

ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»

Отчет за 2016 год

Проект № 2049: Разработка теоретических и феноменологических основ получения новых функциональных нанокomпозиционных материалов, включая наноразмерные кластеры и комплексонаты, с применением методов высокоэнергетических воздействий

Руководитель: доктор химических наук С.М. Решетников

Ижевск 2016

Аннотированный отчет 2016

1. Номер государственной регистрации НИР:
01201465431
2. WWW адрес (для ссылки на информацию о результатах НИР):
<http://lnsm.school.udsu.ru/projects>
3. Приоритетное направление:
Индустрия наносистем и материалов
4. Критическая технология:
Технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов
5. Наименование этапа:
Исследование физико-химических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов
6. Дата начала этапа:
01.01.2016
7. Дата окончания этапа:
31.12.2016
8. Полученные научные и (или) научно-технические результаты:
Как было показано ранее, поверхностные свойства металлов и сплавов, в том числе адсорбционные, электрохимические, коррозионные, определяются, в основном, состоянием и составом поверхностных слоев. Увеличение дисперсности металлических материалов, вплоть до создания на их поверхности наноразмерных фаз, может приводить к повышению коррозионной стойкости материалов на основе железа, его оксидов и карбидов. Также в последнее время все большее внимание уделяется различным формам углеродных материалов, так полезными функциональными свойствами обладают слои графита, особенно нанесенные на металлические или другие проводящие подложки. Одним из путей создания наноразмерных элементов поверхности, в том числе насыщение углеродом низкоуглеродистых нелегированных сталей, является лазерная обработка металлических материалов. Лазерный синтез наноразмерных поверхностных слоев, состоящих в основном из оксидов железа, приводит к повышению коррозионной стойкости нелегированных сталей, что в значительной мере связано с облегчением перехода таких сталей в пассивное состояние.

Сложность физических явлений, учитывающую вклад различных действующих сил на масштабах отдельных частиц порошка и конгломератов порошка (2-15 мкм) в сочетании с малым (от 0.1 до 10 мс) временем лазерного воздействия требуют применения методов математического моделирования для изучения компактирования порошковых сред. Анализу полученных моделей позволит разработать феноменологическую модель компактирования порошковых сред под действием тепловых источников. Полученная модель и проведенные компьютерные расчеты позволят установить оптимальные режимы обработки порошков (на примере порошка

карбонильного железа) в зависимости от их дисперсионного и химического состава, скоростей обработки, частоты и продолжительности импульсов и других управляющих параметров лазерного излучения.

В проекте был разработан и усовершенствован **МЕТОД ОСРЕДНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ**. Предложена феноменологическая физико-математическая модель и программное обеспечение, позволяющее описывать диффузионный теплоперенос в пористых средах, а также описывать пористую структуру порошков. В связи с геометрическими особенностями на макроскопическом масштабе порошковые среды можно рассматривать в приближении сплошной среды, используя для учёта пористости функции состояния, учитывающие эффективные теплофизические характеристики среды. На основании результатов численных экспериментов можно сделать вывод, что зависимость усреднённых теплофизических параметров от пористости для различных пористых систем нелинейна, что объясняется ненулевыми значениями теплоёмкости газа, окружающего частицы порошка, а также перколяционным ограничением пористости. Возможность описания структур при помощи полной геометрической реконструкции позволяет учитывать в методе расчета также зависимость характеристик среды от температуры, в том числе и для частиц из керамики.

Были разработаны **ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ И КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛИ КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКА ПРИ ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ СРЕДАХ**. Для этого было рассмотрено процесс консолидации частиц порошка при различных температурных режимах обработки, что позволило получить феноменологическую модель вязкого течения многофазных сред порошка при различных температурных режимах обработки. Данная модель описывает сложные процессы движения газовых пор в процессе усадки порошковой среды, который сопровождается значительным изменением межфазных «расплав»-«газовая фаза» поверхностей. Эффективность и интенсивность консолидации частиц порошка определялись фазовым состоянием, температурой, продолжительностью воздействия и текущей пространственной конфигурацией частиц порошка. Полученные закономерности были представлены в виде уравнения динамики изменения локальной пористости порошка. Важным результатом является хорошее согласование с экспериментом результатов, полученных численным моделированием с использованием разработанной феноменологической модели компактирования порошка.

Была **ОПИСАНА ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ** «газовая среда»-«расплав» при спекании порошка карбонильного железа. На основании разработанной модели фазового поля и расчета тепловых полей была рассчитана и проанализирована динамика усадки при различных режимах обработки, были определены оптимальные режимы лазерной обработки при лазерном спекании порошка карбонильного железа.

