

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГАЛИЕВ ФАНИС ФАНИЛОВИЧ

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ
И МЕТАЛЛ-КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ Ni-Al
И Mg-2B СОВМЕЩЕНИЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
И ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор,
чл.-корр. РАН Алымов М.И.

Черноголовка – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
Научная новизна работы	9
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Обзор интерметаллидов системы Ni-Al и основных методов получения.....	15
1.2. Обзор фаз системы Mg-B и основных методов получения сверхпроводящей фазы.....	19
1.3. Методы получения материалов, совмещающих синтез и обработку давлением.....	23
1.4. Общие сведения о методе горячей газовой экструзии.....	27
1.5. Постановка цели и задач	31
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	34
2.1. Подготовка порошковых материалов	34
2.2. Расчет характеристик синтеза в программе «Thermo»	37
2.3. Разработка методики проведения горячей газовой экструзии реакционноспособных порошковых материалов.....	38
2.4. Измерение температуры в процессе экспериментов.....	41
2.5. Методы анализа полученных образцов	42
2.5.1. Подготовка металлографических шлифов	42
2.5.2. Фазовые исследования с помощью рентгеновского метода ..	42
2.5.3. Микроструктурные исследования.....	45
2.5.4. Испытания на трехточечный изгиб.....	46
2.5.5. Измерение микротвердости	48

2.5.6. Измерение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние.....	49
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ Ni-Al СОВМЕЩЕНИЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ	51
3.1. Влияние параметров горячей газовой экструзии.....	51
3.2. Прочностные свойства интерметаллидных стержней на основе Ni-Al, полученных горячей газовой экструзией	60
3.3. Фазообразование в системе Ni-Al в процессе горячей газовой экструзии в стальной ампуле	67
3.4. Влияние механической активации исходной порошковой смеси Ni-Al на структуру и состав стержней	76
3.5. Выводы по главе 3.....	81
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ MgB ₂ СОВМЕЩЕНИЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ	83
4.1. Влияние параметров горячей газовой экструзии.....	83
4.2. Выводы по главе 4.....	90
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА.....	92
5.1. Исследование саморазогрева нанопорошковых компактов и определение режима пассивации.....	93
5.2. Исследование термостабильности нанопорошковых компактов	99
5.3. Выводы по главе 5.....	100

ГЛАВА 6. РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ПОРЕ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ ПОРОШКОВ	102
6.1. Оценка давления внутри пор по критическому размеру поры	102
6.2. Расчет давления внутри пор без нарушения целостности материала	104
6.3. Максимальное давление в поре	108
6.4. Вывод по главе 6	113
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	132
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

С каждым годом развивающаяся промышленность предъявляет все более высокие требования к конструкционным и функциональным материалам. Актуальной становится разработка методов получения изделий и заготовок на основе интерметаллидов, различных видов керамики (бориды, карбиды, оксиды и др.), МАХ-фаз, удовлетворяющих этим требованиям. При этом традиционными методами получение материалов может быть затруднено или невозможно. В этих условиях перспективно использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Явление твердопламенного горения, благодаря которому был создан СВС, было открыто А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро.

Проблема формования изделий и заготовок решается совмещением СВС-процессов с обработкой давлением. В методе СВС-экструзии формование изделия или заготовки осуществляется выдавливанием материала через формующую матрицу в горячем состоянии после прохождения волны горения по исходной порошковой смеси. Аналогичным образом происходит процесс свободного СВС-сжатия, отличие которого в том, что синтезированный материал претерпевает сдвиговое деформирование без выдавливания через формующую матрицу. Благодаря особенностям процессов нет необходимости использовать большие давления прессования. Ограничением методов является время, в течение которого раскаленная масса продуктов реакции обладает способностью к сдвиговому пластическому деформированию. После СВС продукты синтеза охлаждаются и при достижении определенных температур деформация материала будет невозможна без ее разрушения.

Формование изделий, полученных методом СВС, возможно также с помощью метода электротеплового взрыва (ЭТВ). Сущность метода ЭТВ заключается в джоулевом нагреве порошковой смеси при одновременном

воздействию давления на смесь, обеспечивающем квазиизостатическое прессование. Метод позволяет изготавливать практически беспористые изделия сложной формы. Однако получение длинномерных изделий данным методом затруднено.

Для изготовления изделий из продуктов реакции порошковых смесей также использовалась прокатка. При данном методе синтезированный материал в виде порошка закладывается в трубу, труба герметизируется и проходит несколько стадий прокатки до необходимого диаметра. К недостаткам данного метода можно отнести большое количество операций с промежуточными стадиями термообработки и, как следствие, удаление с поверхностных слоев заготовки различных легирующих добавок.

Метод горячей газовой экструзии (ГГЭ) позволяет исключить некоторые промежуточные операции, присутствующие в прокатке или волочении. Сущность метода заключается в выдавливании материала через формующую матрицу под действием изостатического давления инертного газа и локального нагрева в области пластической деформации. Использование инертного газа (аргона) обеспечивает безокислительный нагрев заготовки. Методом ГГЭ возможно достижение больших степеней деформации (более 90%) даже для хрупких и труднодеформируемых материалов. Ранее данным методом были консолидированы нанопорошки никеля, железа и дисперсные твердые частицы в пластичной матрице, однако не была исследована газовая экструзия реакционноспособных порошковых смесей. По аналогии с СВС-экструзией, свободным СВС-сжатием и ЭТВ при совмещении процессов ГГЭ и экзотермического синтеза возможно получение целевых материалов уже в оболочке. Множество исследований показывают положительное влияние метода на механические свойства экструдированных материалов. Таким образом, исследование синтеза материалов из реакционноспособных порошковых смесей в процессе ГГЭ является перспективным направлением.

Разработка комбинированного метода совмещения экзотермического синтеза и ГГЭ была проведена на примере двух материалов: интерметаллидов системы Ni-Al и керамики системы Mg-B. Температура плавления легкоплавкой компоненты этих смесей и, следовательно, температура начала экзотермической реакции практически совпадают (660 °C в системе Ni-Al и 650 °C в системе Mg-B). Температура плавления одной компоненты напрямую связана с размягчением всей смеси, поэтому оптимальные режимы экструзии алюминидов никеля можно применять для экструзии боридов магния.

Продукты синтеза этих систем имеют перспективы применения в различных областях. Алюминиды никеля имеют высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую твердость и повышенную прочность при высоких температурах. Такие материалы представляют большой интерес в качестве нового класса жаропрочных материалов, который может прийти на смену никелевым «суперсплавам». Диборид магния является сверхпроводником второго рода с теоретической температурой перехода в сверхпроводящее состояние 39 К. Относительно высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние позволяет использовать в качестве хладагента жидкий водород.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с тематическими планами института по следующим проектам:

– Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 122032800143-6: «Научные основы высокоэнергетических методов синтеза сверхвысокотемпературных композиционных и керамических материалов».

– Проект Российского научного фонда № 16-13-00013Р: «Снижение риска возникновения техногенных аварий при производстве и переработке нанопорошков», 2019-2020.

– Проект Российского научного фонда № 22-19-00126: «Пористость конструкционных и функциональных материалов новых поколений: изучение механизмов образования пор, развитие методов оценки и залечивания пористости с целью минимизации ее негативного влияния на служебные характеристики материалов и изделий», 2022-2024.

Целью настоящей работы является развитие научных основ метода получения длинномерных металл-интерметаллидных стержней системы (Ni-Al) и металл-керамических стержней системы (Mg-B) в стальной оболочке совмещением экзотермического синтеза и горячей газовой экструзии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Установить зависимости структуры, фазового состава и механических свойств длинномерных композиционных стержней на основе интерметаллидов порошковой системы (Ni-Al) от параметров горячей газовой экструзии (температура начала экструзии, давление газа и скорость экструзии).

2. Исследовать формирование фазового состава и структуры сердцевины длинномерных композиционных стержней в процессе горячей газовой экструзии методом закалки продуктов реакции, на примере системы (Ni-Al).

3. Определить влияние предварительной механической активации порошковой смеси на фазовый состав композиционных стержней, полученных горячей газовой экструзией.

4. Исследовать возможность получения длинномерных композиционных стержней на основе сверхпроводящей фазы MgB_2 методом горячей газовой экструзии исходной порошковой смеси.

5. Установить зависимости структуры, фазового состава и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние сердцевины длинномерных композиционных стержней на основе MgB_2 от параметров горячей газовой экструзии.

6. Определить закономерности взаимодействия пиррофорных и пассивированных новым способом нанопорошковых компактов тугоплавкой компоненты системы (Ni-Al) с воздухом и определить области тепловой стабильности пассивированных компактов для дальнейшего использования в горячей газовой экструзии.

7. Разработать основы методики оценки давления газов внутри пор стержней, полученных горячей газовой экструзией порошков.

Научная новизна работы

1. Впервые проведены экспериментальные исследования экзотермического синтеза интерметаллидов системы Ni-Al в стальной оболочке в условиях пластической деформации под действием изостатического давления инертного газа и локального нагрева. Установлено, что наибольшее содержание фазы NiAl достигается горячей газовой экструзией при давлении газа в камере ~200 МПа и температуре начала экструзии выше 730 °С. Форма зерен всех стержней вытянута по направлению экструзии, имеются трещины, предположительно образовавшиеся из-за схлопывания пор.

2. Установлены закономерности структуро- и фазообразования в сердцевине стержня из реакционноспособной порошковой смеси в процессе горячей газовой экструзии. Показано, что первоначально происходит реакция синтеза с формированием определенной структуры и фазового состава, после чего в процессе пластической деформации зерна вытягиваются, при этом некоторые поры схлопываются. Синтез начинается с образования NiAl₃ на границе контакта зерен никеля и алюминия, после плавления алюминия образуется слой из Ni₂Al₃ на поверхности никеля, дальнейшее растворение никеля приводит к образованию NiAl и Ni₃Al и снижению содержания Ni₂Al₃.

3. Впервые проведены экспериментальные исследования по горячей газовой экструзии реакционноспособной порошковой смеси Mg-2B в стальной оболочке, совмещенной с экзотермическим синтезом диборида магния. Показано, что наибольшее содержание целевой фазы MgB₂

достигается горячей газовой экструзией при давлении газа в камере ~220 МПа и температуре начала газовой экструзии выше температуры плавления магния (650 °С).

4. Определено, что пассивация нанопорошковых компактов проходит при их выдержке на воздухе от 30 мин. и более внутри бьюксов с аргоном, закрытых притертой крышкой. В пассивированных компактах максимальная температура разогрева достигает 45–50 °С. Установлено, что пассивация компактов проходит во всем объеме, а окисление при саморазогреве – поверхностно. Компакты из нанопорошков никеля, пассивированные выдержкой внутри бьюксов с аргоном, сохраняют термостабильность вплоть до 180 °С.

5. Впервые получены выражения для оценки давления внутри пор, как по критическому размеру пор, так и из перемещения внешних стенок материала при воздействии на него изостатического давления газа извне.

Практическая значимость работы

1. Разработан комбинированный способ получения длинномерных композиционных стержней совмещением экзотермической химической реакции синтеза и горячей газовой экструзии, заключающийся в том, что для получения металл-интерметаллидных и металл-керамических стержней с наибольшим содержанием целевой фазы в сердцевине необходимо достичь давления газа в камере ~200 МПа и температуры начала экструзии выше 730 и 650 °С для порошковой смеси Ni-Al и Mg-2В соответственно.

2. В депозитарии ИСМАН зарегистрировано ноу-хау № 1-2024 от 12 марта 2024 г «Способ получения длинномерных композиционных стержней совмещением экзотермической химической реакции синтеза и горячей газовой экструзии».

3. По результатам испытаний стержней, содержащих 66 мас. % MgB₂ установлена критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние сердцевины стержней, которая составила 38 К, что близко к критической температуре для монокристаллов MgB₂ (39 К).

4. Результаты экспериментальных исследований использовались при разработке технического регламента опытных технологических испытаний, согласно которому было проведено горячее деформирование реакционноспособных порошков в стальной оболочке, которые показали эффективность локального нагрева шихты выше 730 °С. Реализация разработанных технологических режимов, включающих локальный нагрев во время всего процесса горячего деформирования, позволила повысить эффективность синтеза и качество интерметаллидов в стальной оболочке.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния параметров горячей газовой экструзии реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al на структуру, фазовый состав и механические свойства полученных материалов.

2. Результаты испытаний на трехточечный изгиб композиционных стержней, полученных горячей газовой экструзией реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al в стальной оболочке.

3. Результаты исследования влияния предварительной механической активации реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al на структуру и фазовый состав стержней, полученных методом горячей газовой экструзии.

4. Закономерности влияния параметров горячей газовой экструзии реакционноспособной порошковой смеси Mg-2В на структуру, фазовый состав и критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние полученных материалов.

5. Результаты исследования температурной стабильности пассивированных нанопорошковых компактов.

6. Способ расчета давления внутри пор изделия с учетом приложения внешнего давления, радиальных размеров изделия и механических свойств беспористого материала.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Галиева Ф.Ф. «Метод получения металл-интерметаллидных и металл-керамических стержней на основе Ni-Al и Mg-2B совмещением экзотермического синтеза и горячей газовой экструзии» соответствует паспорту научной специальности: 2.6.17 – «Материаловедение»:

– формуле паспорта специальности, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы разработки научных основ нового метода получения длинномерных материалов на основе интерметаллидов, керамики и нанопорошков, а также установления закономерностей влияния параметров обработки материалов на структуру, состав и свойства материалов.

– направлениям исследования паспорта специальности, в частности:

✓ пункт 4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, ... эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью ...»;

✓ пункт 8 «Разработка и компьютерная реализация математических моделей физико-химических, ... деформационных превращений при производстве, обработке, ... металлических, неметаллических и композиционных материалов. ...»;

✓ пункт 16 «Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: ... электрические и магнитные поля, повышенные температуры, ...».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»,

19–22 ноября 2019, г. Москва; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16–20 September 2019, Moscow; XVII Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 16–18 октября 2019, г. Черногловка; XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 29 ноября – 4 декабря 2020, Москва; III Международная научно-практическая конференция, 9–12 сентября, г. Стерлитамак; Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 23–27 ноября 2020, г. Москва; Третья международная научно-техническая конференция, посвященная 120-летию со дня рождения член-корреспондента АН СССР Павлова Игоря Михайловича «Павловские чтения», 27–28 мая 2021, г. Москва; VI Минский международный форум по тепло- и массообмену, 16–19 мая 2022, г. Минск; IV Международная научно-практическая конференция, 22–24 сентября 2022, г. Стерлитамак; Sino-Russian Doctoral Forum on self-propagating high-temperature synthesis, 11 November 2023, Harbin, China.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus (в т.ч. Q1), 10 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получен 1 ноу-хау.

Личный вклад автора

Автором был выполнен анализ литературных данных и при его активном участии сформулированы цели и задачи исследования. Эксперименты по горячей газовой экструзии, металлографические исследования, измерения механических свойств и основные результаты работы были получены лично автором. При непосредственном участии автора проводилась подготовка материалов к публикации. Результаты работ были представлены на российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечивается использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при проведении экспериментов, исследовании микроструктуры и физико-механических свойств полученных материалов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Также достоверность полученных результатов подтверждена публикацией основных данных в высокорейтинговых научных журналах, докладами, обсуждениями результатов на конференциях и лабораторных семинарах, актом об использовании результатов работы при разработке технического регламента опытных технологических испытаний и ноу-хау.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы, список использованных источников и 2 приложения. Общий объем работы составляет 133 страницы, включая 56 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 120 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Обзор интерметаллидов системы Ni-Al и основных методов получения

В системе Ni-Al подтверждена возможность образования пяти стабильных фаз: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl (β - фаза), Ni₅Al₃ и Ni₃Al (γ'-фаза). Фаза NiAl₃ имеет постоянный состав, а остальные фазы имеют достаточно широкие области гомогенности. Образование фазы NiAl₃ проходит по перитектической реакции при температуре 854 °С в областях, богатых алюминием. На рисунке 1.1 представлена диаграмма состояния двойной системы Ni-Al [1–3].

