

НАУЧНЫЙ ОТЧЕТ за 2014 год по проекту РФФИ офи-м №14-29-10282 «Механизмы формирования структурно-фазовых состояний при создании градиентных материалов в процессах аддитивных технологий»

Основные задачи проекта на 2014 год

Проект направлен на решение фундаментальной научной проблемы по созданию фундаментальных теоретических основ, математических моделей и вычислительных алгоритмов для прогнозирования динамики движения межфазных границ, химического состава и электрохимического поведения металлических композиционных материалов, полученных методами аддитивных технологий. Конечной целью проекта является разработка метода многомасштабного описания динамики изменения фазово-структурных характеристик при синтезе композиционных металлических материалов.

Целями этапа 2014 года являлись формулировка микроскопической модели фазовых переходов в формализме фазового поля, создание двухмасштабной макро-мезоскопической модели усадки порошковой смеси при спекании и получении композитных покрытий. Для достижения этих целей решены три задачи.

Задача № 1. Создание локально-неравновесной модели фазового поля для описания высокоскоростного затвердевания концентрированных бинарных сплавов при термической обработке материалов.

Задача № 2. Создание модели спекания наноструктурных композиционных порошков с учетом процессов усадки при интенсивной лазерной обработке.

Задача № 3. Получение образцов композиционных покрытий на основе железа, модифицированными углеродом, нестехиометрическими оксидами хрома и никеля. Проведение испытаний и анализа фазово-структурных характеристик образцов.

Степень выполнения поставленных в проекте задач

Все поставленные в проекте задачи выполнены полностью.

В части теоретического описания механизмов формирования структурно-фазовых состояний в аддитивных технологиях разработаны две модели. Первая модель в формализме фазового поля сформулирована для описания процессов сегрегации химических компонентов в условиях высокоскоростных процессов плавления и затвердевания. Модель способна описывать как разбавленные, так и концентрированные бинарные сплавы. Вторая модель описывает процессы теплопереноса в порошковых средах с учетом усадки и компактирования материала при тепловой обработке в аддитивных технологиях. Дальнейшее развитие обеих моделей позволит создать замкнутое описание фазо- и структурообразования при лазерном спекании гетерогенных порошковых материалов.

В экспериментальной части проекта изготовлены образцы с применением аддитивных технологий: проведено селективное лазерное плавление порошков сплавов Fe-C; высокоскоростное лазерное плавление этих же сплавов с целью получения метастабильных структур в условиях высокоскоростного затвердевания с протеканием

неравновесных эффектов; высокоскоростное лазерное диспергирование керамических фаз на основе оксидов хрома и никеля, а также боридов титана. Методами РСА, РФЭС, СЭМ, ПЭМ выполнен анализ структурно-фазовых характеристик образцов. Получены данные по распределению химических компонентов в металлической матрице вблизи керамических включений. На основе электрохимических испытаний в нейтральных, кислых и щелочных средах исследованы свойства полученных материалов в реакции катодного выделения водорода и электрохимической коррозии.

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты с указанием их междисциплинарности и значимости для развития междисциплинарных направлений

Заявленные в проекте задачи решались с использованием междисциплинарного подхода. Результаты задачи №1 этапа 2014 г. «Создание локально-неравновесной модели фазового поля для описания высокоскоростного затвердевания концентрированных бинарных сплавов при термической обработке материалов» относятся к областям физики конденсированного состояния и физики материалов. Результаты задачи №2 «Создание модели спекания наноструктурных композиционных порошков с учетом процессов усадки при интенсивной лазерной обработке» относится к областям механики многофазных сред, порошковой металлургии и математического моделирования. Результаты задачи №3 «Получение образцов композиционных покрытий на основе железа, модифицированными углеродом, нестехиометрическими оксидами хрома и никеля. Проведение испытаний и анализа фазово-структурных характеристик образцов» относятся к области аддитивных лазерных технологий и материаловедения композитных материалов. Междисциплинарность проекта позволила получить результаты, важные для развития фундаментальных основ аддитивных технологий, рис. 1-б.