Проведено **ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ КОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ** с последующим анализом структуры материалов, находящихся в сильнонеравновесном состоянии, полученном в результате высоких скоростей нагрева и охлаждения в ВЛП (высокоскоростное лазерное плавление) процессе. Был проведен глубокий анализ особенностей фазовых превращений и их влияния на формирование функциональных свойств материалов при ВЛП. В результате исследования были запатентованы методы нанесения покрытий на поверхности сталей.

Описаны **Триботехнические и электрохимические свойства композиционных градиентных покрытий**, полученных при помощи спекания в том числе лазерным излучением. Проведены эксперименты по исследованию износостойкости и микротвёрдости таких покрытий. Для этого было проведено исследование функциональных характеристик композиционных покрытий, полученных высокоскоростным лазерным диспергированием керамических фаз в металлической матрице. На примере системы Ti-Ni и Zr-Nb было получена характеристика структуры, антикоррозионных и других функциональных свойств покрытий.

Разработан **Метод модификации поверхности нанокomпозитных материалов с использованием жидких фаз, содержащих комплексоны**. Были созданы многослойные нанокomпозитные покрытия на поверхности металлической матрицы с использованием принципов самоорганизации и самосборки. Были получены антикоррозионные многослойные покрытия с высокой гидрофобностью.

Сформулированы **Практические рекомендации для изготовления водород аккумулялирующих механосинтезированных материалов**. Созданы электродные материалы с использованием механосинтезированных наноразмерных материалов состава Fe-Ni, Fe-WC, с повышенным перенапряжением электрохимического выделения водорода. Определена электрокаталитическая активность полученных материалов на примере модельных реакций.

9. Полученная научная и (или) научно-техническая продукция:

В части **Разработки фундаментальных основ нового метода получения нанокomпозиционных материалов** получена следующие научная и научно-техническая продукция:

1. Физико-математическая модель спекания порошка под действием лазерной импульсной обработки, включающая в себя расширенную модель теплопереноса в порошковых средах, феноменологическую модель компактирования порошка, а также модель протекания высокоскоростных фазовых переходов. Модель основана на феноменологическом описании процессов фазовых переходов и компактирования

частиц и конгломератов порошка, с учётом режима импульсной генерации теплового источника. Динамика распространения тепловых полей, которая влияет на динамику изменения локальной пористости порошка, определяется управляющими параметрами такими как: мощность лазерного источника, частота генерации, длительность импульса, размеры и скорость движения лазерного луча, вязкость и коэффициент поверхностного натяжения границы раздела металлической и газовой фаз, эффективные коэффициенты теплопереноса в среде. Таким образом модель исследует процесс спекания порошка на различных пространственных уровнях: макроскопический уровень порошка нанесенного на подложку, мезоскопический уровень описывающий порошок, как система конгломератов частиц порошка, и пространственный уровень конгломератов и отдельных частицы порошка, на котором исследуется процесс компактирования. Создана программа, реализующая численную схему представленной модели.

2. Алгоритм и система оценки влияния управляющих параметров лазерного излучения на процесс спекания порошковых поверхностей. Выявлены эффективные управляющие параметры лазерной обработки, оказывающие наибольшее влияние на процесс спекания металлического порошка. Разработан алгоритм поиска набора оптимальных управляющих параметров лазерной обработки для конкретной физико-химической системы порошков при различных критериях оценки эффективности спеченного слоя.

3. Наборы оптимальных управляющих параметров лазерной обработки карбонильного железа с различными критериями оценки эффективности спеченного слоя, полученные с помощью анализа рассчитанных численных моделей спекания порошка карбонильного железа.

В части **СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ КОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ** получены следующие патенты:

1. Способ нанесения окисно-металлических покрытий на поверхность нелегированной стали. Патент на изобретение № 2588962. Опубликовано: 10.07.2016.
2. Способ нанесения коррозионно-стойкого углеродного покрытия на поверхности стали. Патент на изобретение № 2591826. Опубликовано: 20.07.2016.

В части **МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ ФАЗ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНЫ** получены следующие патенты:

1. Ингибитор коррозии стального оборудования. Патент на изобретение № 2598724. Решение о выдаче патента 09.06.2016 г.

В части **ОБЕСПЕЧЕНИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА ПО ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ И МАГИСТРОВ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ** издано учебное пособие:

Т.А.Писарева, Е.М.Борисова, Э.Е.Садиоков, С.М.Решетников, Е.В.Харанжевский, Коррозионное и электрохимическое исследование функциональных металлических материалов: учебное пособие. — Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. — 122 с.

Учебное пособие «Коррозионное и электрохимическое исследование функциональных металлических материалов» содержит методические указания по использованию потенциостатов при коррозионно--электрохимических исследованиях наноразмерных адсорбционных, пассивационных и других поверхностных слоев, образованных на металлических материалах, а также потенциальных электродов электрохимических конденсаторов. Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химия, физика и механика материалов», профиль «Функциональные материалы». В учебном пособии описана методика измерений коррозионных токов, токов анодного растворения, параметров пассивации и других коррозионно--электрохимических характеристик, изучаемых металлических материалов. Кроме того, в пособии имеется раздел, посвященный использованию международной системы единиц в коррозионно--электрохимических исследованиях.