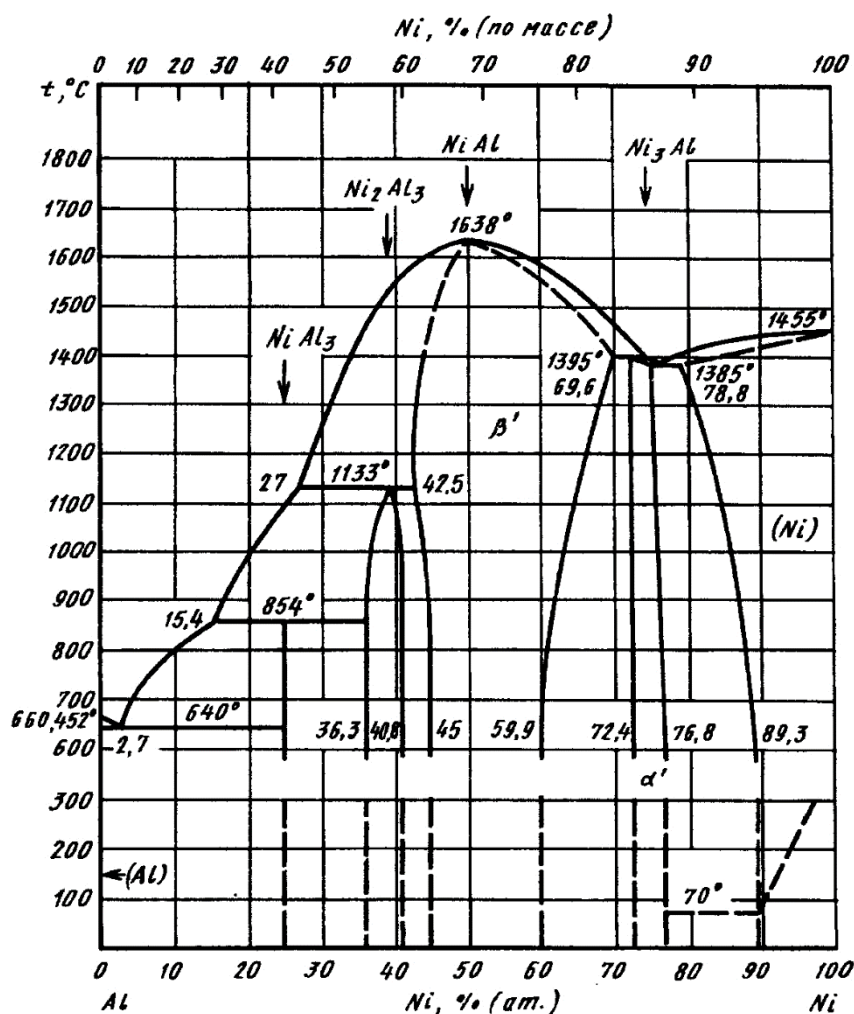


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния двойной системы Ni-Al [1]

Ni_2Al_3 образуется при температуре 1133 °С и имеет относительно узкую область гомогенности: от 36 до 41 ат. % Ni. Фаза Ni_2Al_3 обладает наивысшей микротвердостью в данной системе. Основные свойства интерметаллидов системы представлены в таблице 1.1 [1, 2, 4].

Таблица 1.1 – Основные свойства интерметаллидов системы Ni-Al [4]

	NiAl_3	Ni_2Al_3	NiAl	Ni_5Al_3	Ni_3Al
Содержание никеля в стехиометрическом соединении, ат. %	25	40	50	63	75
Область гомогенности, ат. %	–	36–41	45–60	63–68	72–77
Тип решетки	Ромбическая	Тетрагональная	ОЦК	Ромбическая	ГЦК
Символ Пирсона	<i>oP16</i>	<i>hP5</i>	<i>cP2</i>	<i>oC16</i>	<i>C4</i>
Прототип кристаллической решетки	NiAl_3	Ni_2Al_3	CsCl	Pt_5Ga_3	AuCu_3
Плотность, г/см ³	3,96	4,77	5,87	6,72	7,29
Температура плавления, °С	854	1133	1638	700	1385
Энтальпия реакции, кДж/моль	-159	-285	-142	–	-157,3
Микротвердость, кГс/мм ²	620–790	840–1140	570–630	800–900	470–570

Фаза NiAl обладает широкой областью гомогенности, которая расширяется при температурах выше 800 °С, и наивысшей температурой плавления в системе (1638 °С). Благодаря этому NiAl привлекает внимание ученых в качестве альтернативы высокотемпературным «суперсплавам» на основе никеля. Интерметаллиды Ni_5Al_3 и Ni_3Al характеризуются узкой

областью гомогенности. При этом область гомогенности Ni_3Al расширяется при повышенных температурах, как и в случае NiAl [5].

В системе существуют два эвтектических превращения. Со стороны алюминия температура эвтектического превращения равна $640\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация точки приходится на 2,7 ат. % содержания никеля. Со стороны никеля температура эвтектического превращения равна $1385\text{ }^\circ\text{C}$ и приходится на фазу Ni_3Al , при этом образуется эта фаза по перитектическому превращению при температуре $1395\text{ }^\circ\text{C}$.

В системе Ni-Al наибольший интерес представляют интерметаллиды NiAl и Ni_3Al благодаря высоким температурам плавления. Фаза NiAl обладает рядом таких преимуществ, как относительно низкая плотность ($5,87\text{ г/см}^3$), высокая температура плавления, высокая стойкость к окислению и более высокая теплопроводность по сравнению с другими «суперсплавами» [6]. Благодаря этому вплоть до 90-х годов XX века сплавы на основе этой фазы разрабатывались в качестве высокотемпературного конструкционного материала. Основной задачей исследований было устранение низкотемпературной хрупкости интерметаллида и повышение жаропрочности, так как при температурах выше $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ NiAl обладает относительно низкой прочностью. Для решения проблем применялось легирование Fe, Co, Ni, легирование тугоплавкими металлами Cr, Mo, W и создание в легированных сплавах гетерофазной структуры, содержащей NiAl и Ni_3Al ($\beta\text{--}\gamma'$). Однако устранить недостатки интерметаллида в сплавах на основе NiAl с одновременным сохранением его основных преимуществ не вышло, поэтому интерес как к конструкционному материалу снизился [7–9].

Одновременно с этим исследовались сплавы на основе Ni_3Al . Фаза Ni_3Al обладает большей плотностью ($7,29\text{ г/см}^3$), по сравнению с NiAl , и меньшей температурой плавления ($1395\text{ }^\circ\text{C}$). Хрупко разрушается при комнатной температуре. Имеет сверхструктуру типа Cu_3Au с дальним порядком, который сохраняется почти до температуры его плавления. Благодаря этому в нелегированной фазе наблюдается аномальный рост

прочности с повышением температуры вплоть до 900 °С, а в легированной – до более высокой температуры [6, 10]. В настоящее время сплавы на основе Ni₃Al и никелевые суперсплавы с упрочняющей γ'-фазой занимают ведущее место в применении в авиакосмической промышленности, также известны применения в химической промышленности и энергетике. Для устранения низкотемпературной хрупкости применяется легирование такими элементами, как В, Cr, V, Ti, Fe и др. Разработаны литейные жаростойкие сплавы на основе Ni₃Al (сплавы типа ВКНА: ВКНА-1В, -2М, -4, -4У и т.п.), которые могут сохранять работоспособность вплоть до 1800 °С. Отмечается, что стойкость к окислению у Ni₃Al и сплавов на его основе может сохраняться также до 1200 °С [5, 9, 11–15].

В настоящее время продолжают исследования по повышению низкотемпературной пластичности интерметаллидов NiAl и Ni₃Al по представленным выше методам. К классическим методам добавляются легирование углеродными нанотрубками [16, 17], создание высокоэнтропийных сплавов на основе NiAl [18], измельчение зерен при экструзии [19, 20] или механической активацией, вплоть до наноразмерных [21]. Также исследуется влияние многофазной структуры материала и бимодальной зеренной структуры на механические свойства [5, 15, 22]. Во всех случаях авторами отмечается повышение прочности материала, низкотемпературной пластичности и времени до разрушения при температурах более 1000 °С.

Также исследуется повышение низкотемпературной пластичности жаропрочных материалов на основе фаз NiAl и Ni₃Al, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и деформацией, чаще методами экструзии. Такие методы носят название реакционной экструзии или СВС-экструзии. СВС представляет собой экзотермическую химическую реакцию (реакция типа горения), в которой тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. В качестве исходных материалов используются элементные

порошки, которые перед инициированием реакции смешиваются. Порошки поджигаются нагревом до температуры около 660 °С (температура плавления легкоплавкой компоненты системы – алюминия). Нагрев может быть как локальный, так и во всем объеме порошка. При локальном нагреве по порошковой смеси распространяется самоподдерживающийся фронт экзотермической химической реакции (режим распространения волны горения). При равномерном нагреве всей порошковой смеси реакция происходит одновременно во всем объеме образца при достижении температуры начала экзотермической реакции (реализуется режим теплового взрыва). В любом из описанных режимов температура горения смеси составляет 1638 °С [23–25].

Основным преимуществом методов совмещения СВС и экструзии является возможность обрабатывания интерметаллидов в горячем и пластичном состоянии. Измельчение зерен в сплавах на основе Ni_3Al и легированных Al_2O_3 и бором приводит к повышению прочности более чем на 10% и деформации на сжатие в 2 раза. При экструзии также возможно образование бимодальной зеренной структуры микронного и субмикронного размеров, что существенно повышает предел прочности материала и деформацию до разрушения при растяжении [19, 20, 22, 26].

1.2. Обзор фаз системы Mg-B и основных методов получения сверхпроводящей фазы

На данный момент подтверждено существование четырех стабильных фаз в системе Mg-B: MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 и MgB_{20} . Диаграмма состояния системы построена только на основе термодинамических расчетов. Сложность построения экспериментальной диаграммы состояния состоит в том, что температура кипения магния (1090 °С) ниже температуры плавления бора (2075 °С). На рисунке 1.2 представлена диаграмма состояния системы Mg-B построенная по термодинамическим расчетам. Согласно диаграмме,

все фазы в данной системе имеют постоянный состав с твердыми растворами на их основе в промежуточных областях [27, 28].

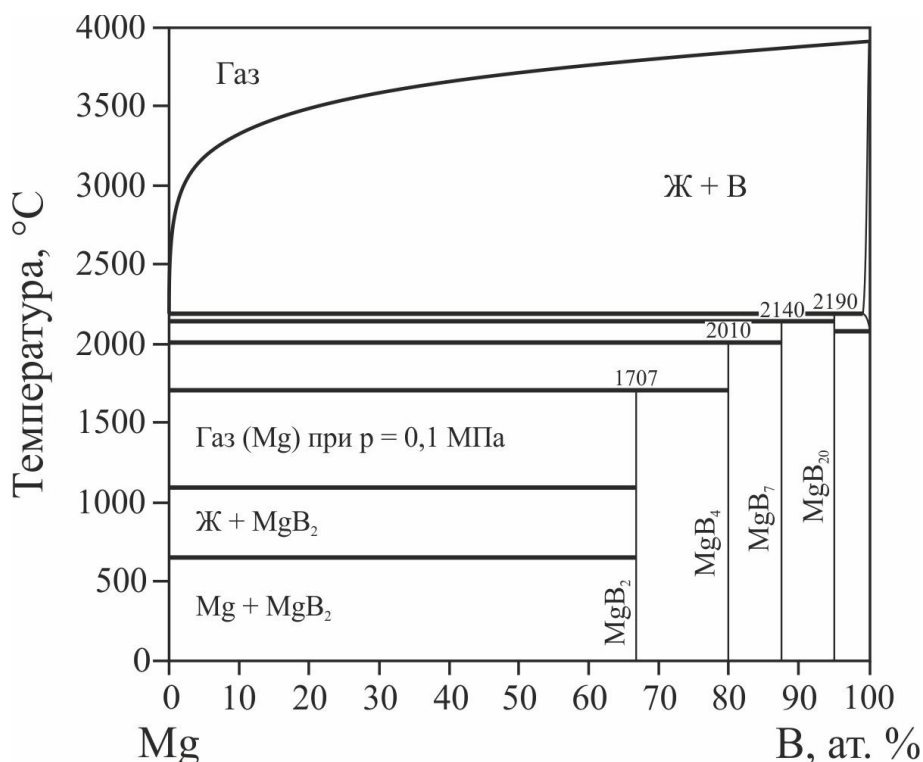


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния двойной системы Mg-B [28]

Температуры, указанные на диаграмме состояния (рисунок 1.2), соответствуют температуре разложения фаз. Согласно диаграмме, соединение MgB_2 разлагается при температуре 1707 °C по перетектоидной реакции. Однако более поздние исследования показывают, что окисление MgB_2 без его разложения начинается при 850 °C, а при температуре 1050 °C – окисление фазы с разложением. Разложение образца из MgB_2 идет в 4 стадии. На первой стадии (900 °C) наблюдается окисление MgB_2 . На второй стадии (1070 °C) MgB_2 превращается в MgB_4 , на третьей стадии (1200 °C) MgB_4 превращается в MgB_7 , а на четвертой стадии (1300 °C) происходит разложение MgB_7 с образованием MgO [29, 30]. Поэтому представленная на рисунке 1.2 диаграмма состояния системы Mg-B носит схематичный характер. Также авторы [30] отмечают, что в их работе из-за особенностей

термогравиметрических исследований и быстрого охлаждения образцов может быть неосуществима кристаллизация MgB_{20} .

Интерес к системе Mg-B возрос после обнаружения в MgB_2 явления сверхпроводимости при температуре 39 К [31]. Поэтому эта фаза представляет наибольший интерес для исследований. Диборид магния – это кристалл черного цвета, получается спеканием чистых порошков магния и бора (реакционное спекание) или вследствие их экзотермической реакции.

Температура начала реакции в смеси выше температуры плавления магния (650 °С) и лежит в диапазоне ~ 650 – 700 °С. Некоторые свойства фаз системы Mg-B представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные свойства фаз системы Mg-B

	MgB_2 [32]	MgB_4 [33]	MgB_7 [34]	MgB_{20} [35]
Содержание бора в стехиометрическом соединении, ат. %	67	80	88	95
Тип решетки	Гексагональная	Ромбическая	Ромбическая	ГПУ
Символ Пирсона	<i>hP3</i>	<i>oP20</i>	<i>oI64</i>	<i>R3m</i>
Прототип кристаллической решетки	AlB_2	MgB_4	MgB_7	ScB_{28}
Плотность, г/см ³	2,63	2,51	2,61	2,42
Температура разложения, °С [29]	1050	< 1200	< 1700	<
Энтальпия образования, кДж/моль [28]	-112			

Энтальпия реакции образования MgB_2 довольно низкая (см. таблицу 1.2), из-за чего затруднено инициирование СВС в режиме волны горения. Поэтому MgB_2 при помощи СВС получают в режиме теплового взрыва. Совместно с синтезом в режиме теплового взрыва применяется высокоэнергетическая механическая обработка исходной порошковой смеси

(механическая активация). Происходит данный процесс в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. В барабанах используются мелящие шарики, обычно из шарикоподшипниковой стали. Частота вращения барабанов достигает ~ 2500 об/мин. В результате механической активации образуются композитные частицы из компонентов смеси, за счет чего увеличивается площадь контакта реагентов, снижается температура начала химической реакции и удаляется оксидная пленка с поверхности магния [36].

Преимуществами сверхпроводника MgB_2 являются высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние (~ 39 К) при атмосферном давлении и менее выраженная анизотропия сверхпроводящих свойств по сравнению со сверхпроводниками на основе висмутовой или иттриевой керамики.