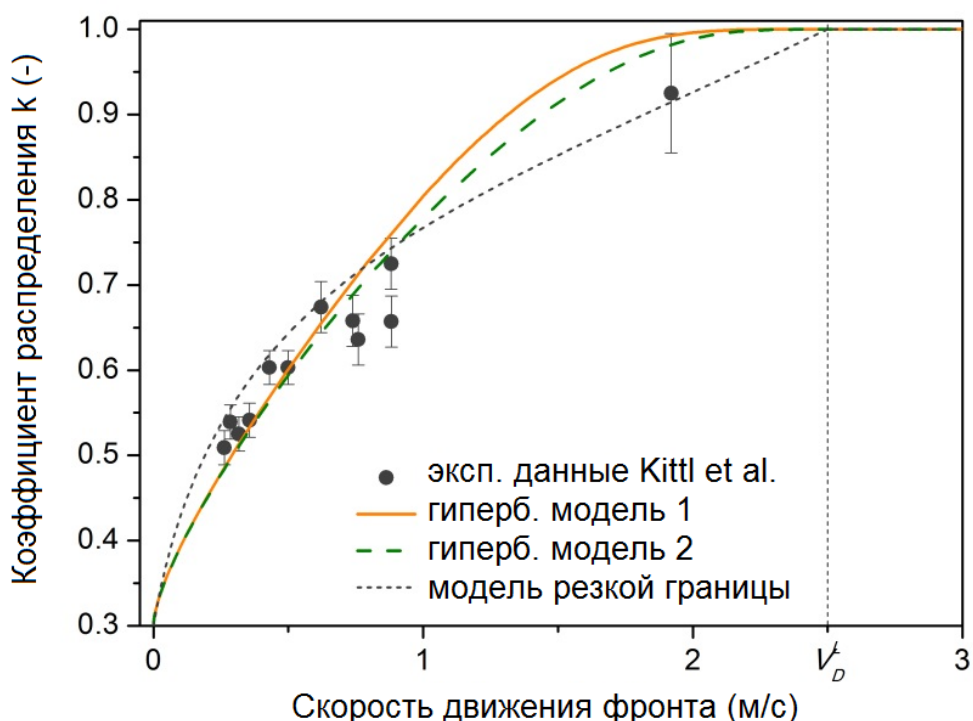


Рис. 1: Коэффициент распределения мышьяка в функции скорости затвердевания $Si - As$ сплава при различных значениях параметра скорости движения фронта затвердевания. Приведено сравнение экспериментальных данных с тремя теоретическими моделями.