4. Ключевые слова и словосочетания, характеризующие результаты (продукцию): импульсное лазерное облучение, металлические порошковые среды, твердосплавные и градиентные покрытия, коррозионная стойкость, мицеллообразование, комплексообразование, сорбция, высокоскоростной лазерный синтез, механизмы структурообразования, многомасштабное моделирование, процессы теплопереноса.

5. Наличие аналога для сопоставления результатов (продукции):

1. Модели и программные пакеты для молекулярно-динамического моделирования молекул, химических реакций и образования комплексов. В проекте имеющиеся модели образования объемных кластеров сольватов и гидратов, основанные на методах молекулярной динамики, уточнены в части прогнозирования их реакционной способности и в части адсорбционных и коррозионных свойств.

2. Модели образования комплексов, обладающих защитными антикоррозионными свойствами в водных растворах. В проекте впервые проведено систематическое исследование гомо- и гетеролигандных комплексов металлов с различными комплексоны и некоторыми аминокислотами в водных растворах.

3. Модели и программные пакеты для расчёта пространственного распределения энергии излучения в дисперсной среде с металлическими частицами. В данной работе впервые получен вид распределения энергии излучения при сопоставимых значениях длины волны лазерного излучения и диаметра частиц порошка.

6. Преимущества полученных результатов (продукции) по сравнению с результатами аналогичных отечественных или зарубежных НИР по новизне:

РЕЗУЛЬТАТЫ ЯВЛЯЮТСЯ НОВЫМИ

7. Преимущества полученных результатов (продукции) по сравнению с результатами аналогичных отечественных или зарубежных НИР по широте применения:

НА МЕЖОТРАСЛЕВОМ УРОВНЕ

8. Преимущества полученных результатов (продукции) по сравнению с результатами аналогичных отечественных или зарубежных НИР в области получения новых знаний:

В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ЗНАНИЙ (ДЛЯ ПРИКЛАДНОГО НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ)

9. Степень готовности полученных результатов к практическому использованию (для прикладного научного исследования и экспериментальной разработки):

ВЫПОЛНЕН ПРОТОТИП (УСТАНОВКИ, МЕТОДИКИ, СИСТЕМЫ, ПРОГРАММЫ И Т.Д.)

10. Предполагаемое использование результатов и продукции:

Функциональные покрытия в высокотехнологичных отраслях машиностроения.

Использование покрытий позволит сократить использование легирующих добавок хрома и никеля. Разработанная численная модель импульсной лазерной обработки порошковых поверхностей позволит проектировать, оптимизировать и рационализировать процесс создания функциональных покрытий. Полученные в проекте результаты показывают, что импульсная лазерная обработка позволяет сформировать улучшенные функциональные свойства в области триботехники и коррозионной стойкости.

Результаты разработок технологий в области создания материалов наноразмерного диапазона с повышенной электрохимической активностью в реакции катодного выделения водорода востребованы для решения проблем водородной энергетики и получения водорода высокой чистоты. Результаты проекта используются в реализации инновационных НИР, проводимых на базе малых инновационных предприятий ООО «Эковектор» и ООО «НКП», учрежденных ФГБОУ ВПО «УдГУ».

11. Форма представления результатов НИР (научно-технические отчеты, монографии, учебники, статьи в российских изданиях, статьи в зарубежных изданиях, доклады, другие публикации, проданные лицензии, заявки на объекты промышленной собственности, патенты, диссертации, экспонаты выставок; их количество):

Статьи, доклады, тезисы:

1. Анкудинов В. Е., Галенко П. К., Кропотин Н. В., Кривилев М. Д. Функционал атомной плотности и диаграмма структур в модели кристаллического фазового поля // Журнал экспериментальной и теоретической физики, том 149, вып. 2, 2016. — С. 343-356. (SCOPUS) DOI 10.7868/S0044451016020115