Существует несколько способов производства сверхпроводящих проводов на основе MgB_2 . Один из способов – это закладывание в деформируемую трубу синтезированного порошка MgB_2 (метод «порошок в трубе»). При этом порошок может быть синтезирован как спеканием, так и при помощи механической активации смеси в течение длительного времени [37, 38]. Другой разновидностью метода «порошок в трубе» является закладывание в трубу исходных порошков магния и бора в соотношении $\sim 1:2$. Сверхпроводящее соединение получается в стадии термообработки, после деформации заготовки до необходимого диаметра. В этой разновидности метода «порошок в трубе» часто возникает необходимость ограждения порошковой смеси $Mg-2B$ от трубы, т.к. магний может реагировать с трубой в пограничных областях. Эта проблема может быть решена использованием барьеров из различных материалов, в том числе и порошка из сверхпроводящей фазы [39, 40]. При этом авторы [40] отмечают повышение токонесущей способности материала в более чем 3 раза. Синтезированный порошок MgB_2 использовался как добавка также и к исходным порошкам магния и бора. Показано, что добавление порошка

MgB_2 повышает плотность конечного материала и снижает количество пор Киркендала, образующихся за счет диффузии одного элемента в другой [41].

Существует также метод внутренней диффузии магния. Согласно этому методу, в центр металлической трубки (оболочки) помещается стержень из магния, вокруг которого засыпается порошок бора. Вся сборка герметизируется и деформируется до необходимого диаметра, после чего проходит термообработку, в результате которой получается сверхпроводящий слой MgB_2 . Во время термообработки магний диффундирует в слой бора, поэтому на месте стержня из магния остается полость. Многие авторы исследований по получению сверхпроводника MgB_2 методом внутренней диффузии отмечают более высокое значение плотности критического тока по сравнению со сверхпроводниками, полученными методом «порошок в трубе» [42–44].

1.3. Методы получения материалов, совмещающих синтез и обработку давлением

Наиболее распространенным способом получения материалов на основе интерметаллидов системы Ni-Al и сверхпроводника MgB_2 является синтез из элементных порошков. Больше всего привлекает внимание реакция синтеза в режиме горения или СВС. Преимуществом данного метода является его экономичность и относительная простота управления реакцией. Как было указано выше, СВС может протекать в двух режимах – в режиме теплового взрыва и в режиме волны горения. В режиме волны горения по смеси проходит самоподдерживающийся фронт экзотермической химической реакции – волна горения, а в режиме теплового взрыва весь объем смеси вспыхивает при равномерном нагреве образца до температуры воспламенения.

СВС характеризуется быстрой скоростью распространения фронта горения (1 – 500 мм/с) и тепловыделением в процессе реакции, вследствие

чего температура в процессе реакции может возрасти до нескольких тысяч градусов. Максимальная температура, до которой разогреваются продукты синтеза при СВС, называется адиабатическая температура горения. Адиабатическая температура горения системы Ni-Al составляет 1638 °С, а системы Mg-B – 1340 °С. Температура горения некоторых смесей может быть достаточна для испарения примесей с достаточно низкой температурой кипения, что обеспечивает получение более чистых продуктов. Температура, при которой начинается процесс СВС, называется температура воспламенения, и в твердофазных системах она считается приблизительно равной температуре плавления легкоплавкой компоненты смеси, к примеру, в системе Ni-Al температура воспламенения равна примерно 660 °С, а в системе Mg-B – 650-700 °С. Следует отметить, что к СВС относятся и все постпроцессы догорания, проходящие за волной горения, в которых происходят основные процессы структуро- и фазообразования [23, 25].

Для получения изделий заданного размера и формы совместно с методом СВС применяются различные методы обработки давлением. Наиболее простой вид обработки давлением – это изготовление из порошковой смеси таблеток или компактов одноосным прессованием в специальных пресс-формах до инициирования реакции. Выше была показана возможность применения прокатки совместно с СВС для получения сверхпроводящих проволок и соленоидов. Метод закладывания порошковой смеси в трубу, их деформация и дальнейшее реакционное спекание смеси в конечном размере носит название метод «порошок в трубе» [39]. Также исследуются возможности получения плоских изделий прокаткой. Вначале исходная порошковая смесь проходит деформацию в несколько стадий до получения необходимого размера. Далее полученные заготовки поджигаются либо точечным инициированием, либо подогревом всего их объема. Основной целью этих исследований является получение максимальной плотности [45, 46]. К примеру, авторами [46] отмечается достижение пористости менее 1%.

Представленные выше методы больше направлены на обработку давлением исходных порошковых смесей и синтез материалов уже после получения необходимого размера и формы. Однако существуют методы, в которых СВС проходит в процессе обработки исходных материалов давлением. Одним из таких методов является СВС-экструзия. Сущность метода состоит в инициировании СВС в порошковой смеси и, после прохождения волны горения, выдавливании его в еще горячем состоянии через формующую матрицу при помощи пуансона. Ограничением метода является время, в течение которого раскаленная масса продуктов реакции обладает способностью к сдвиговому пластическому деформированию. После прохождения волны горения необходимо дать раскаленным продуктам время для завершения процессов догорания и фазообразования. При этом важно не переохладить материал, иначе при достижении определенных температур деформация без разрушения может быть неосуществима. Методом СВС-экструзии успешно получают стержни из МАХ-фаз [47, 48] и материалов на основе керамики [47, 49] и интерметаллидов [47]. Кроме этого, реакция СВС может проходить в режиме теплового взрыва. В работе [13] инициирование порошковой смеси проводилось прогревом всего объема образца при помощи индукционного нагрева. Вне зависимости от режимов горения авторами отмечается повышение механических свойств полученных материалов (микротвердость и прочность) по сравнению с аналогичными материалами, полученными традиционной порошковой металлургией и классическим СВС [13, 47].

Также разработан метод свободного СВС-сжатия. Воздействие давлением на порошковую смесь, как и при СВС-экструзии, происходит после прохождения фронта волны горения. Особенность заключается в сдвиговом деформировании продуктов реакции на подложке в еще горячем состоянии без ограничения по краям. Преимуществом свободного СВС-сжатия является возможность формования материалов без использования специальных пресс-форм [50, 51]. Также преимуществом СВС-экструзии и

свободного СВС-сжатия является возможность использования малых давлений (10-100 МПа) по сравнению с традиционными методами формования и обработки давлением [47].

В методе электротеплового взрыва (ЭТВ) реакция порошковой смеси, находящейся в специальной пресс-форме, проходит в процессе воздействия на смесь давления пуансоном. Давление пуансоном на порошковую смесь, находящуюся в закрытой пресс-форме, обеспечивает квазиизостатическое прессование. Реакция синтеза в порошковой смеси инициируется пропусканием электрического тока через реакционноспособную порошковую смесь или через электропроводный порошок, внутри которого находится порошковая смесь. Изначально метод ЭТВ был разработан для исследования макрокинетических закономерностей быстропротекающего высокотемпературного взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах. Задачами исследования были управление скоростью, температурой реакции и повышение полноты превращения [52–54]. Дальнейшие исследования показали перспективность метода для получения практически беспористой (пористость 1-3%) высокотемпературной керамики [55–59]. Отмечается, что при прессовании в процессе реакции уменьшается влияние примесных газов, повышается плотность материала и образуется мелкозернистая структура (зерна субмикронного размера) [57, 58, 60].

Большую популярность в мире получил метод искрового плазменного спекания (ИПС). Сущность метода состоит в консолидации порошков и порошковых смесей под давлением пуансонов при одновременном пропускании импульсов электрического тока через них. Благодаря этому спекание образцов происходит намного быстрее и при более низких температурах по сравнению с печными способами спекания. Методом ИПС успешно получают материалы различных сложных форм из керамики и металлокерамики [61], интерметаллидов [62], различных сплавов в том числе и высокоэнтропийных сплавов [63–65] и биомиметиков, что очень важно для медицины [66]. Также ИПС был совмещен с реакцией синтеза порошковых

смесей [61, 64]. Материалы, полученные ИПС, характеризуются высокой относительной плотностью (91-99 %) и высокими механическими свойствами (микротвердость, модуль Юнга и прочность). Основными преимуществами метода является небольшая продолжительность спекания, более низкие температуры и возможность изготовления изделий сложной формы. Среди недостатков же стоит выделить трудности получения длинномерных заготовок и изделий.

1.4. Общие сведения о методе горячей газовой экструзии

Горячая газовая экструзия (ГГЭ) – это метод обработки металлов давлением, отличающийся от других методов тем, что обрабатываемый материал подвергается пластической деформации выдавливанием в условиях высокого изостатического давления инертного газа при достаточно высокой температуре локального нагрева в области деформации. На рисунке 1.3 представлена схема газоэкструзионной установки [67, 68].

Процесс ГГЭ осуществляется внутри камеры высокого давления 1. В процессе подготовки газоэкструзионной установки и работы контролируются давления масел, герметизирующих внутренние полости камеры высокого давления и газового компрессора (жидкостные манометры 7 и 8), давление газа, идущего в компрессор (манометр 6), и давление газа в камере высокого давления (манометр 5). Скорость нагрева и температура заготовки контролируются трансформатором совместно с термопарой, установленной в области нагрева.

Применение ГГЭ позволяет исключать некоторые промежуточные операции, присутствующие в прокатке или волочении, благодаря чему предотвращается поверхностное обезуглероживание. Использование инертного газа аргона обеспечивает безокислительный нагрев заготовки. Скоростная неустойчивость процесса экструзии, присущая классическим методам экструзии материалов, была устранена использованием локального

нагрева в области пластической деформации. Благодаря этому материалы в процессе ГГЭ получают в виде стержней круглого или профильного сечения с гладкими поверхностями. Методом ГГЭ возможно достижение больших степеней деформации (более 90%) даже в особо хрупких и труднодеформируемых материалах, за счет использования широкого температурного интервала локального нагрева заготовки (до 1300 °С) совместно с высоким изостатическим давлением газа (до 750 МПа) [69, 70].

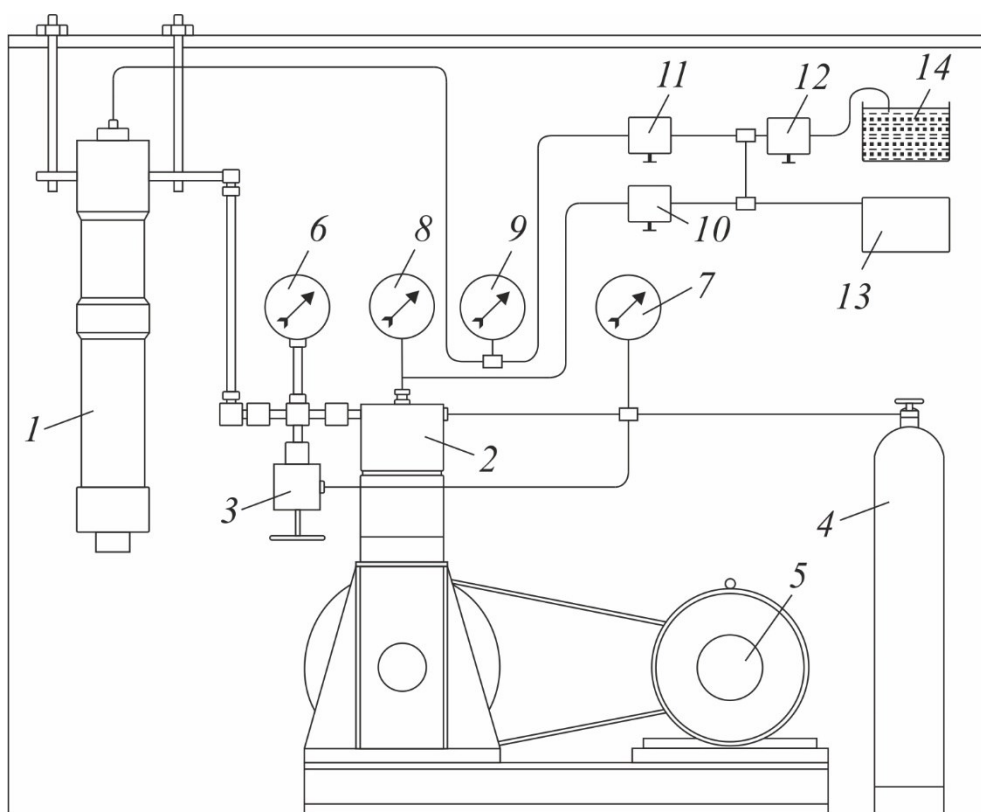


Рисунок 1.3 – Схема газэкструзионной установки, где 1 – камера высокого давления, 2 – газовый компрессор, 3 – вентиль высокого давления, 4 – газовый баллон с инертным газом (Ar), 5 – газовый манометр высокого давления, 6 – газовый манометр низкого давления, 7 и 8 – жидкостные манометры, 9, 10 и 11 – масляные вентили, 12 – масляный насос, 13 – масляный бак и 14 – защитный шкаф [68].

Исследование пластической деформации методом ГГЭ инструментальных сталей показало, что это позволяет улучшить структуру

материала, повысить прочностные характеристики на 50% и стойкость инструментов в ~ 3 раза. В [69] отмечается, что на прочность и стойкость режущего инструмента сильно влияет карбидная неоднородность. Гомогенизирующий отжиг и пластическая деформация с большими степенями деформации могут устранить карбидную неоднородность. Авторы отмечают, что на карбидную неоднородность больше всего влияют методы пластической деформации, обеспечивающие всестороннее сжатие. Поэтому применение ГГЭ обеспечивает равномерное распределение карбидов и уменьшение размера зерен инструмента, вследствие чего улучшаются его механические свойства.

Исследование влияния ГГЭ на титановые сплавы VT16 и VT14 показало, что при этом повышается как прочность материалов, так и их пластичность. Дальнейшая термическая обработка старением еще больше повышает прочность материалов, полученных ГГЭ [69].

В работе [68] показана возможность консолидации заранее спрессованных и спеченных нанопорошковых заготовок из никеля и железа со средним размером частиц 72 и 60 нм соответственно. После консолидации методом ГГЭ относительная плотность образцов из никеля повысилась с 93,5 % до 98,5 %, а образцов из железа – с 86 % до 87 %.

Исследование консолидации алюминиевого порошка, упрочненного многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) и МУНТ с покрытием из наночастиц карбида вольфрама, также показало повышение механических свойств материалов. Временное сопротивление разрыву МУНТ композитов составило 470 МПа, композитов МУНТ с покрытием из карбида вольфрама – 600 МПа. Сравнение эффективности упрочнения композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, полученных ГГЭ, с такими же композитами, изготовленными различными другими методами показало наивысшую эффективность упрочнения композиционного материала при помощи ГГЭ [71].

Были проведены исследования по консолидации порошков быстрорежущей стали М62. Плотность полученных образцов достигала теоретической плотности стали. Исследованиями микроструктуры было показано равномерное распределение карбидов (размер зерен карбидов достигал 200-800 нм), как и в случае деформации цельной заготовки быстрорежущей стали [69]. Также было показано повышение микротвердости до 900 HV_{1.0} [72].

В работе [73] представлены исследования по изготовлению абразивного алмазного инструмента методом ГГЭ. Исследование условно состояло из двух частей. В первой части экспериментальных исследований изучались характер течения пластичной матрицы и поведение твердых включений в процессе ГГЭ. В первой части экспериментов заготовки для ГГЭ изготавливались по схемам I и II, представленным на рисунке 1.4.

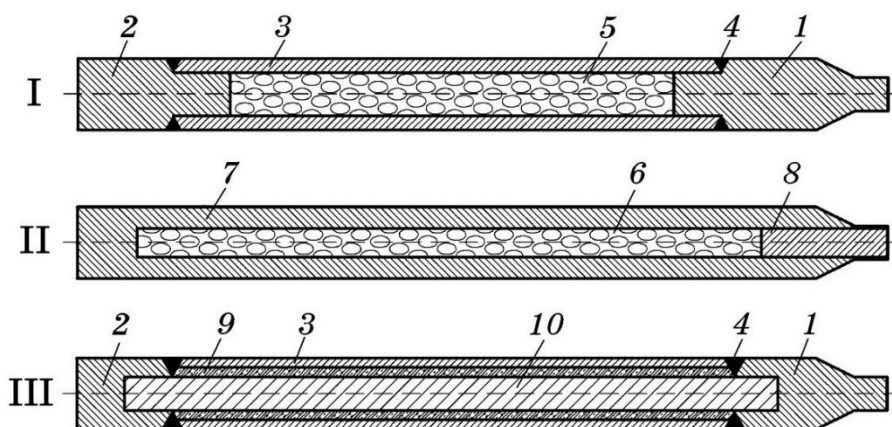


Рисунок 1.4 – Конструкция заготовок, где 1 – входная часть заготовки, 2 – хвостовик, 3 – тонкостенная труба, 4 – сварной шов, 5 – полость с твердым включением в сварной конструкции, 6 – центральное отверстие в сплошном стержне с твердыми включениями, 7 – сплошной стержень, 8 – заглушка, 9 – алмазные включения, 10 – металлический сердечник [73].