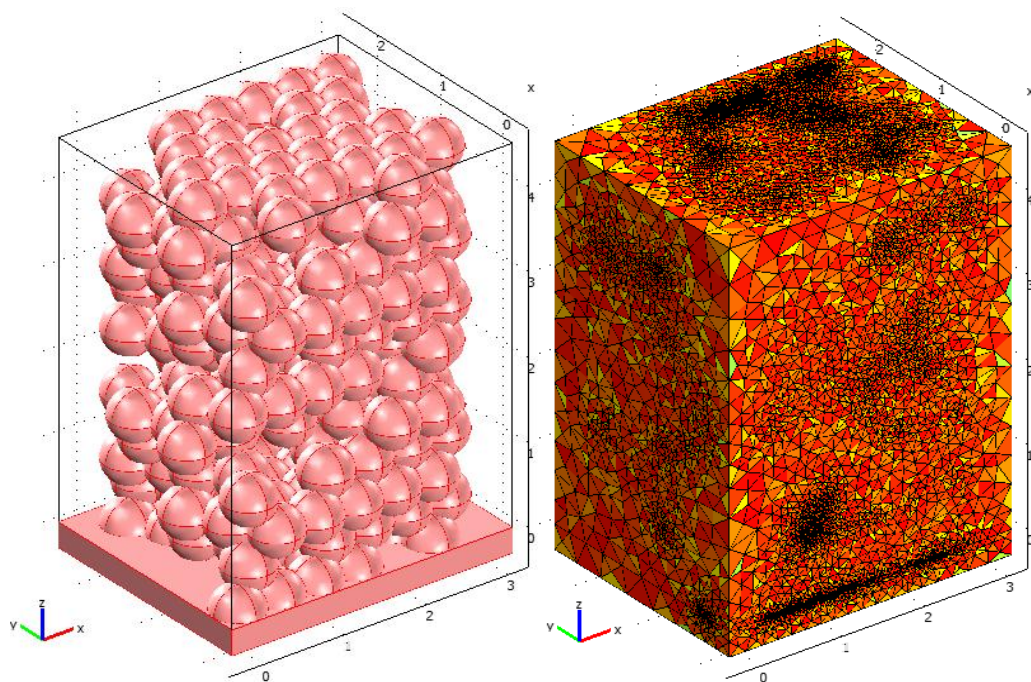


Рис. 2. Общий вид реконструированной порошковой среды (слева); конечно-элементная сетка, используемая при расчётах (справа). В экспериментах моделируется порядка 1000 частиц порошка, при построении сетки используется порядка 10^6 степеней свободы.

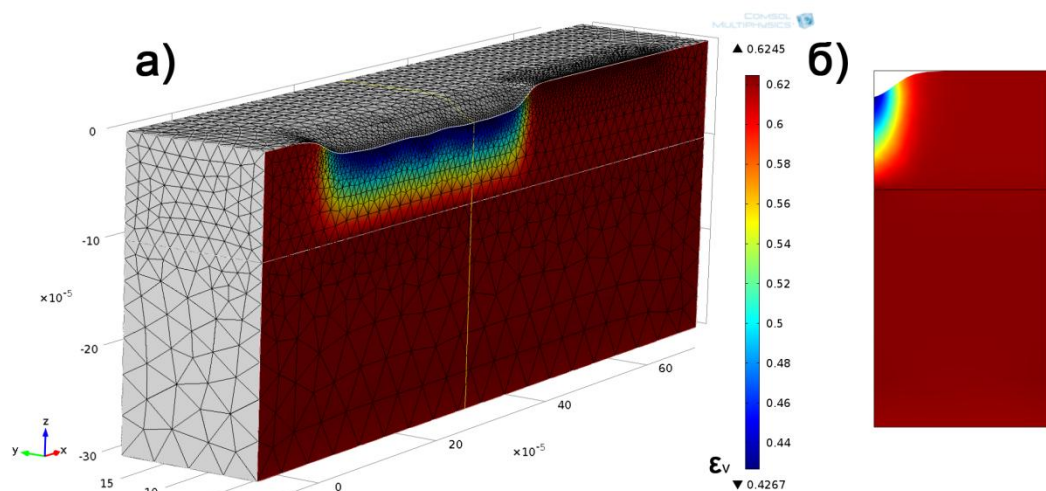


Рис. 3. Распределение пористости ϵ_v в объеме трехмерного расчётного образца. На рисунке приведена расчётная сетка, демонстрирующая прогиб поверхности под воздействием механизмов усадки порошка: а) общий вид расчетной области, б) поперечное сечение, позволяющее оценить спекание порошка и максимальную глубину пропекания h .

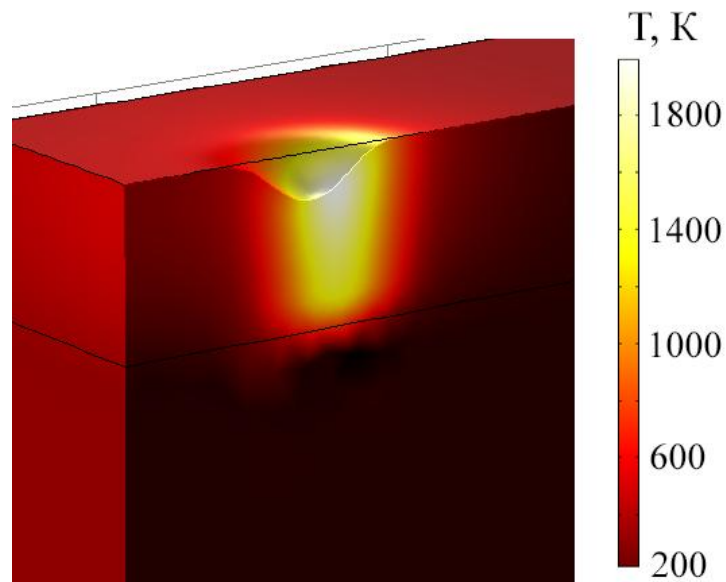


Рис. 4. Мгновенное распределение температуры в трехмерной модели в момент действия лазерного импульса.

