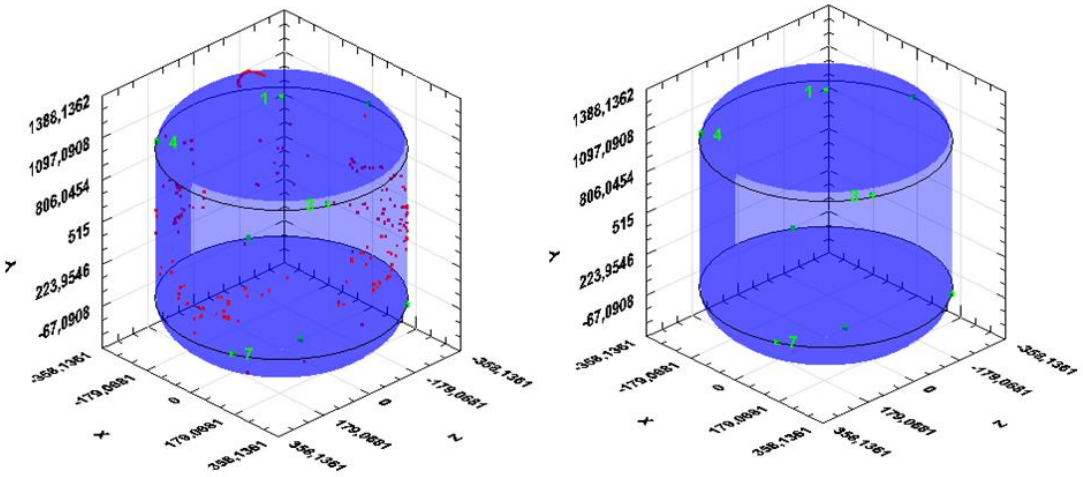
В процессе фильтрации были отсечены:

- собственные (аппаратные) шумы;
- шумы, возникающие при нагружении;
- технологические шумы;
- случайные шумы возникшие при контроле (падение предметов, замена баллона и т.д.).

При пневматических испытаниях емкости, работающей под давлением, входящей в состав транспортно-заправочного контейнера ТЗК «ФЕИТ» активных источников акустической эмиссии не выявлено. Процессов (пластической деформации, роста трещин), препятствующих дальнейшей эксплуатации емкости, не выявлено [3].

На территории ОАО ПО «СЕВМАШ» была проведена сварка двух листов из корабельной стали АК размерами 1000 × 800 × 30 мм с V-образной разделкой. Имитация дефектов сварки

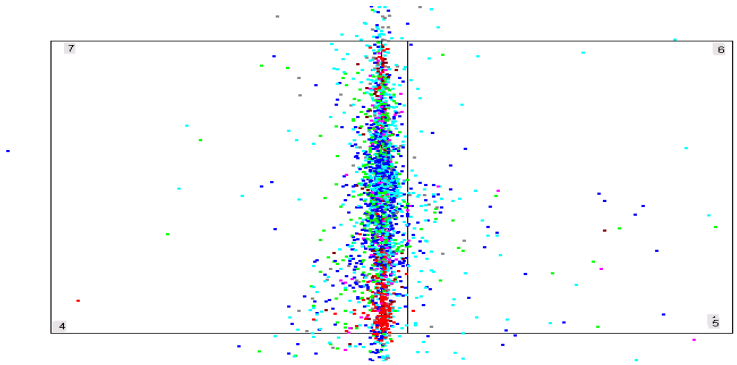
осуществлялась за счет введения инородных металлов (титан, вольфрам). Также имитировались шлаковые включение, непровар и поры в сварной шов. Акустико-



эмиссионный контроль сварки выполнялся в режиме реального времени. На каждом проходе АЭ-системой выполнялась локализация сигналов АЭ в процессе сварки. Области, в которых помещались дефекты, выделялись повышенной концентрацией сигналов АЭ, обладающих высокими амплитудами и энергией. Проводимая кластеризация по доминантной частоте, числу осцилляций, скорости и времени нарастания переднего фронта и локализации сигналов АЭ позволила выделить кластеры, которые по своему расположению соответствовали зонам введения искусственных дефектов [5].