Было установлено, что размер твердых включений влияет на скорость экструзии. Если размер включений меньше внутреннего размера формирующей матрицы, наблюдается снижение скорости экструзии в 3-4 раза. Если размер

включений больше размера матрицы, вначале наблюдается существенное снижение скорости экструзии, так как пластичный материал некоторое время выдавливается через зазоры, после чего ГГЭ полностью останавливается [73].

Во второй части экспериментальных исследований, заготовки для которой были выполнены по схеме III на рисунке 1.4, изготавливались полуфабрикаты абразивного алмазного инструмента. Показана однородная концентрация алмазных зерен в металлическом сердечнике и однородная степень внедрения большинства зерен. Несмотря на это, все же имеются как целиком внедрившиеся в металл зерна алмаза, так и отпечатки почти невнедрившихся зерен [73].

Схемы заготовок для ГГЭ I и II на рисунке 1.4 могут быть использованы для экструзии порошковых материалов в оболочке [74, 75].

1.5. Постановка цели и задач

На основании литературного обзора установлено, что формование на различных этапах синтеза в реакционноспособных порошковых материалах является перспективным направлением. Формование методами, совмещающими СВС и обработку давлением (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие и ИПС), позволяет добиться целевых структурных характеристик, за счет чего повышаются механические свойства материала. Также показано, что метод получения материала «порошок в трубе» перспективен для получения композиционных материалов функционального назначения. На данный момент метод «порошок в трубе» реализован в основном при помощи методов прокатки. В процессе прокатки используются несколько стадий деформации с промежуточными стадиями термообработки и конечной стадией термообработки для получения необходимого материала. Все это приводит к ухудшению свойств материала оболочки и к снижению производительности. Из обзора литературы следует, что метод ГГЭ не обладает этими недостатками. Кроме того, была показана возможность

экструдирования различных порошковых материалов и твердых дисперсных частиц в пластичной матрице. Таким образом, исследование синтеза в реакционноспособных порошковых смесях в процессе ГГЭ является перспективным направлением.

Целью работы является развитие научных основ метода получения длинномерных металл-интерметаллидных стержней системы (Ni-Al) и металл-керамических стержней системы (Mg-B) в стальной оболочке совмещением экзотермического синтеза и горячей газовой экструзии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить зависимости структуры, фазового состава и механических свойств длинномерных композиционных стержней на основе интерметаллидов порошковой системы (Ni-Al) от параметров горячей газовой экструзии (температура начала экструзии, давление газа и скорость экструзии).

2. Исследовать формирование фазового состава и структуры сердцевины длинномерных композиционных стержней в процессе горячей газовой экструзии методом закалки продуктов реакции, на примере системы (Ni-Al).

3. Определить влияние предварительной механической активации порошковой смеси на фазовый состав композиционных стержней, полученных горячей газовой экструзией.

4. Исследовать возможность получения длинномерных композиционных стержней на основе сверхпроводящей фазы MgB_2 методом горячей газовой экструзии исходной порошковой смеси.

5. Установить зависимости структуры, фазового состава и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние сердцевины длинномерных композиционных стержней на основе MgB_2 от параметров горячей газовой экструзии.

6. Определить закономерности взаимодействия пирофорных и пассивированных новым способом нанопорошковых компактов тугоплавкой

компоненты системы (Ni-Al) с воздухом и определить области тепловой стабильности пассивированных компактов для дальнейшего использования в горячей газовой экструзии.

7. Разработать основы методики оценки давления газов внутри пор стержней, полученных горячей газовой экструзией порошков.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Подготовка порошковых материалов

Для проведения экспериментов по ГГЭ были использованы таблетки из реакционноспособных порошковых смесей Ni-Al и Mg-2В. Для проведения исследований по пассивации нанопорошков были использованы нанопорошки никеля и железа, полученные химико-металлургическим методом. Порошковая смесь Ni-Al была получена смешиванием порошков никеля марки ПНК УТ-3 (ГОСТ 9722-97) и алюминия марки АСД-1 (ТУ 1791-99-019-98) в соотношении 1:1. Для изготовления порошковой смеси Mg-2В были взяты порошки магния марки МПФ-3 и бора марки Б99 А (ТУ 6-02-585-75) в соотношении 1:2. Состав и характеристики порошков представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные характеристики порошков

Марка	Химический состав, мас. %	Насыпная плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм
ПНК УТ-3	Ni – 99,9; С – 0,09; Fe – 0,0015; Co – 0,001; Si – 0,001	2,2	10
АСД-1	Al – 99,2; Fe – 0,11; Si – 0,11	0,3	20
МПФ-3	Mg – 99,5; Fe – 0,1; Si – 0,1; Cl – 0,01	0,43	150
Б99 А	B – 99,5; Cl – 0,05;	2,34	8

Для получения однородной смеси порошки перемешивались в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 3 часов при частоте 30 об/мин.

Нанопорошки никеля и железа после изготовления хранили в герметичном бьюксе в среде аргона чистотой 99.987 % (об.) при температуре - 20 °С. Средний размер частиц для нанопорошков никеля и железа составлял 67 и 85 нм, соответственно. Насыпная плотность – 0,66 и 1,03 г/см³ соответственно. Вскрытие бьюксов с нанопорошком и последующее

взвешивание порошков, прессования и измерения размеров образцов проводили внутри аргонового бокса, снабженном всеми необходимыми инструментами и шлюзом для извлечения нанопорошков и компактов. Из нанопорошков были изготовлены компакты диаметром 5 мм и высотой 10 мм. Компакты прессовались на ручном гидравлическом прессе КЗФ с максимальным усилием 4 тонны. Относительная плотность образцов из никеля была равна ~20%, из железа – ~40%. Компакты по 3 шт. помещали в бюксы с притертой крышкой. Бюксы извлекались из аргонового бокса в емкости, закрытой крышкой. Концентрация кислорода в боксе контролировалась анализатором АКПИМ-1-02Г, которая показывала концентрацию кислорода в процессе работы с нанопорошками не более 0,1 об.%. Оснащение аргонового бокса показано на рисунке 2.1.

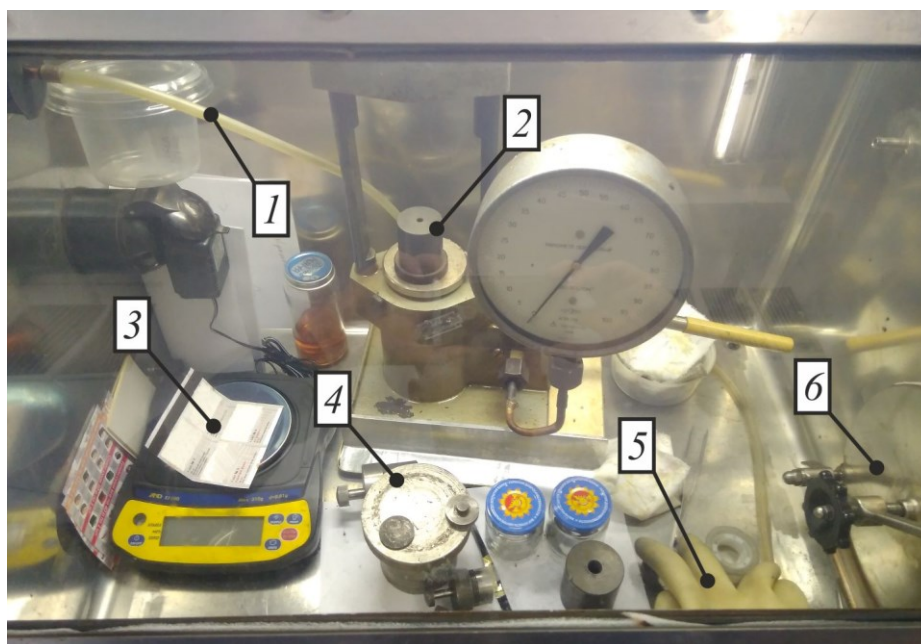


Рисунок 2.1 – Оснащение аргонового бокса для прессования компактов из нанопорошков, где 1 – выход на анализатор кислорода, 2 – пресс, 3 – весы, 4 – пресс-форма, 5 – перчатки, 6 – шлюз

Для проверки пирофорности, после манипуляций в боксе часть нанопорошка насыпали в бюксы с притертой крышкой, который после извлечения из бокса открывали и высыпали на воздухе. При этом порошок

воспламенялся и горел, что свидетельствовало о сохранении пирофорных свойств на протяжении всех операций в боксе. Пассивация нанопорошковых компактов происходила при нахождении боксов с компактами на воздухе в течение 30 мин. для никеля и 20 мин. для железа.

Порошковая смесь Mg-2В перед ГГЭ проходила процедуру сушки в вакуумном термошкафе АКТАН ВТШ-К24-250 при температуре 150 °С в течение 5 часов в вакууме. На рисунке 2.2 представлен термошкаф. После этого смесь помещалась в герметичный контейнер, который до прессования таблеток хранился в эксикаторе с силикагелем.

Термообработку в термошкафе проходили также нанопорошковые компакты для выявления их термостабильности. Термообработка проводилась в воздушной атмосфере по двум режимам: до температур 110 °С с выдержкой в течение 1ч. и до 180 °С с выдержкой в течение 30 мин.



Рисунок 2.2 – Вакуумный термошкаф АКТАН ВТШ-К24-250

Механическая активация порошковой смеси Ni-Al проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центростремительным ускорением 100g. Процедура механической активации включала в себя активацию порошковой смеси в течение 60 или 150 с. в воздушной атмосфере и

дополнительную активацию в течение 30 с. в гексане, для удаления налипших к стенкам и мелящим стальным шарам частиц порошка.

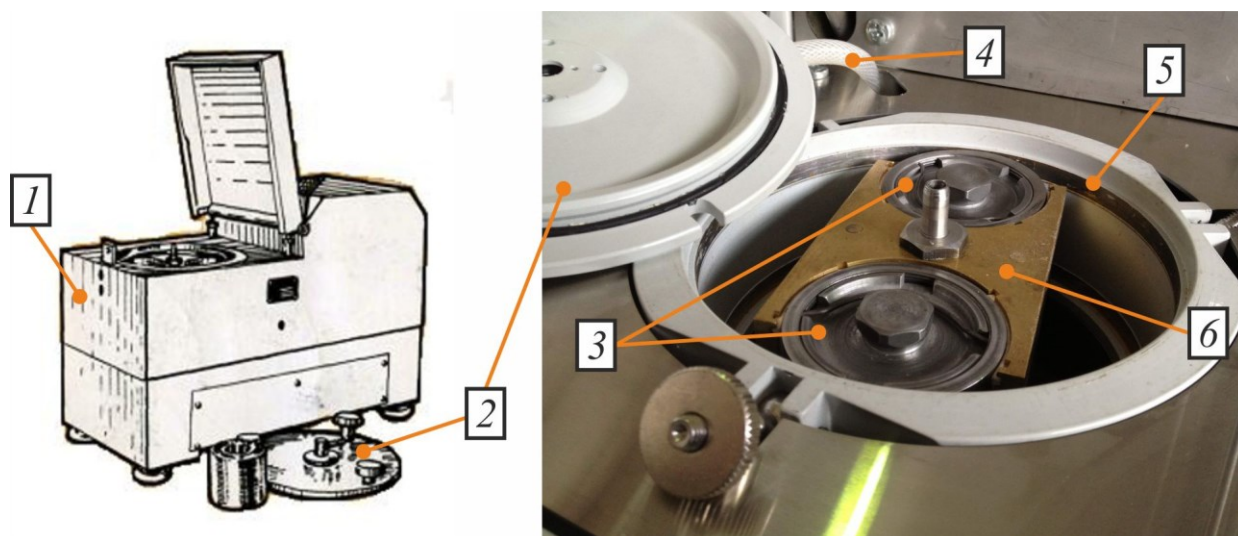


Рисунок 2.3 – Планетарная шаровая мельница АГО-2, где 1 – корпус, 2 – крышка мельницы, 3 – барабан, 4 – трубопровод, 5 – направляющая, 6 – водило.

Прессование таблеток из реакционноспособных порошковых смесей Ni-Al и Mg-2В производили при помощи ручного гидравлического прессы ПГР-10 с максимальным усилием до 9,6 тонн. Прессование осуществлялось при помощи пресс-формы с внутренним сечением 5 мм. Высота таблеток – 5мм. Относительная плотность для таблеток Ni-Al была равна 75%, для Mg-2В – 70%.

2.2. Расчет характеристик синтеза в программе «Thermo»

Адиабатическая температура горения порошковых смесей и наиболее вероятный состав продуктов синтеза при выбранном соотношении исходных порошков были рассчитаны в программном комплексе «Thermo» (версия 4.3) [76]. «Thermo» разработан для осуществления расчетов термодинамического равновесия в сложных многоэлементных гетерофазных системах и

предназначен для использования в задачах анализа возможного состава неорганических продуктов синтеза и адиабатической температуры горения системы. Программный комплекс включает в себя банк данных термодинамической информации, программу расчета коэффициентов термодинамических функций для новых соединений и включения их в банк и программу для расчета характеристик равновесия. Характеристики равновесия рассчитываются путем минимизации термодинамического потенциала системы, учитываются вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, и их концентраций. Минимизация термодинамического потенциала в программе реализована по методу градиентного спуска.

Расчет наиболее вероятных продуктов синтеза при равновесных условиях служит базисом для определения степени отличия условий горения в процессе ГГЭ от равновесных условий горения. Адиабатическая температура горения смеси является основой для выбора оболочки и определения режимов газовой экструзии.

2.3. Разработка методики проведения горячей газовой экструзии реакционноспособных порошковых материалов

Для проведения ГГЭ изготовленные таблетки помещались в специальные ампулы. Схема ампулы представлена на рисунке 2.4. Она представляла из себя стальной стержень 4 марки Ст.35 с просверленным глухим отверстием. Диаметр стержня был равен 12 мм, диаметр и глубина отверстия – 5 и 50 мм соответственно. Соосность стержня и отверстия достигалась проточкой исходной цилиндрической заготовки до 12 мм и сверлением отверстия на учебном токарно-винторезном станке ТВ-7. Скорость вращения патрона была равна 350 об/мин.

Сверление отверстия проводилось с помощью сверла диаметром 5 мм из инструментальной стали с покрытием из нитрида титана при

периодическом охлаждении водой. Входная часть ампулы протачивалась под формующую матрицу для создания герметичности в камере высокого давления установки для ГГЭ. Для предотвращения коррозии поверхность ампулы после проточки сушилась и обрабатывалась техническим спиртом. Отверстие стержня заполнялось таблетками 3 из реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al или Mg-2В. Отверстие закрывалось заглушкой 1, в которой было проделано отверстие под термопару 2.