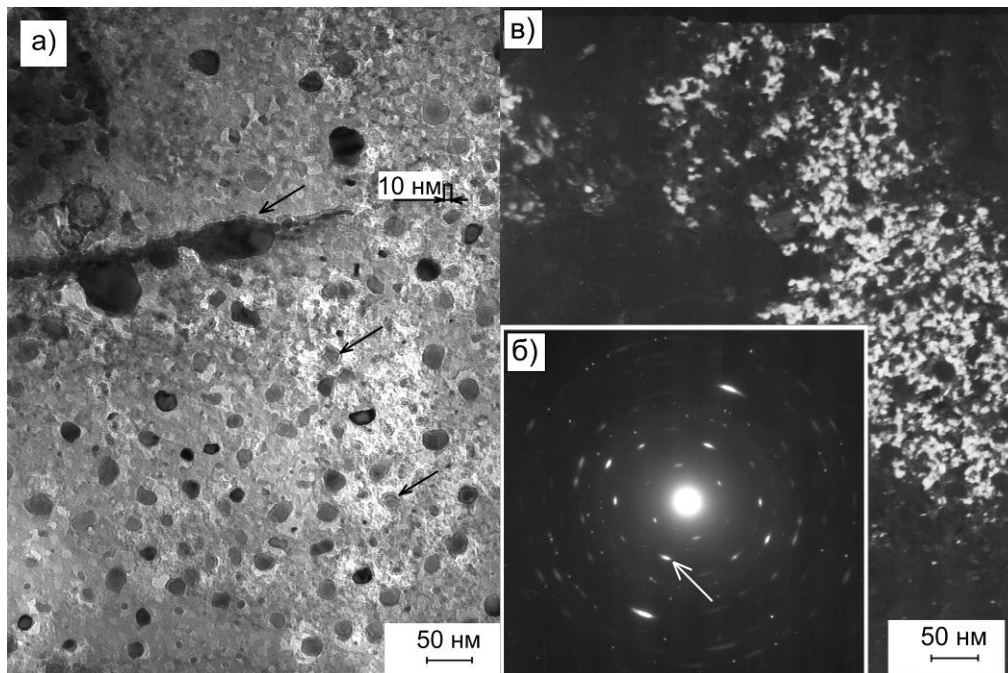


Рис. 5. ПЭМ-изображение структуры участка в зоне нерастворенного Cr_2O_3 после лазерной обработки: а – светлопольное изображение структуры; б – электронограмма участка, в основном содержащая рефлексы шпинели $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе (210) $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, указанном стрелкой на электронограмме.