№	Проход	Расстояние от края образца	Вставка	Максимум амплитуды	Суммарная амплитуда
1	3	50 мм	титановая	53 мм	более 60°000 мВ.
2	6 7	200 мм	вольфрамовая	213 мм 221 мм	37°111 мВ 41°378 мВ
3	9	350 мм	шлаковая	322 мм	63°000 мВ
4	12	500 мм	непровар	491 мм	36°000 мВ
5	16	750 мм	титановая	653 мм	27°587 мВ
6	20	900 мм	неизвестная	809 мм	33°909 мВ

На рисунке показан вид панели локализации сигналов АЭ, полученной по результатам обработки сигналов в процессе сварки. При этом в области вставки локализуются сигналы высокой амплитуды.



Контроль сварного шва проводился при следующих значениях настроек АЭ-системы:
- пороговые напряжения каналов 48 мВ (34 дБ в процессе сварки);

- коэффициент усиления каналов в процессе сварки равен 156 (44 дБ), а в процессе остывания – 784 (58 дБ);

- размер оцифрованной формы сигнала АЭ составляет 2048 отсчетов аналого-цифрового преобразователя (АЦП);

- время измерения 512 мкс;

- частота дискретизации 4 МГц;

Выводы:

1. Применение метода акустической эмиссии в процессе многопроходной сварки позволяет обнаруживать область дефектов непосредственно на формируемом проходе.
2. Применение локационных схем, позволяет определить зоны предполагаемых дефектов и реализовать минимальный объем ремонтных работ до полного формирования сварного шва.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванов В. И., Белов В. М. Акустико-эмиссионный контроль сварки и сварных соединений. — М.: Машиностроение, 1981. — 184 с.
2. Клюев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика. Справочник. – М.: Машиностроение, 2003. – 656 с.
3. ГОСТ 27655–88. Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения [Текст] – Введ. 1989–01–01.–М.:Издательство стандартов1989. – 13 с.
4. Горев В.В. Металлические конструкции. Том 2. Конструкции зданий [Текст] / Уваров Б.Ю., Филиппов В.В., Белый Б.И. и др. – М Высшая школа, 2008. – 528 с.
5. Pollock Adrian. AcousticEmissionInspection / Adrian Pollock // Metals Handbook, Ninth Edition ASM International. Vol. 17. 1989. – P. 278 – 294.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ОТДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ ……..…... 3

Секция «Стали и сплавы» 3

Шахматов А.В., Колпишон Э.Ю., Казаков А.А. Разработка методики прогнозирования состава немагнитных азотсодержащих нержавеющих сталей для утяжеленных бурильных труб ……..…… 3

Любочко Д.А. Методика интерпретации термовременной природы неметаллических включений, изученных в стали с помощью автоматического анализатора частиц …….... 5

Семенова П.В., Зисман А.А., Хлусова Е.И. Сравнительный анализ эффективности методов выявления бывших зерен аустенита в низкоуглеродистых бейнитно-мартенситных сталях ……..... 8

Секция «Материалы, технологии и оборудование литейного производства» 10

Добош Л.Ю., Голод В.М. Исследование взаимосвязи темпа кристаллизации сплавов с формированием их дендритной структуры 10

Емельянов К.И., Савельев К.Д., Голод В.М. Сравнительный анализ характера перитектического превращения в условиях орто- и параравновесия 12

Орлова И.Г., Голод В.М., Хайдоров А.Д. Моделирование совместного влияния состава стали и условий затвердевания на морфологию дендритной структуры …..……. 15

Секция «Металлургия цветных металлов» 20

Быкова Л.Н., Синева С.И., Старых Р.В. Построение поверхности ликвидуса системы Ni-Co-S ……..……..……...……... 20

Илатовская М.О., Старых Р.В., Синёва С.И. Исследование фазовых превращений и построение диаграммы плавкости трехкомпонентной системы Fe- Co-S ……..…..… 22

Корчевенков С.А. Некоторые пути повышения извлечения золота из песков россыпей ……...……..……..... 25

Шанин И.М., Бажин В.Ю. Многоуровневое управление технологическими параметрами высокоамперных электролизеров для производства алюминия ……...…..…… 28

Секция «Физическая химия, микро- и нанотехнологии» 31

Конаков С.А., Кржижановская В.В. Компьютерное моделирование и экспериментальные исследования закономерностей плазмохимического осаждения тонких пленок нитрида кремния …… 31

Литошина А.Д., Ледяев М.Е. Микроаналитические приборы для экспрессного мониторинга газовых сред ……..…….. 34