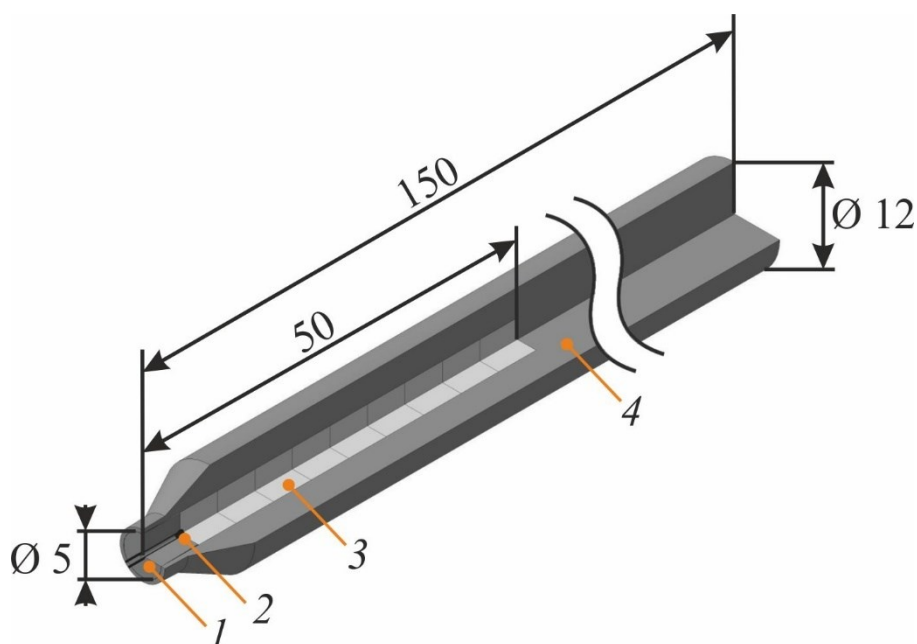


Рисунок 2.4 – Ампула для горячей газовой экструзии, где 1 – заглушка, 2 – термопара, 3 – порошковая смесь и 4 – стальной стержень

На рисунке 2.5 представлена принципиальная схема камеры высокого давления. Полученные ампулы устанавливались в матрицу 4. Внутреннее сечение матрицы – диаметром 6 мм с конусным повышением диаметра в верхней части до 12,5 мм. После установки ампулы монтировалась нагревательная печь 5 из вольфрамовой спирали и теплоизолятора из гранул корунда. Питание к печи поступало через токовводы 8. Полученная сборка помещалась в камеру высокого давления 1.

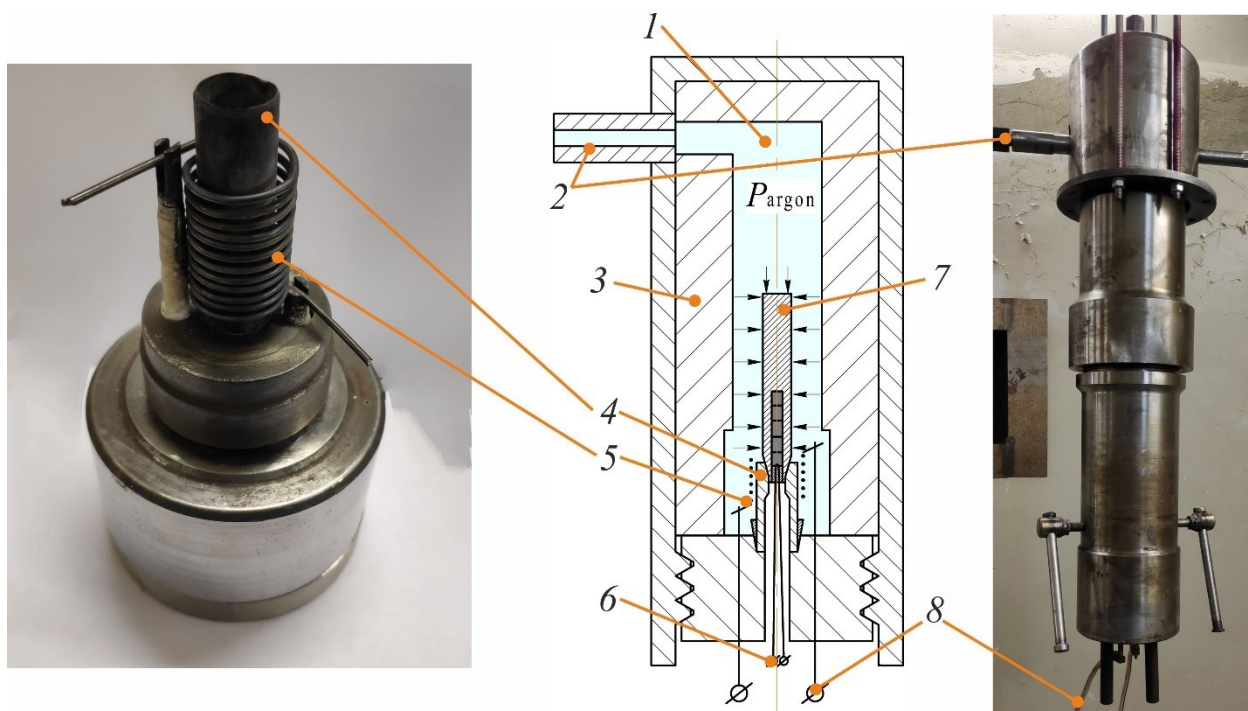


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема камеры высокого давления установки ГЭУ-3, где 1 – камера высокого давления, 2 – входной газопровод (Ar), 3 – уплотнительные стальные диски, 4 – нагревательный элемент, 5 – формующая матрица, 6 – выходы термопары, 7 – исходная заготовка, 8 – токовводы

Далее камера высокого давления и газовый компрессор герметизировались гидравлическим давлением масла, действующим на притертые металлические детали установки 3. После герметизации в камеру высокого давления через газопровод 2 закачивался аргон до определенного давления, после чего включался нагреватель 5. При достижении ампулой 7 температуры, достаточной для начала пластической деформации при установленном давлении в камере, начинался процесс экструзии. Основными параметрами ГГЭ являются изостатическое давление газа в камере высокого давления, температура ампулы в области матрицы на момент начала ГГЭ и скорость экструзии.

2.4. Измерение температуры в процессе экспериментов

В рамках исследований измерение температуры проводилось при помощи термопар. Опрос термопар проводился с помощью аналогово-цифрового преобразователя QMBox. Частота опроса термопар – 250 Гц на один канал. В качестве компенсации холодного спая использовался медный термопреобразователь сопротивления ДТС014-50М.В3.20/0,2 (50 Ом при 0 °С). Компенсация температуры окружающей среды автоматический выполняется в программном обеспечении QMLab. Данное программное обеспечение позволяет записывать данные с термопар и одновременно следить за температурой в прямом эфире. Данные выводятся как в виде значений, так и в виде графика. Обработка полученных термограмм осуществлялась в сторонних программах.

В экспериментах по ГГЭ измерялась температура нагрева ампулы до начала экструзии при помощи термопары К-типа (хромель-алюмель), установленной в заглушку ампулы, как показано на рисунке 2.4. Спай термопары соприкасался с порошковой смесью. Ввиду особенностей установки термопары после начала процесса экструзии она показывала остывание стержня, поэтому максимальная температура нагрева стержня установлена как температура начала ГГЭ.

В экспериментах по саморазогреву нанопорошковых компактов были использованы две прокатанные термопары, установленные на расстоянии 1 и 4 мм от нижнего основания компакта. Также изменение температуры в процессе саморазогрева нанопорошков контролировалось при помощи тепловизора Flir E60, с частотой съемки 60 кадр/с и разрешением 320×240 п.

2.5. Методы анализа полученных образцов

2.5.1. Подготовка металлографических шлифов

Начальным этапом анализа полученных стержней были визуально-измерительный анализ и грубая продольная шлифовка с периодическим охлаждением. После этого с целью проведения микроструктурных исследований проводился отбор образцов для изготовления металлографических шлифов. Образцы подвергались шлифовке на универсальной шлифовальной машине «M-1 Pre-grinding Machine» при помощи шлифовальных бумаг на основе карбида кремния зернистостью от 120 Р до 2500 Р.

Шлифование производилось с постоянным охлаждением водой. Полирование образцов проводилось при помощи алмазных паст с размером зерна 2 и 0.5 мкм и войлока. Во время процедуры полировки проводилось периодическое охлаждение водой.

2.5.2. Фазовые исследования с помощью рентгеновского метода

Фазовый состав сердцевины стержней и нанопорошков определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-29 ($U = 30$ кВ, $I = 30$ мА) с медным анодом и β -фильтр из фольги никеля. Основным узлом дифрактометра является гониометр, на котором установлены детали (щели, монохроматор, держатель образцов), создающие оптимальную геометрию для получения и регистрации дифракционной картины. Гониометр служит для приведения в движение приемной щели детектора излучения и согласованного с этим движением держателя образца, а также для точного отчета углов поворота счетчика и образца.

В ДРОН-3М применяется фокусировка по Бреггу-Брентано. Схема фокусировки показана на рисунке 2.6.

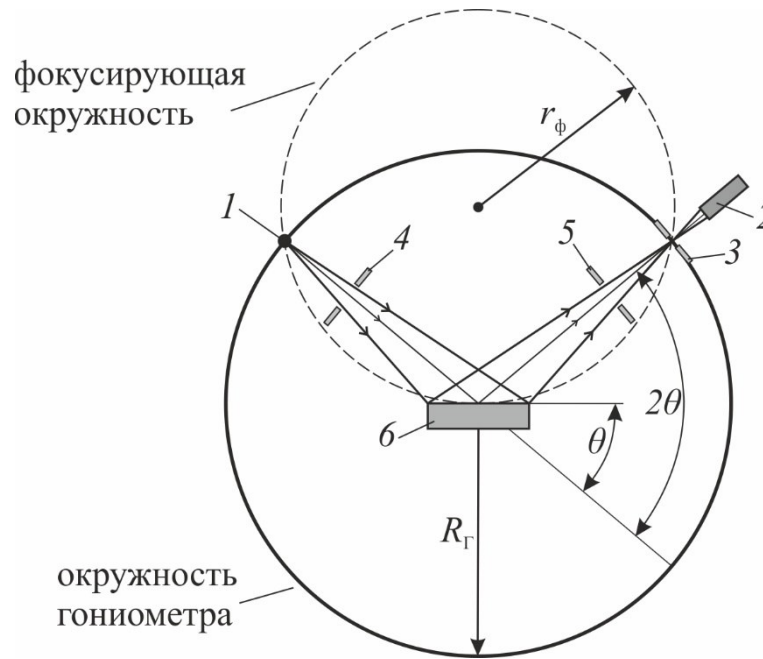


Рисунок 2.6 – Схема фокусировки по Брэггу-Брентано, где 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – счетчик, 3 – приемная щель счетчика, 4 – монохроматор первичного излучения, 5 – монохроматор дифрагированного излучения, 6 – образец, R_Γ – радиус гониометра, r_ϕ – радиус фокусирующей окружности

Такая схема фокусировки допускает вращение образца в собственной плоскости для устранения эффекта крупнозернистости. Плоский образец помещают в держатель таким образом, чтобы его поверхность находилась на оси вращения гониометра. На гониометре источник излучения 1 и приемная щель 3 счетчика 2 располагаются на одной окружности радиусом R_Γ , в центре которой находится плоский образец 6. Условие фокусировки, как видно из рисунка 2.6, будет соблюдаться, если источник излучения 1, приемная щель 3 и плоскость образца 6 находятся на одной окружности. Радиус фокусирующей окружности $r_\phi = R_\Gamma / (2 \sin \theta)$ меняется при изменении угла отражения θ . Для фокусировки достаточно установить плоскость образца при $\theta = 0^\circ$ вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол θ , а счетчик – на 2θ . Таким образом, для сохранения условия фокусировки счетчик 2, при

вращении образца с угловой скоростью ω , должен перемещаться со скоростью 2ω . Съемку образцов проводили в диапазоне углов $2\theta = 20-80^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$. После съемки проводилась компьютерная обработка полученных рентгеновских дифрактограмм.

Качественный РФА выполнялся в программе «Crystallographica Search Match» с использованием базы данных «PDF-2». Программа позволяет сравнивать полученный спектр с карточками из базы данных и оценивать степень соответствия экспериментально полученных пиков с пиками из базы данных.

Количественный РФА выполнялся в программе «JANA 2006» [77] с уточнением по методу Ритвельда. На рисунке 2.7 представлен пример уточнения дифрактограммы по методу Ритвельда.

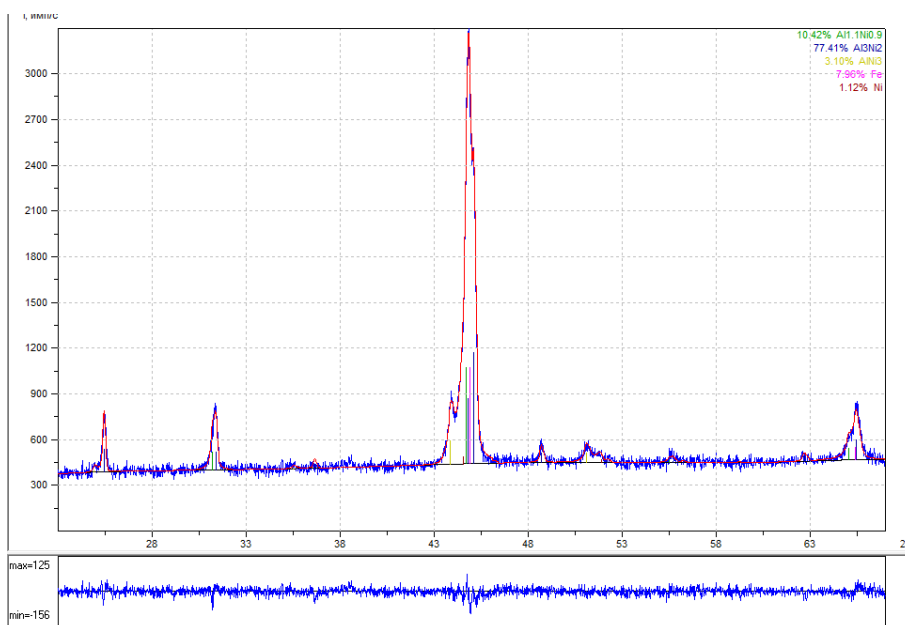


Рисунок 2.7 – Дифрактограмма порошка Ni-Al с уточнением по методу Ритвельда

Сущность метода состоит в том, что рентгеновская дифрактограмма рассматривается как математическая функция зависимости интенсивности пиков дифракции от угла дифракции, которая в свою очередь зависит от параметров кристаллической структуры и параметров прибора. С помощью

метода наименьших квадратов проводится уточнение инструментальных параметров и кристаллических структур, достигая при этом наилучшей подгонки теоретически рассчитанного профиля дифрактограммы к экспериментально полученному профилю и наименьшего значения факторов различия.

В верхней части рисунка представлены две кривых, где красная – это экспериментально полученная рентгеновская дифрактограмма, синяя – теоретически рассчитанная по методу Ритвельда. В нижней части рисунка представлена кривая, показывающая разницу между теоретически рассчитанной по методу Ритвельда и экспериментальной дифрактограммами порошка Ni-Al. Как видно по рисунку 2.7, отклонение теоретической кривой от экспериментальной сильнее всего проявляется на 31, 45 и 65,5°.

2.5.3. Микроструктурные исследования

Исследование микроструктуры стержней проводилось на металлографическом микроскопе «МЕТАМ ЛВ-34» с увеличением от 100 до 1000 и на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Ultra Plus с увеличением от 12 до 1 000 000, который оснащен системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Исследования проводились с поверхности шлифов образцов.

Увеличение в 100-1 000 раз в оптическом микроскопе достигается за счет использования окуляра с линзой на 10-ти кратное увеличение совместно с объективами с увеличением в 10, 20, 40 и 100 раз.

Принцип работы СЭМ сводится к тому, что тонкий электронный пучок (зонд) последовательно от точки к точке перемещается по поверхности исследуемого образца. Электронный пучок генерируется электронной пушкой и фокусируется электромагнитными линзами. Сканирование поверхности объекта достигается за счет сканирующих катушек, отклоняющих пучок электронов в двух взаимно перпендикулярных

направлениях. Высокая разрешающая способность электронных микроскопов объясняется чрезвычайно малой длиной волны де Бройля электронов ($0,024 \text{ \AA}$ против $4000 - 7000 \text{ \AA}$ у видимого спектра электромагнитной волны).

Электронный пучок, взаимодействуя с материалом образца, генерирует вторичные электроны, отраженные электроны и характерное рентгеновское излучение. Контраст во вторичных электронах зависит от морфологии поверхности, а отраженные электроны показывают распределение электронной плотности в образце. Поэтому детектирование вторичных и отраженных электронов дает информацию о морфологии поверхности и составе образца. Для более точного определения элементного состава применяется анализ характерного рентгеновского излучения энергодисперсионным детектором. Детектор СЭМ Carl Zeiss Ultra Plus (энергодисперсионный анализ) позволяет анализировать элементы от Бора до Плутония (разрешение $123,9 \text{ эВ}$ при $5,9 \text{ кэВ}$).