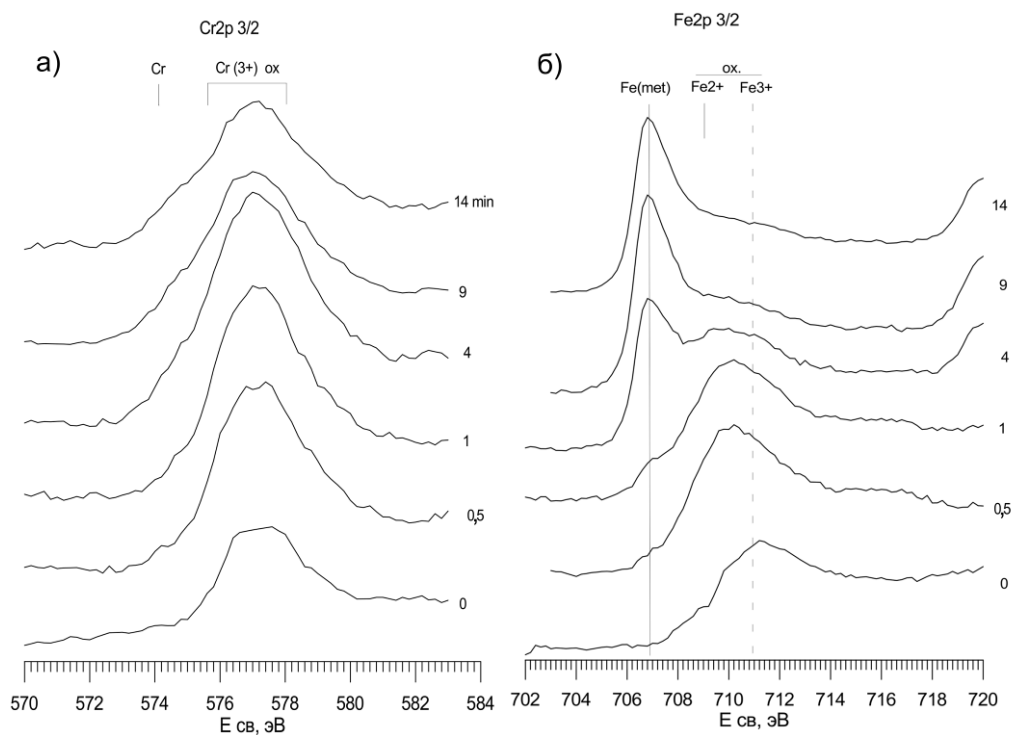


Рис. 6. РЭ-спектры образца после лазерной обработки: а – спектры хрома; б – спектры железа. Справа от кривых показано время травления поверхности ионами Ar⁺.

Степень новизны полученных результатов

В задаче №1 «Создание модели высокоскоростного затвердевания при термической обработке материалов» впервые получены уравнения неизотермической локально-неравновесной модели фазового поля и результаты расчетов, пригодные для анализа высокоскоростного затвердевания концентрированных бинарных сплавов. Предложенные и описанные ранее в литературе модели захвата примесных компонентов выполнены для разбавленных бинарных сплавов. Развитая модель применима для высокоскоростных фазовых переходов, в частности, для быстрого затвердевания разбавленных и концентрированных бинарных сплавов в неизотермических условиях. Следовательно, модель может быть адаптирована к процессам аддитивных технологий в части спекания композитных порошков со сложным структурно-фазовым составом. Эти результаты являются новыми.

В задаче №2 «Создание модели спекания порошков с учетом процессов усадки» проведен критический анализ существующих моделей усадки/компактирования порошковых сред в микрометаллургических процессах. Предложенные ранее в литературе модели из области порошковой металлургии не учитывали процессы плавления и последующей кристаллизации порошка в условиях лазерной обработки. В проекте впервые предложена согласованная модель усадки металлических порошков, основанная на сопряжении модели вязкого течения многофазной среды и модели двухфазной зоны. Это позволило впервые рассчитать изменение локальной пористости порошкового слоя при формировании градиентных покрытий, демонстрирующих изменение функциональных свойств от подложки к поверхности.

В задаче №3 «Получение образцов композиционных покрытий» осуществлен синтез композитных покрытий на основе металлической матрицы с добавками керамических и

неметаллических частиц. Впервые разработан метод высокоскоростного лазерного синтеза покрытий и объемных изделий при короткоимпульсной лазерной обработке. Впервые теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены режимы обработки, позволяющие синтезировать композитные покрытия с высокой адгезией с подложкой. В проекте разработаны новые покрытия с улучшенными электрохимическими и механическими свойствами, подтвержденные 4 патентами на изобретение РФ, полученными в 2014 году.

Сопоставление полученных результатов с мировым уровнем

Результаты работы опубликованы в 2014 году в шести статьях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, в ведущих рецензируемых изданиях Journal of Applied Physics, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, Metallurgical Research and Technology, Journal of Alloys and Compounds, Физико-химия поверхности и защита материалов (перев. МАИК «Наука»).

В задаче №1 «Создание модели высокоскоростного затвердевания при термической обработке материалов» выполнен специальный анализ уравнений настоящей модели, описывающих отклонения от локального термодинамического равновесия в переносе тепла и массы, а также в динамике фазово-полевой переменной. Полученные уравнения сопоставлены с уравнениями и выводами недавних моделей [^{1,2,3}] основанными на формализме большого термодинамического потенциала при описании затвердевания бинарных систем. В частности, показано, что выведенная авторами модель фазового поля включает в себя и естественно сводится к известной модели Плаппа [1], развитой для изотермических разбавленных и концентрированных бинарных систем, находящихся в локально-равновесных условиях затвердевания.