Кондратьева А.С., Филатов Л.А Получение тонких пленок оксида никеля химическим осаждением из газовой фазы в системе бис-(этилциклопентадиенил)никель-O_2-O_3-Ar ……..…… 36

Петров А.С., Барышникова М.В. Исследование биоактивных свойств диоксида титана ……. 38

Просников М.А. Формирование наночастиц серебра в стеклах при электронном облучении 41
Филатов Л. А., Тюриков К. С. Роль общего давления при плазмохимическом осаждении нитрида кремния 42
Янкевич Г.А., Уваров А.А. Разработка методики зондовой диагностики высокоплотной плазмы в установке глубокого травления карбида кремния 46

Секция «Термическая и пластическая технологии и исследование материалов» 49
Жителев П.С. , Безобразов Ю.А. Обоснование методики растяжение-сжатие для физического моделирования процессов многостадийной пластической деформации металлов 46
Гинзбург С.А., Андреева В.Д. Рентгеновское и электронно-микроскопическое исследования особенностей структуры сигма-фазы в стали 10Х23Н18 51
Соколова М.А., Масликова Е.И. Анализ состояния змеевиков нефтехимического оборудования из хромомолибденовых сталей после длительной эксплуатации 54

Секция «Технология и исследование порошковых материалов» 58
Бобрынина Е.В. Термохимический синтез порошков на основе железа 54
Васильева А.В. Гиршов В.Л. Получение износостойкого композиционного материала 61
Железнов А. А. синтез нанопорошков ws_2 $iwse_2$ для наполнения композитов на основе полимерных матриц для трибологического применения 63
Викторов А.В., Бикметов Р.Ф., Зиннатов Б.Р., Кокорин А.В., , Кокорин В.Н. Трансагентное наноструктурирование при получении новых объемных функциональных материалов 66
Гольева Е.В., Толстикова Д.В., Соколов И.А. Синтез и исследование прекурсоров для оптической керамики на основе алюмомагниевой шпинели 68
Дорогина Е.Я., Климова О.Г. Особенности микроволнового синтеза нанопорошков со структурой граната $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ 71
Кокорин А.В., Филимонов В.И, Кокорин В.Н. Разработка технологии прессования высокоплотных деталей с использованием интенсивных сдвиговых деформаций 73
Криницын М.Г., Коростелева Е.Н., Прибытков Г.А. Спеченные порошковые композиции системы титан – кремний для нанесения ионно-плазменных покрытий 76
Лычева К.А., Кольцова Т.С. синтез композиционного материала алюминий – углеродные нановолокна, исследование влияния природы катализатора 79
Степанов К.И., Ивашутенко А.С. Разработка технологии плазмодинамического синтеза высокотемпературных сверхпроводников на основе иттрий-бариевых купратов 82
Макаревич Т. Г., Третьяков А. Н. Использование композитных наноразмерных материалов на основе оксидов металлов для очистки сточных вод от урана 85

Секция «Сварка и родственные технологии» 87
Рыбаков К.А., Ермаков С.А. Исследование процесса плазменно-дуговой наплавки 87
Паршин С.Г., Левченко А.М., Климова О.Г., Корсмик Р.С. Исследование сварочных проволок с нанокомпозиционными покрытиями при дуговой сварке 89
Баранова Н.В., Тополянский П.А. Низкотемпературные безвакуумные

процессы нанесения износостойких покрытий …….. 92
Мищенко Е.С., Гнюсов С.Ф. Формирование структуры покрытий на основе стали Р6М5 в условиях многопроходной электронно-лучевой наплавки ……..…….. 94
Астрединова Н.В., Баринов А.В., Сергеев Д.С. Неразрушающий метод контроля паяных соединений с применением метода лазерно-ультразвуковой дефектоскопии ……...…. 97
Левченко А.М., Паршин С.Г., Антипов И.С. Наноструктурированная порошковая проволока для подводной механизированной сварки стальных конструкций …….. 100
Баринов А.В., Кинжагулов И.Ю., Доренская А.В. Акустико-эмиссионный контроль в задаче обеспечения качества сварных соединений корабельных конструкций ……..… 103
Ашихин Д.С., Поляков А.А. Способ оценки размеров дефектов при лазерно-ультразвуковом контроле сварных соединений, выполненных фрикционной сваркой …… 106
Яковлева И.В, Малеванная А.С., Черов С.С. Формирование локационных картин в процессе сварки под контролем методом акустической эмиссии ……...…… 108