2.5.4. Испытания на трехточечный изгиб

Исследования прочностных свойств стержней проводились испытанием на трехточечный изгиб на универсальной испытательной машине Instron 1195. За основу проведения испытаний был взят межгосударственный стандарт ГОСТ 14019-2003 «Материалы металлические. Метод испытания на изгиб». Фотография испытания на трехточечный изгиб представлена на рисунке 2.8.

Процесс нагружения образца записывался в виде графика зависимости нагрузки (кг) от перемещения оправки (мм). В работе график нагружения образцов представлен в виде зависимости напряжения (МПа) от деформации (%).

Напряжение $\bar{\sigma}$ при трехточечном изгибе было вычислено по формуле:

$$\bar{\sigma} = \frac{FL}{\pi R^3}, \quad (2.1)$$

где F – нагрузка на образцы (Н), L – расстояние между центрами опоры (мм), R – радиус поперечного сечения образца (мм).

Деформация $\bar{\varepsilon}$ была вычислена согласно следующей формуле:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{6sh}{L^2} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где s – это путь, пройденный оправкой в процессе нагружения образца (мм), h – высота образца (мм).

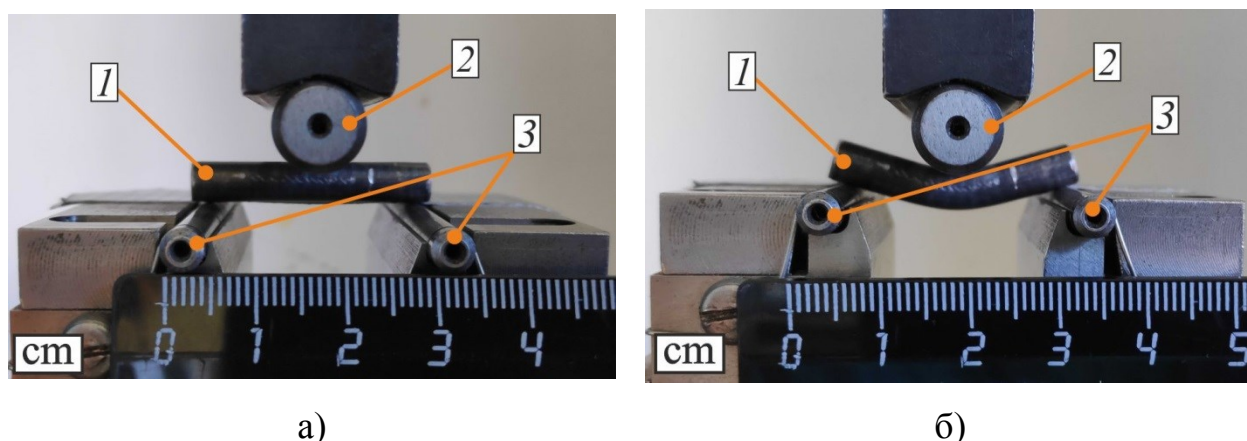


Рисунок 2.8 – Испытание отобранных образцов на трехточечный изгиб:

а) до испытания и б) после, где 1 – образец, 2 – нагружающий
наконечник, 3 – опоры

Стоит отметить, что значения нагрузок и предела пропорциональности, полученные в рамках исследования прочностных свойств стержней, служат для качественной оценки влияния режимов ГГЭ и состава сердцевинки из продуктов реакции порошковой смеси Ni-Al и сравнения данных между собой.

2.5.5. Измерение микротвердости

Исследование микротвердости отдельных зерен и фаз проводили по методу Виккерса согласно национальному стандарту Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 6507-1–2007 на микротвердомере ПМТ-3. Схема измерения микротвердости представлена на рисунке 2.9.

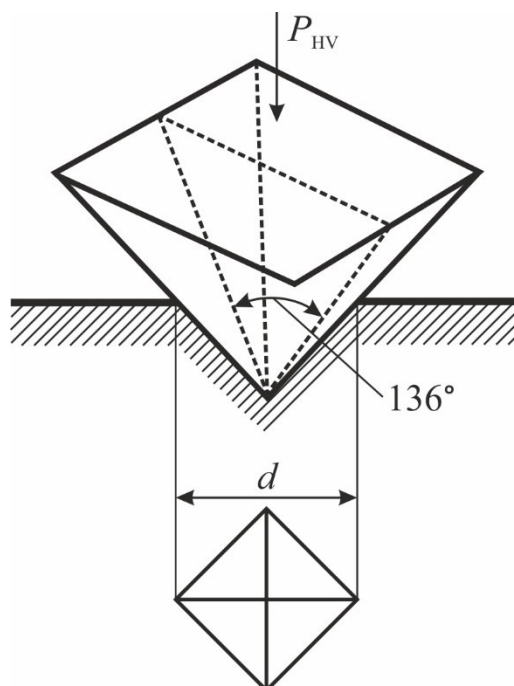


Рисунок 2.9 – Схема измерения диагонали отпечатка индентора

Микротвердость измеряется путем создания нагрузки, под действием которой алмазный индентор вдавливается в поверхность образца, после чего измеряются диагонали полученного отпечатка.

Микротвердость вычисляется при помощи следующей формулы:

$$HV = 1,85318 \cdot \frac{P_{HV}}{d^2}, \quad (2.3)$$

где P_{HV} – нагрузка на индентор (кгс), d – среднее значение диагонали отпечатка (мм). Используемая в исследованиях величина нагрузки на индентор составляла 100 г.

2.5.6. Измерение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние

Температура перехода керамики MgB_2 , полученная в рамках данной работы, в сверхпроводящее состояние была выяснена измерением зависимости ее магнитной восприимчивости от температуры. Для этого образец помещался в одну из внутренних катушек индуктивной системы трех катушек. Принципиальная схема индуктивной системы представлена на рисунке 2.10.

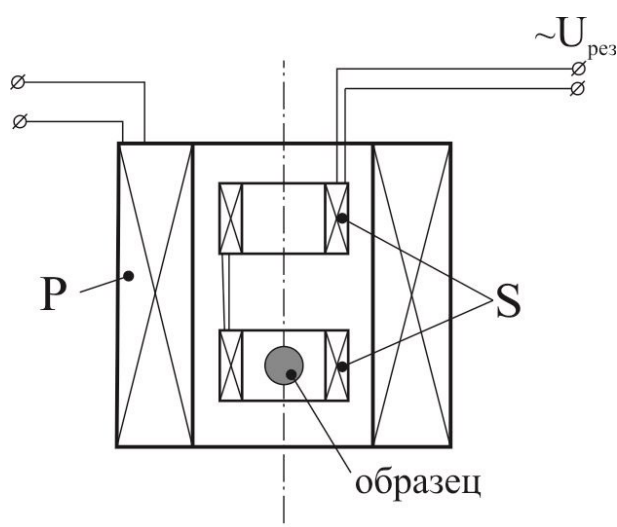


Рисунок 2.10 – Принципиальная схема индуктивной системы трех катушек

С помощью внешней катушки P создавалось слабое переменное магнитное поле. Две внутренние приемные катушки, индуктивно связанные с внешней катушкой, были включены навстречу друг другу. В отсутствие образца они скомпенсированы так, что разность потенциалов между ними близка к нулю. Методика измерений основана на эффекте Мейснера, который заключается в том, что образец при переходе в сверхпроводящее состояние выталкивает магнитное поле из своего объема. Вследствие этого компенсация ЭДС двух одинаковых приемных катушек S нарушается и на них возникает результирующий сигнал. При этом результирующее

напряжение $U_{рез}$ на приемных катушках пропорционально объему сверхпроводящей фазы.

Эта система из трех катушек крепится на трубку, с проводами для подвода и измерения тока, и помещается внутрь герметично закрытой внешней трубки (кожуха). После этого из кожуха откачивается воздух, для того чтобы водяные пары не конденсировались на образце при охлаждении. Далее в него закачивается теплообменный газ (гелий). Все устройство в сборе с образцом помещается в сосуд Дьюара с жидким гелием для охлаждения. По мере охлаждения сборки снимаются показания с катушек.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ- ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ Ni-Al СОВМЕЩЕНИЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

При исследовании возможности совмещения экзотермического синтеза и ГГЭ в качестве модельной была использована двойная металлическая система Ni-Al. Система хорошо исследована и часто используется в качестве модельной. Адиабатическая температура горения смеси составляет 1638 °С, при этом могут образоваться пять интерметаллических соединений: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl (β-фаза), Ni₅Al₃ и Ni₃Al (γ'-фаза) [23–25]. Наивысшей твердостью в данной системе обладает фаза Ni₂Al₃, наиболее высокой температурой плавления – фазы NiAl и Ni₃Al. В данной работе порошки никеля и алюминия были взяты в соотношении 1:1, поэтому наиболее удачными стержнями считаются те, в которых больше всего фазы NiAl. Фазы NiAl₃, Ni₂Al₃, Ni₅Al₃ и Ni₃Al считаются промежуточными и предшествуют образованию NiAl.

Как уже было упомянуто в главе 1, наибольший интерес для практического применения представляют интерметаллиды NiAl и Ni₃Al из-за их высокой температуры плавления, относительно низкой плотности, коррозионной стойкости, высокотемпературной прочности и высокой теплопроводности. Недостатками этих интерметаллидов является низкая пластичность и склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре.

3.1. Влияние параметров горячей газовой экструзии

Для исследования влияния параметров ГГЭ на структуру, фазовый состав и механические свойства продуктов реакции были проведены эксперименты по ГГЭ порошковой смеси Ni-Al в стальной ампуле при трех

разных режимах экструзии. В ходе экспериментов были получены интерметаллидные стержни в стальной оболочке диаметром 6 мм. В таблице 3.1. представлены режимы экструзии трех стержней и результаты количественного РФА (КРФА).

Таблица 3.1 – Режимы ГГЭ и результаты КРФА

№	Давление газа (P_{gas}), МПа	Температура начала экструзии ($T_{\text{ГГЭ}}$), °С	Скорость экструзии, мм/с	Результаты КРФА, мас. %	
1	200	780	~2	Ni ₂ Al ₃ 16,7 NiAl 62,6 Ni ₃ Al 20,7	
2	280	700	~5	Ni₂Al₃ 40,0 NiAl 45,4 Ni ₃ Al 14,6	
3	440	600	~10	Al 2,8 Ni₂Al₃ 46,4 Ni ₃ Al 8,0 Ni 42,8	

На рисунке 3.1 представлена фотография продольного шлифа стержней (а–в) и характерная микроструктура интерметаллидной сердцевины (г–е) стержней 1, 2 и 3 в участках, указанных на фотографиях шлифов (а–в, на рисунке 3.1) [74, 75]. Светлые области на фотографиях микроструктуры соответствуют никелю, наиболее темные области – алюминию, а серые – интерметаллидам системы Ni-Al. Из микроструктуры видно, что сердцевина стержня имеет неоднородный состав. Между сердечником и стальной оболочкой во всех трех образцах проходит четкая граница раздела, то есть реакции порошковой смеси со сталью не происходило.

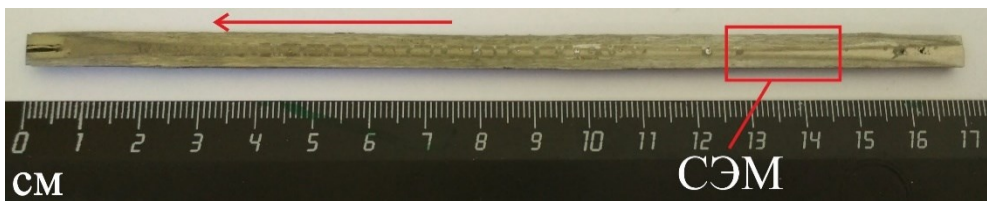
Данные КРФА (с уточнением по методу Ритвельда) полученных образцов показал, что с увеличением температуры начала экструзии (с понижением газостатического давления) увеличивается содержание интерметаллидов NiAl и Ni₃Al в образцах и уменьшается содержание Ni₂Al₃.



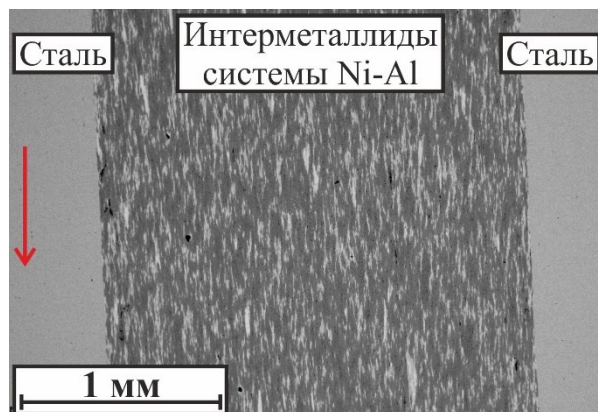
а)



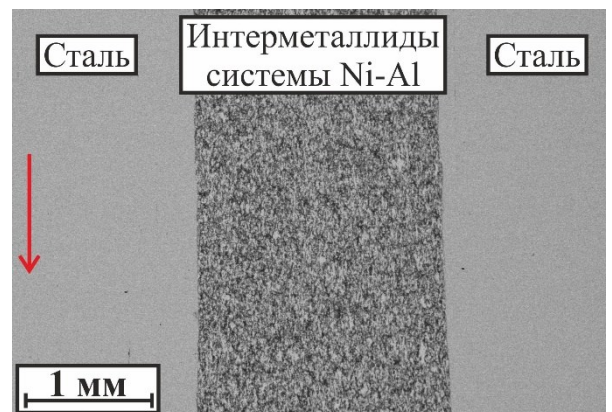
б)



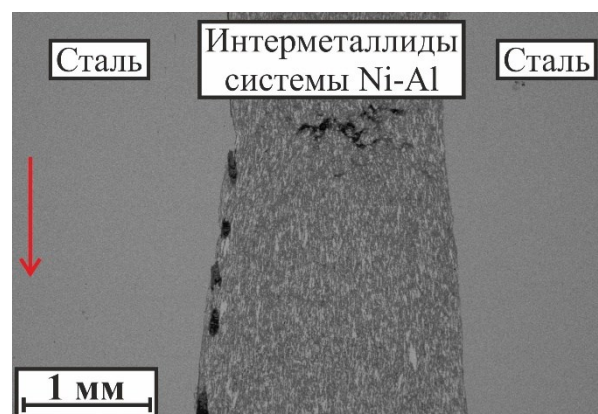
в)



г)



д)

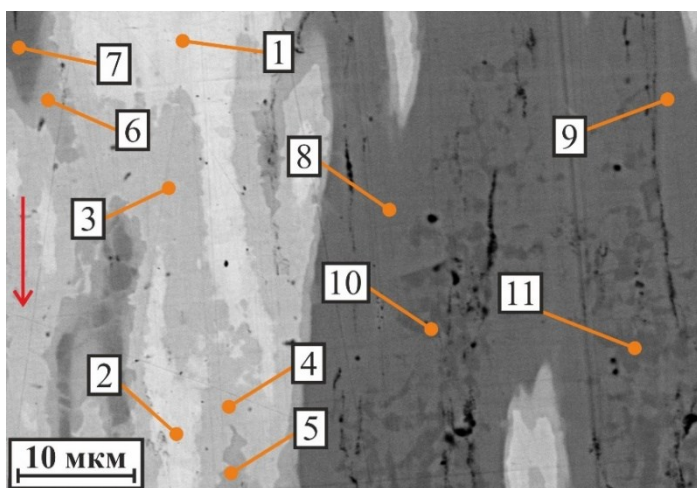


е)

Рисунок 3.1 – Продольный шлиф стержней, полученных горячей газовой экструзией Ni-Al по режиму а) **1** ($P_{\text{gas}} = 200$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 780$ °С), б) **2** ($P_{\text{gas}} = 280$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 700$ °С), в) **3** ($P_{\text{gas}} = 440$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 600$ °С) и характерная структура сердцевин стержней **1** (г), **2** (д) и **3** (е)

Непрореагировавший Ni обнаружен РФА только в первом образце (таблица 3.1). Увеличение доли продукта стехиометрического состава можно связать с тем, что при увеличении температуры и уменьшении скорости деформации условия нагрева при экструзии приближаются к условиям равномерного нагрева в печи. Таким образом, для увеличения стехиометрического продукта необходимо увеличить температуру начала экструзии, ограничением в этом случае может быть слишком маленькая скорость экструзии. Альтернативой увеличению температуры начала процесса ВТГЭ может служить уменьшение температуры начала синтеза в реакционноспособной системе при помощи метода механической активации порошковой смеси, как показано в работе [78].