В задаче №2 «Создание модели спекания порошков с учетом процессов усадки» разработана модель усадки, которая расширяет модель усадки полимерных материалов, предложенная в [^{4,5}] на случай спекания металлических порошков с протеканием фазовых переходов. В результате получено лучшее количественное согласие с экспериментами, чем для моделей без учета фазовых переходов. Также сделана попытка повторения и улучшения моделей [^{6,7}] селективного лазерного спекания, развиваемых в ведущей мировой группе проф. Крута (университет Лёвена, Бельгия). В частности, в работе [⁸]

¹ Plapp M. Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional // Physical Review E.— 2011.— Vol. 84, no. 3.— P. 031601.

² Choudhury A., Nestler B. Grand-potential formulation for multicomponent phase transformations combined with thin-interface asymptotics of the double-obstacle potential // Physical Review E.— 2012.— Vol. 85.— P. 021602.

³ Comparison of phase-field and cellular automaton models for dendritic solidification in al-cu alloy / Abhik Choudhury, Klemens Reuther, Eugenia Wesner et al. // Computational Materials Science.— 2012.— Vol. 55.—P. 263–268.

⁴ T H C Childs, M Berzins, G R Ryder, A Tontowi Selective laser sintering of an amorphous polymer—simulations and experiments // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture April 1, 1999 vol. 213 no. 4 333-349

⁵ X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers and L. Froyen. Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation // Int J Adv Manuf Technol (2002) 19:351–357

⁶ T H C Childs, M Berzins, G R Ryder, A Tontowi Selective laser sintering of an amorphous polymer—simulations and experiments // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture April 1, 1999 vol. 213 no. 4 333-349

⁷ X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers and L. Froyen. Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation // Int J Adv Manuf Technol (2002) 19:351–357

⁸ L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V // Acta Materialia, 58 (9), 2010, 3303-3312

производится расчет теплопереноса и спекания порошков в изотермических условиях, что предполагает однородность теплофизических и механических свойств. В настоящем проекте предложена модель, пригодная для расчета градиентных структур, что критически важно при лазерном синтезе функциональных покрытий.

В задаче №3 «Получение образцов композиционных покрытий» удалось достичь значений электрохимических и механических характеристик покрытий, превышающих по своим функциональным свойствам методы плазмохимического напыления и электроискрового легирования [⁹, ¹⁰]. В частности, это возможность создания относительно толстых покрытий до 100-500 мкм с градиентными свойствами. Результаты работы по-научному и практически значимому уровню превышают разработки, описанные в обзорах [¹¹, ¹², ¹³]. Результаты проекта широко применимы при разработке покрытий, требующих высокой коррозионной стойкости или каталитической активности при низких требованиях к микрошероховатости поверхности.

Библиографический список всех публикаций по проекту за весь период выполнения проекта, в порядке значимости: монографии, статьи в научных изданиях, тезисы докладов и материалы съездов, конференций и т.д. (к отчету за второй год выполнения проекта – список публикаций за два года, к отчету за третий год выполнения проекта – список за три года)

В рамках 1-го года выполнения проекта выполнено 17 публикаций, включая 10 полнотекстовых статей в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях, 2 доклада на всероссийских конференциях, 1 учебное пособие и 4 патента РФ на изобретение.

Статьи в научных изданиях из списка ВАК

- 1) D.A. Danilov, V.G. Lebedev, P.K. Galenko A grand potential approach to phase-field modeling of rapid solidification // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics.— 2014.— Vol. 39, no. 2.— P. 93–111.
- 2) В. Г. Лебедев, А. А. Сыроева, И. С. Княжева, Д.А. Данилов, П.К. Галенко, Компьютерное моделирование высокоскоростного затвердевания разбавленного расплава Si–As // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки.— 2014.— № 1.— С. 123–140.
- 3) S. Binder, P.K. Galenko, D.M. Herlach, The effect of fluid flow on the solidification of Ni2B from the undercooled melt. J. Applied Physics 115 (2014) 053511-1-11.
- 4) P.K. Galenko, M. Kolbe, D.M. Herlach, M. Rettenmayr, Kinetics of dendrite growth and dendritic fragmentation in the undercooled Co81.2Cu18.8 alloy's melt. Metallurgical Research and Technology 111 (2014) 295-303.

⁹ Yu.V. Lakhokin, V.P. Kuzmin, V.L. Goncharov. Hard corrosion-resistant coatings for constructional applications. J. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 45, 833–837 (2009).