2. Ankudinov V.E., Galenko P.K., Kropotin N.V. Atomic density functional and structure phase diagram for BCC- and FCC- crystals in Phase-Field Crystal model // 13th Federation of European Materials Societies Junior EUROMAT (International Conference): Abstracts e-book. — Lausanne, Switzerland, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 10-14 July 2016. — P.88.
3. Krivilyov M.D., Ankudinov V.E., Gordeev G.A., Kharanzhevskiy E.V. Multiscale simulation of consolidation phenomena and microstructure formation in additive manufacturing // XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials. — Moscow, National University of Science and Technology MISiS, May 2016. — P.141.
4. Ankudinov V.E., Galenko P.K., Krivilyov M.D., Kropotin N.V. Atomic density functional and structure phase diagram in Phase Field Crystal model of iron // XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials. — Moscow, National University of Science and Technology MISiS, May 2016. — P.89.
5. Анкудинов В. Е., Галенко П. К., Кропотин Н. В. Трёхмерная структурная диаграмма железа в модели кристаллического фазового поля // Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии: Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием. — Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. — С. 74-75.
6. Гордеев Г. А., Кривилев М. Д., Анкудинов В. Е., Харанжевский Е. В., Богданов А. А. Компьютерное моделирование селективного лазерного плавления порошка карбонильного железа // Материалы II Международной Конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», 16 марта 2016 г., Москва, ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2016. — 15 С.
7. Кривилев М. Д., Анкудинов В. Е., Гордеев Г. А., Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Галенко П. К. Метод трехмасштабного моделирования селективного лазерного сплавления композитных металлических порошков при импульсной обработке // Материалы II Международной Конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», 16 марта 2016 г., Москва, ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2016. — 15 С.
8. M. Krivilyov, E. Kharanzhevskiy, S. Reshetnikov, L.J. Beyers. Thermodynamic assessment of chrome-spinel formation in laser-sintered coatings with Cr₂O₃ particles // Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 47. Issue 3. June 2016. pp. 1573-1582. DOI 10.1007/s11663-016-0616-y.
9. 2. Е.В. Харанжевский. Расслоение жидкости и формирование пересыщенных твердых растворов в системе Fe–Cu при высокоскоростном лазерном плавлении // Планируемый выход в печать: ФММ, 2016, том 117, № 9 (сентябрь).
10. Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский, С.М. Решетников. Электроёмкость электрохимических конденсаторов с композиционными электродами на основе системы алюминий–активированный уголь // Электрохимия, 2016, т. 52, №8, с. 851-859.
11. Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский, С.М. Решетников // Журнал прикладной химии, 2016, Т. 89, вып. 6, в печати с. 736-743.
12. Krivilyov M.D., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P. Phase-field model of interface migration and powder consolidation in additive manufacturing of metals // Journal of Materials Science. Accepted on August 17th 2016. DOI: 10.1007/s10853-016-0311-z. IF JCR 2015 2,302. Web link to the text <http://rdcu.be/j7SD>.
13. Быстров С.Г. и соавторы // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. №1. С. 79-89.

14. Башкова И.О. и соавторы // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. №1. С. 69-78.

15. Krivilyov M.D., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P. Phase-field model of contact-line dynamics and interface migration in additive manufacturing of metals // Proceedings of the XV International Conference On Intergranular And Interphase Boundaries In Materials (IIB-2016, Moscow, MISIS, May 23-27 2016). P. 44.

Монографии:

1. С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский, Э.В. Садиоков, Повышение коррозионной стойкости металлических материалов при лазерной обработке: монография — Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. — 116 с.

Учебное пособие:

1. Т.А.Писарева, Е.М.Борисова, Э.Е.Садиоков, С.М.Решетников, Е.В.Харанжевский, Коррозионное и электрохимическое исследование функциональных металлических материалов: учебное пособие. — Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. — 122 с.

Патенты:

2. Способ нанесения окисно-металлических покрытий на поверхность нелегированной стали. Патент на изобретение № 2588962. Опубликовано: 10.07.2016.

3. Способ нанесения коррозионно-стойкого углеродного покрытия на поверхности стали. Патент на изобретение № 2591826. Опубликовано: 20.07.2016.

4. Ингибитор коррозии стального оборудования. Патент на изобретение № 2598724. Решение о выдаче патента 09.06.2016 г.

Диссертационные работы:

1. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Садиокова Эдуарда Евгеньевича «Коррозионно-электрохимические свойства металлических материалов, подвергнутых импульсной лазерной обработке», 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии, Научный руководитель: д.х.н., профессор Решетников С.М., защита 20 сентября.

12. Использование результатов в учебном процессе:

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРЕПОДАВАНИИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ДИСЦИПЛИН

13. Предполагаемое развитие исследований:

В 2016 г. заканчивается последний этап данного проекта, все поставленные задачи были выполнены. Однако проведенные исследования имеют потенциал к дальнейшему развитию в следующих частях:

1. Исследование фазового поля для вязкого течения многофазных сред показала важную роль структурного и пространственной конфигурации частиц порошка и газовых пор на процесс компактирования порошка. Передается разработать

феноменологическую модель фазового поля для вязкого течения многофазных сред учитывающую не только осредненное значение локальной пористости, но и пространственную конфигурацию частиц порошка.

2. Разработанная трехуровневая модель сплавления порошка при лазерной обработке, а также прогнозирование и оптимизация процесса такой лазерной обработки может быть расширена на целый класс одно- и многокомпонентных металлических порошков, используемых в научной и других технических сферах деятельности.