На рисунке 3.2 представлена микроструктура сердцевины образца из стержня 1. Согласно данным энергодисперсионного анализа (ЭДА), в образце содержатся такие фазы как Ni_2Al_3 , NiAl, Ni_5Al_3 , Ni_3Al .



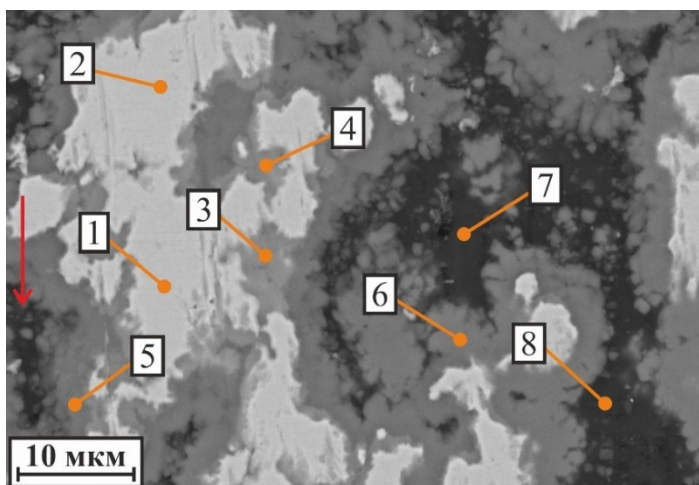
№	Al	Ni	Фаза
1	6,4	93,6	Ni
2	10,5	89,5	Ni
3	25,3	74,7	Ni_3Al
4	25,0	75,0	Ni_3Al
5	40,7	59,3	NiAl+ Ni_3Al
6	39,1	60,9	NiAl+ Ni_3Al
7	55,4	44,6	NiAl
8	54,8	45,2	NiAl
9	54,2	45,8	NiAl
10	57,6	42,4	NiAl+ Ni_2Al_3
11	57,2	42,8	NiAl+ Ni_2Al_3

Рисунок 3.2 – Микроструктура сердцевины стержня 1 (газовая экструзия Ni-Al при $P_{gas} = 200$ МПа, $T_{ГГЭ} = 780$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

В стержне 1 из исходных компонентов присутствует только никель. Как видно из фотографии, большую часть образца составляют NiAl и

интерметаллиды богатые Ni с непрореагировавшим никелем. Предполагается, что во время реакции выделяется достаточное количество тепла для расплавления алюминиевых частиц, но недостаточное для растворения всего никеля в расплаве алюминия.

На рисунке 3.3 представлена микроструктура образца из стержня 2. В образце 2, как и в образце 1, были обнаружены исходные компоненты, хотя рентгенофазовый анализ не показал их наличие. Кроме этого, ЭДА показал наличие таких интерметаллидов, как $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 . Большое содержание исходного никеля в образце 2 можно объяснить неоднородностью состава сердцевинки по длине всего стержня 2.



№	Al	Ni	Фаза
1	2	98	Ni
2	2,3	97,7	Ni
3	58,1	41,9	$NiAl + Ni_2Al_3$
4	55,3	44,7	$NiAl + Ni_2Al_3$
5	60,5	39,5	Ni_2Al_3
6	63,2	36,8	Ni_2Al_3
7	98,5	1,5	Al
8	96,8	3,2	Al

Рисунок 3.3 – Микроструктура сердцевинки стержня 2 (газовая экструзия Ni-Al при $P_{gas} = 280$ МПа, $T_{ГЭ} = 700$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

На рисунке 3.4 изображена микроструктура образца 3. В образце обнаружены такие интерметаллиды, как Ni_3Al , $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 , а также исходные никель и алюминий (в других областях). В образце присутствуют крупные области, состоящие исключительно из алюминия или никеля, что может быть следствием неравномерного перемешивания.

Данные ЭДА показали наличие исходных компонентов во всех трех образцах. В образцах 2 и 3 были обнаружены как никель, так и алюминий,

тогда как в 1 образце – только никель. Как видно из данных ЭДА, вначале реакция идет на границе зерен, но при температуре начала экструзии 780 °С, вследствие более быстрой диффузии никеля в расплав алюминия, реакция в основном происходит внутри этого расплава при постепенном растворении частиц никеля.

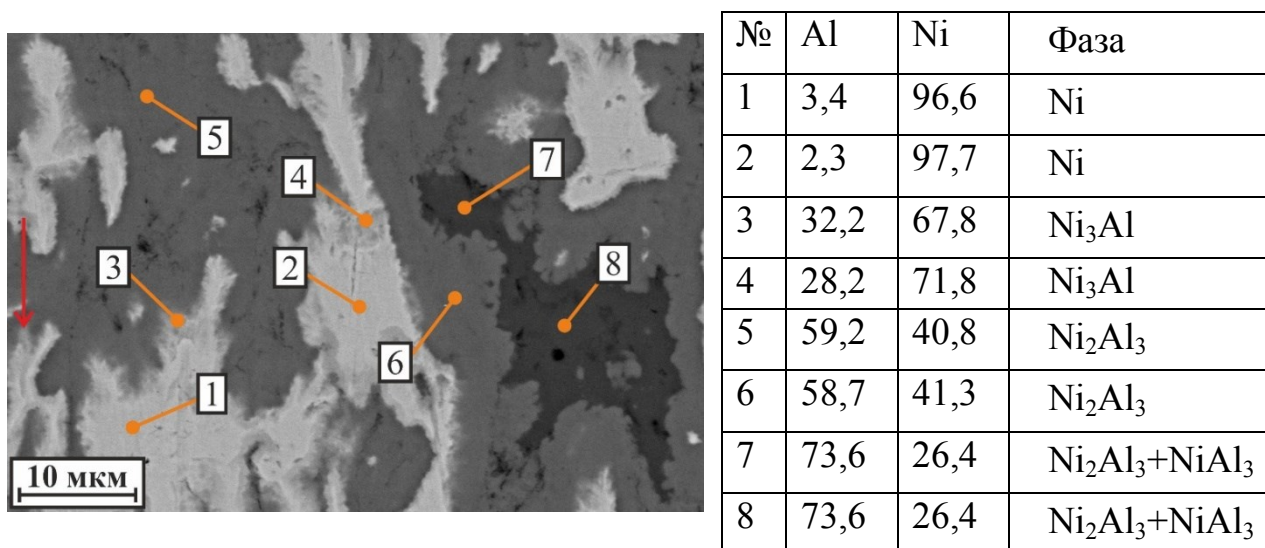


Рисунок 3.4 – Микроструктура сердцевины стержня 3 (газовая экструзия Ni-Al при $P_{\text{gas}} = 440$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 600$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

Стоит также отметить, что структура образца 3 неоднородна по длине, с большими областями эвтектики твердого раствора на основе алюминия с дендритными NiAl₃ в нем, как показано на рисунке 3.5. Такая микроструктура эвтектики может возникать в расплаве алюминия, насыщенном никелем, при охлаждении на воздухе после прохождения области нагрева, что описано в работе [79]. Похожие картины микроструктуры были получены также при исследовании стадийности фазообразования в режиме волны горения [46, 80] и теплового взрыва [24]. Было показано, что уменьшением размера частиц тугоплавкого компонента порошковой смеси можно повысить полноту реакции, что является альтернативой увеличению температуры начала газовой экструзии [24].

В образце 1, в отличие от образцов 2 и 3, обнаружены микротрещины по всей длине стержня, что, возможно, связано с высоким содержанием хрупкого интерметаллида Ni_2Al_3 .

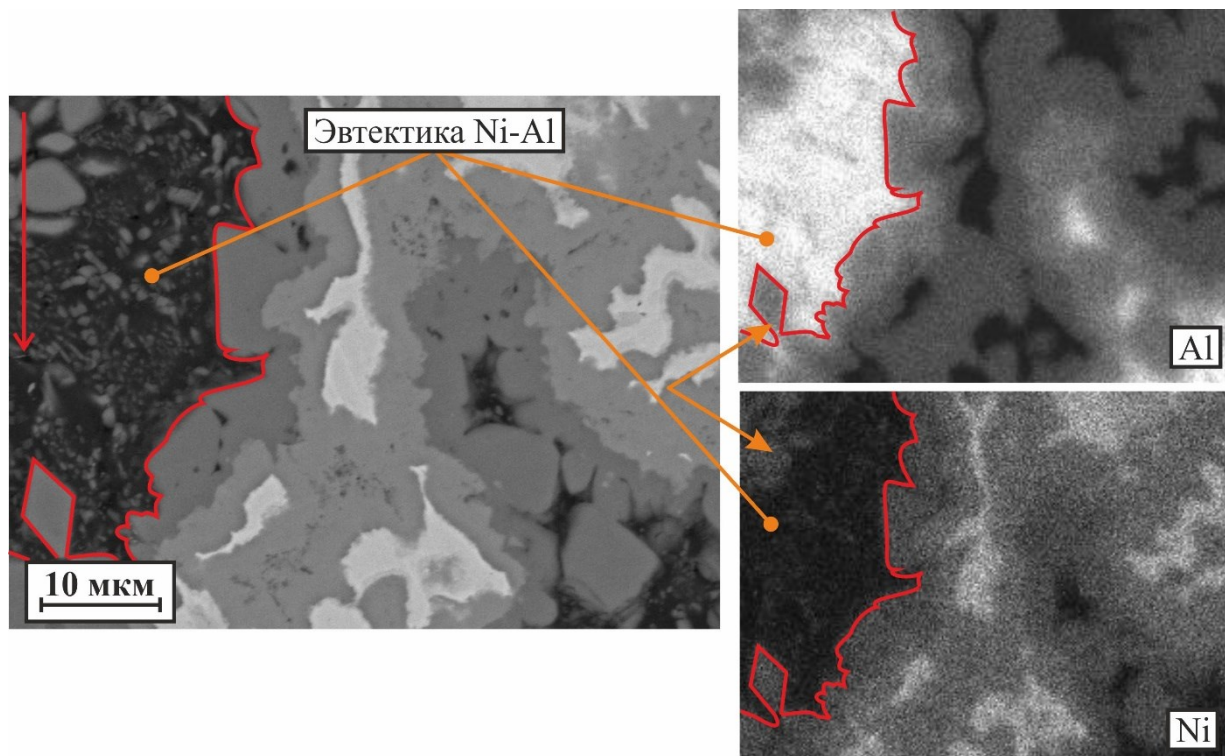
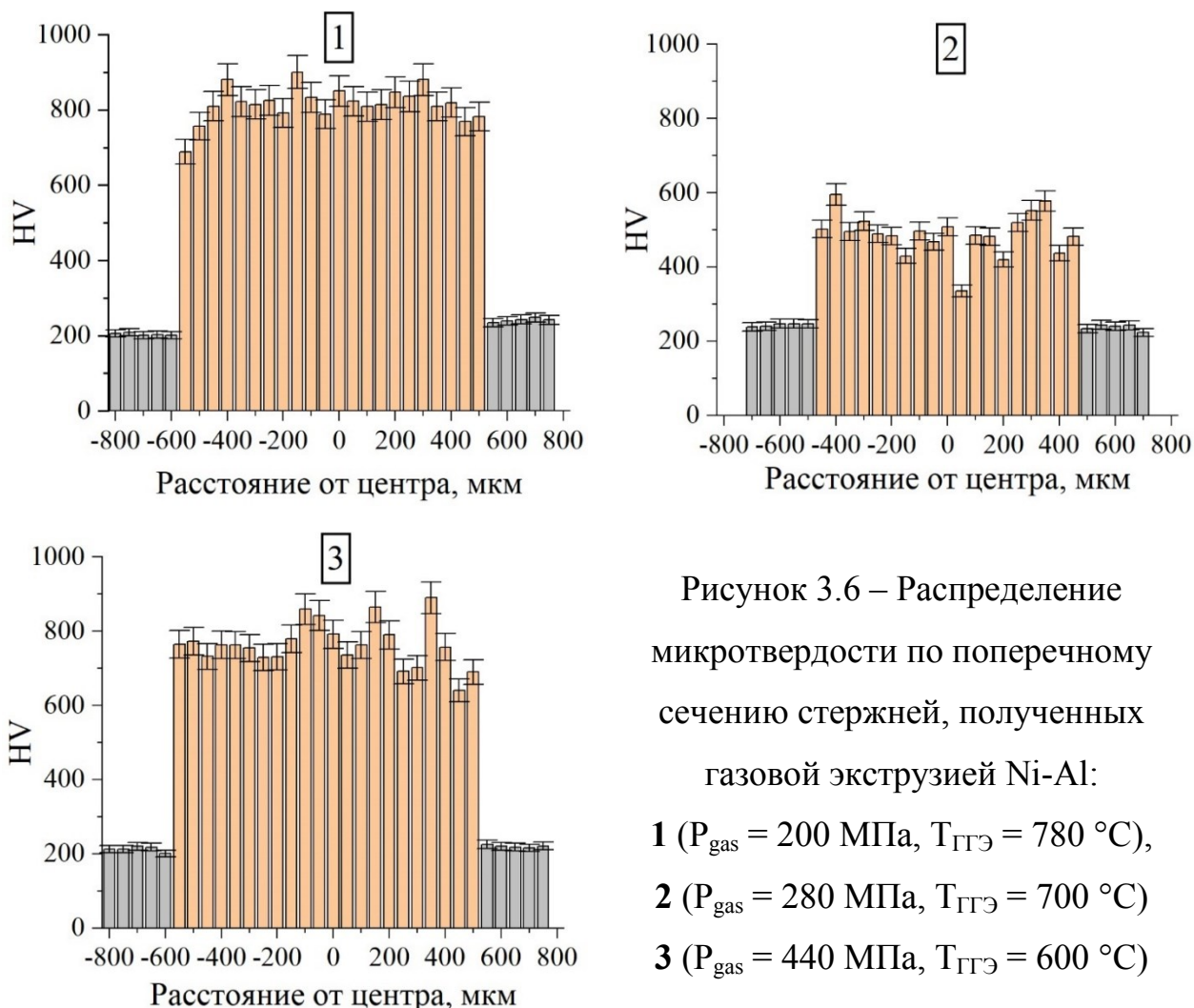


Рисунок 3.5 – Карта распределения элементов в сердцевине стержня 3 (газовая экструзия Ni-Al при $P_{\text{gas}} = 440$ МПа, $T_{\text{ГТЭ}} = 600$ °С) с эвтектикой системы Ni-Al

В образцах 1 и 3, несмотря на отсутствие реакции между порошковой смесью и стальной оболочкой, были обнаружены локальные области диффузии алюминия и железа. Согласно ЭДА и диаграмме состояния двойной системы Al-Fe, в этих областях образуются интерметаллиды Al-Fe. В образце 1 локальные переходные области толщиной 5–10 мкм состоят из интерметаллида Fe_3Al , а в образце 3 их толщина достигает 20 мкм в областях с непрореагировавшим алюминием, при этом состав соответствует соединению Fe_2Al_5 . В областях контакта частиц никеля со стальной оболочкой образуется резкая переходная зона со взаимной диффузией элементов до 5 ат. % [81].

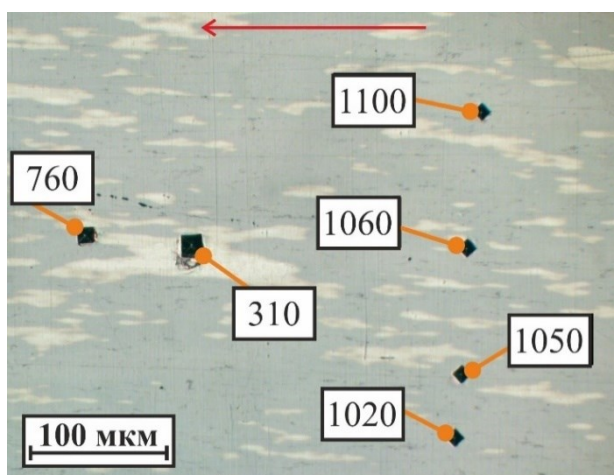
На рисунке 3.6 приведены результаты измерения микротвердости образцов из стержней 1-3 в графическом виде. На рисунке 3.7 – характерные образцы измерения микротвердости стержней 1-3.