¹⁰ J.A. Picas, Y. Xiong, M. Punset, L. Ajdelsztajn, A. Forn, J.M. Schoenung Microstructure and wear resistance of WC–Co by three consolidation processing techniques, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 344–349.

¹¹ Pawlowski L. Thick Laser Coatings: A Review // Journal of Thermal Spray Technology. 1999. Vol. 8, no. 279–295.

¹² Techel A., Luft A., Muller A., Nowotny S. Production of hard metal-like wear protection coatings by CO2 laser cladding // Optical and Quantum Electronics. 1995. Vol. 27. P. 1313-1318.

¹³ Davim J. P. Laser in Manufacturing. 2012. P. 33-34.

- 5) E. Kharanzhevskiy, S. Reshetnikov. Chromium oxide dissolution in steels via short pulse laser processing // Appl. Phys. A. (2014) Vol. 115. P. 1469–1477.
- 6) E. Kharanzhevskiy, S. Kostenkov. Modeling of laser radiation transport in powder beds with high-dispersive metal particles // Journal of Alloys and Compounds. (2014) Vol. 586. pp. S246-S249.
- 7) Э.Е. Садиоков, Е.В. Харанжевский, С.М. Решетников, Ф.З. Гильмутдинов. Повышение коррозионной стойкости нелегированной стали нанесением оксидноникелевых слоев методом импульсного лазерного облучения // Коррозия: материалы и защита. 2014, №2. С. 13-18.
- 8) Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилёв, С.М. Решетников, Э.Е. Садиоков, Ф.З. Гильмутдинов./ Коррозионно-электрохимическое поведение наноструктурных оксиднохромовых слоёв, полученных лазерным облучением нелегированной стали короткими импульсами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014, том 50, № 6, с.
- 9) Костенков С. Н., Харанжевский Е.В. Численное исследование переноса лазерного оптического излучения в высокодисперсных порошковых средах // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Том 16, №1. С. 68-81.
- 10) Писарева Т.А., Харанжевский Е.В. Зависимость электроемкости нанокompозита активированный уголь-металл от внутреннего сопротивления активного слоя // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Том 16, №3. С.450-444.

Тезисы докладов и материалы съездов, конференций

- 11) Анкудинов В. Е. Моделирование теплопереноса в пористых средах с неоднородным распределением пор // Математическое моделирование в естественных науках, Материалы XXIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, октябрь 2014, с. 23-26.
- 12) Гордеев Г. А. Математическое моделирование лазерного спекания порошковых материалов // Математическое моделирование в естественных науках, Материалы XXIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, октябрь 2014, с. 23-26.

Учебное пособие

- 13) Анкудинов В. Е., Афлятунова Д. Д., Кривилев М. Д., Гордеев Г. А. Компьютерное моделирование процессов переноса и деформаций в сплошных средах: Учебное пособие. 1-е издание. — Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», ISBN 978-5-4312-0312-1, 2014. — 108 с.

Патенты РФ на изобретение

- 14) С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилёв, Э.Е. Садиоков, Ф.З. Гильмутдинов, Т.А. Писарева, Г.А. Гордеев, патент на изобретение РФ №2513670, «Способ повышения коррозионной стойкости нелегированной стали», приоритет изобретения 10 июля 2012 г., дата регистрации в Государственном реестре изобретений 19 февраля 2014 г.

- 15) С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилёв, Э.Е. Садюков, Ф.З. Гильмутдинов, Т.А. Писарева, В.Е. Анкудинов, патент на изобретение РФ №2514233, «Способ обработки поверхности стали», приоритет изобретения 10 июля 2012 г., дата регистрации в Государственном реестре изобретений 27 февраля 2014 г.
- 16) С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилёв, Э.Е. Садюков, Ф.З. Гильмутдинов, патент на изобретение РФ № 2518466 «Катод для электрохимического получения водорода и способ его изготовления», приоритет изобретения 1 марта 2013 г., дата регистрации в Государственном реестре изобретений 09 апреля 2014 г.
- 17) Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садюков Э.Е., Гильмутдинов Ф.З., патент на изобретение РФ, «Материал электрода на основе железа и никеля для электрохимического получения водорода и способ его изготовления». Положительное решение о выдаче патента. Дата подачи заявки: 01.03.2013. Дата публикации заявки: 10.09.2014.