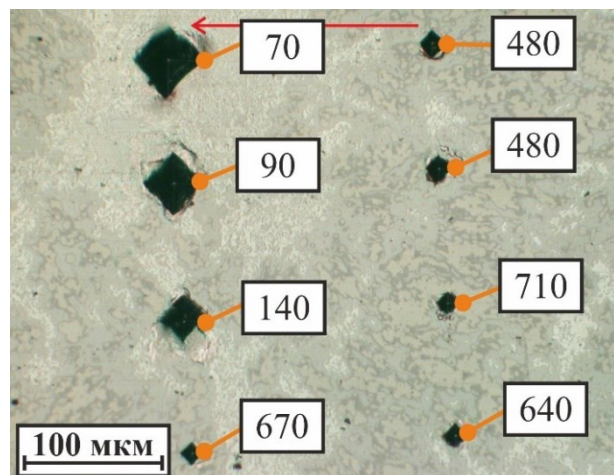
Первые и последние 5 столбцов соответствуют стальной оболочке, остальные – материалу сердцевины. Ноль на оси абсцисс соответствует середине образца. Средняя микротвердость сердцевины образца 1 равна 840 HV, тогда как стальной оболочки – 250 HV. Для образцов 2 и 3 эти значения составляют 470 и 750 HV соответственно. В двойной системе Ni–Al интерметаллид Ni_2Al_3 обладает самым высоким значением микротвердости.

Этот интерметаллид был обнаружен при помощи РФА и ЭДА во всех трех образцах, но из-за разной морфологии максимальная и средняя

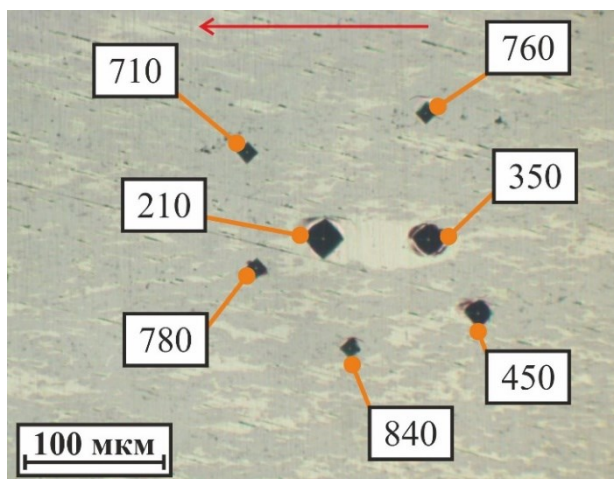
микротвердость везде различна. Если сравнить микроструктуру образцов 2 и 3 (рисунки 3.3 и 3.4), можно заметить, что в образце 3 Ni_2Al_3 занимает большую область между $NiAl_3$ и Ni (рисунок 3.4), в то время как в образце 2 Ni_2Al_3 представлен узкой переходной зоной между $NiAl_3$ и Ni (рисунок 3.3). Из-за такой морфологии средняя микротвердость образца 3 выше. В образце 1 Ni_2Al_3 находится внутри тугоплавкого $NiAl$ и обладает максимальным значением (1300 HV).



а)



б)



в)

Рисунок 3.7 – Характерные области измерения микротвердости стержней, полученных газовой экструзией Ni-Al,

а) 1 ($P_{\text{gas}} = 200$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 780$ °С),

б) 2 ($P_{\text{gas}} = 280$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 700$ °С)

в) 3 ($P_{\text{gas}} = 440$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 600$ °С)

Микротвердость зерен никеля может достигать 350 HV из-за наличия прослойки из Ni_3Al различной толщины [82]. Микротвердость темно-серых областей, как на рисунке 3.7 (в основном $NiAl$), выше среднего значения во всех образцах и достигает максимума в сердцевине образца 1 (1100 HV).

Минимальные значения (140 HV и менее) в сердцевине образца 2 соответствуют непрореагировавшим зернам никеля и алюминия.

3.2. Прочностные свойства интерметаллидных стержней на основе Ni-Al, полученных горячей газовой экструзией

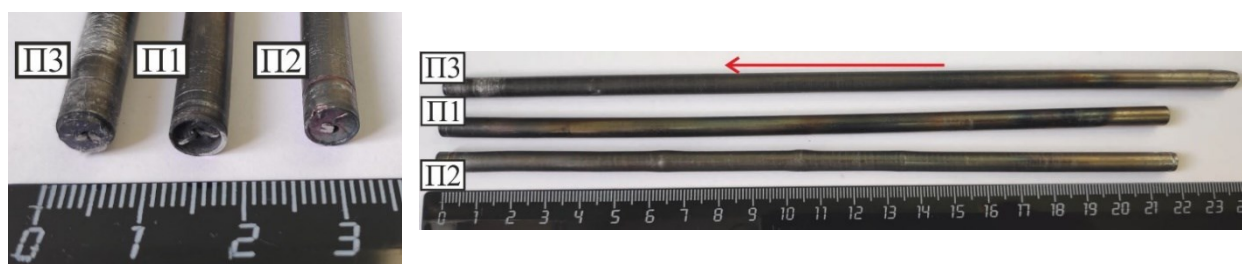
В рамках предыдущих исследований механические свойства материала были продемонстрированы только измерением микротвердости. Наиболее показательными механическими свойствами являются прочностные свойства, так как в этом случае определяются характеристики всего материала, а не отдельных слоев либо зерен, как при измерении микротвердости. Для исследования влияния параметров ГГЭ и фазового состава сердцевины на механические свойства стержней были получены три стержня при режимах экструзии, близких к режимам экструзии вышерассмотренных стержней. Полученные стальные стержни имеют диаметр 6 мм и длину 210-240 мм. Сердечник диаметром 2,5 мм состоит из продуктов реакции Ni-Al. Режимы экструзии стержней и результаты количественного рентгенофазового анализа их сердцевины представлены в таблице 3.2 [83]. По таблице видно, что фазовый состав сердцевины стержней меняется аналогично стержням, полученным ранее. Температура начала газовой экструзии в стержне П2 отличается от температуры в стержне 3 на 20 °С, но, как показывает РФА, в этом образце отсутствует непрореагировавший алюминий, а никеля содержится в пределах 2 %, при этом содержание фазы Ni_2Al_3 значительно выше, чем в П3. Различие фазового состава обусловлено снижением скорости экструзии в стержне П2. Ввиду этого в процессе экструзии стержень П2 мог нагреться больше, чем стержень П3. При экструзии под давлением газа в 200 МПа (стержень П1) снижается содержание фазы Ni_2Al_3 и повышается содержание фазы NiAl, поэтому в рамках работ, посвященных газовой экструзии порошковой смеси

Ni-Al в стальной ампуле, интерметаллид Ni_2Al_3 можно считать промежуточным продуктом реакции.

Таблица 3.2 – Режимы экструзии стержней и результаты КРФА

№	Давление газа, МПа	Температура начала ГГЭ, °С	Скорость экструзии, мм/сек	Результаты КРФА, мас.%
П1	210	730	1,5	NiAl 78,3 Ni ₂ Al ₃ 10,5 Ni ₃ Al 3,1 Fe 8,1
П2	290	600	~2	Ni₂Al₃ 87,4 NiAl 5,4 Fe 3,4 Ni ₃ Al 2,0 Ni 1,8
П3	380	580	~5	Ni₂Al₃ 41,4 Ni 34,8 Al 16,3 NiAl ₃ 5,4 NiAl 2,2

Фотография стержней представлена на рисунке 3.8.



а)

б)

Рисунок 3.8 – Стержни, полученные газовой экструзией Ni-Al:

а) вид начальной части; б) общий вид стержней

Из полученных стержней вырезались по три образца длиной 35 мм из начальной, средней и конечной частей. Из стержней П2 и П3 вырезали по одному образцу, но уже без интерметаллидной сердцевины (хвостовая часть).

Все образцы прошли испытание на трехточечный изгиб. Фотографии стержней, разрезанных на образцы для испытаний, представлены на рисунке 3.9. Образцы П2.4 и П3.4 представляют собой стальные прутки, полученные ГГЭ хвостовых частей ампулы без порошковой смеси.

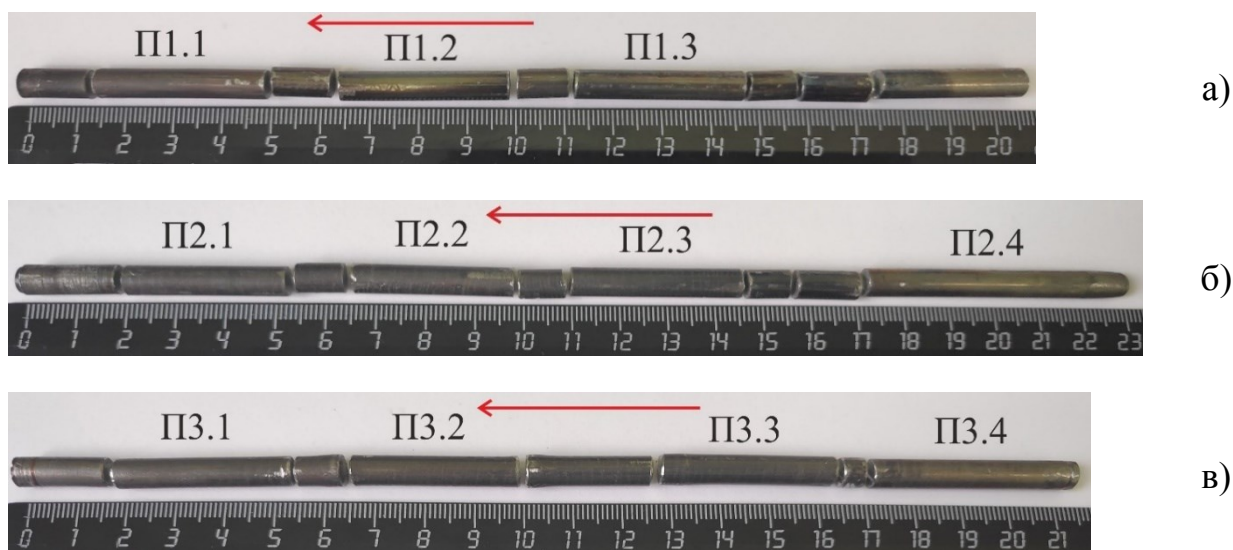
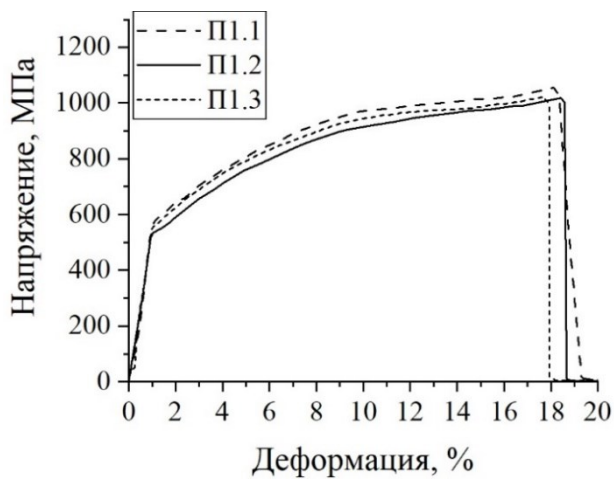
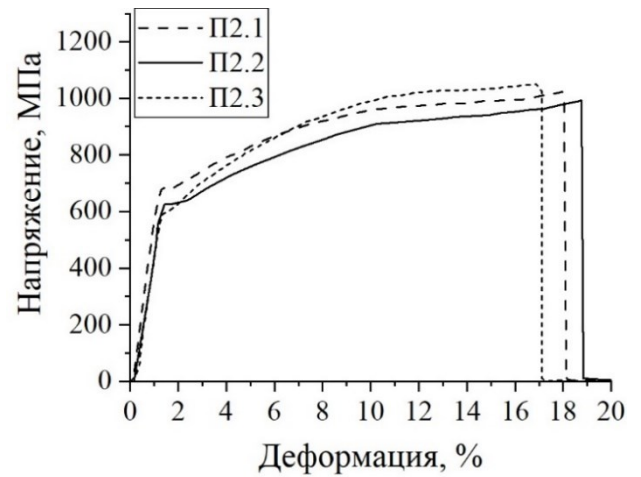


Рисунок 3.9 – Стержни, полученные газовой экструзией Ni-Al, после нарезания образцов на испытания: а) П1 ($P_{\text{gas}} = 210$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 730$ °С), б) П2 ($P_{\text{gas}} = 290$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 600$ °С), в) П3 ($P_{\text{gas}} = 380$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 580$ °С)

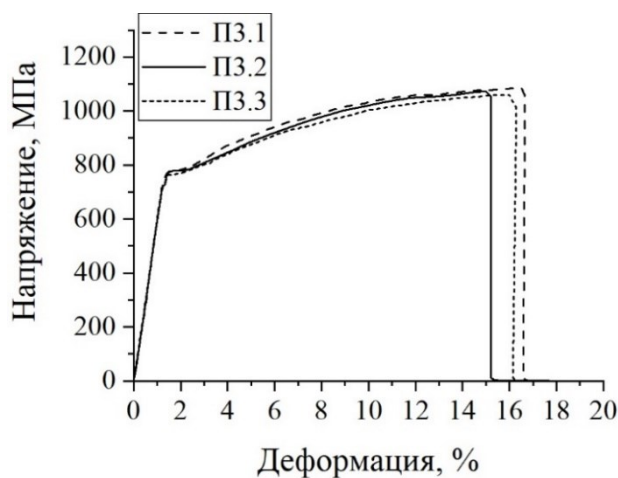
На рисунке 3.10 представлены результаты испытания на трехточечный изгиб образцов из композиционных стержней с сердцевиной из продуктов реакции порошковой смеси Ni-Al после ГГЭ. Среднее значение предела текучести для стержней П1, П2 и П3 равны 560, 630 и 770 МПа соответственно. Повышение предела текучести с понижением температуры начала экструзии (с повышением давления газа) может быть следствием наклепа и динамической рекристаллизации стальной части (оболочки) композиционного стержня, связанной с различной температурой нагрева. Для оценки вклада стальной оболочки были проведены испытания на трехточечный изгиб стальных частей стержней, полученных ГГЭ по режиму П2 и П3 (без интерметаллидной сердцевины). Это образцы П2.4 и П3.4.



а)



б)



в)

Рисунок 3.10 – Диаграммы испытания на трехточечный изгиб образцов из стержней, полученных газовой экструзией Ni-Al:

- а) П1 ($P_{\text{gas}} = 210$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 730$ °С),
- б) П2 ($P_{\text{gas}} = 290$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 600$ °С)
- в) П3 ($P_{\text{gas}} = 380$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 580$ °С),

где х.1 – образец из начального участка стержня, х.2 – из середины, х.3 – из конечного участка

На рисунке 3.11 представлены результаты испытания на трехточечный изгиб этих образцов. Предел текучести образцов 2.4 и 3.4 равен 620 и 720 МПа соответственно. Испытания на трехточечный изгиб показали, что образцы из композиционного стержня П3 имели наиболее продолжительный участок упругого деформирования. Повышение предела текучести образцов П2.1–П2.3 и П3.1–П3.3 и аналогичное повышение предела текучести П2.4 и П3.4 можно связать с упрочнением стальной оболочки, которая возникает при пластической деформации ампулы. Такое различие в пределах текучести обуславливается неодинаковой температурой нагрева стержней в процессе ГГЭ. Как известно, чем выше температура

нагрева материала при пластической деформации, тем выше скорость протекания динамической рекристаллизации. Поэтому при одинаковой степени деформации стержней предел текучести стержня ПЗ, экструдированного при более низкой температуре (таблица 3.2), имеет наиболее высокое значение [84].

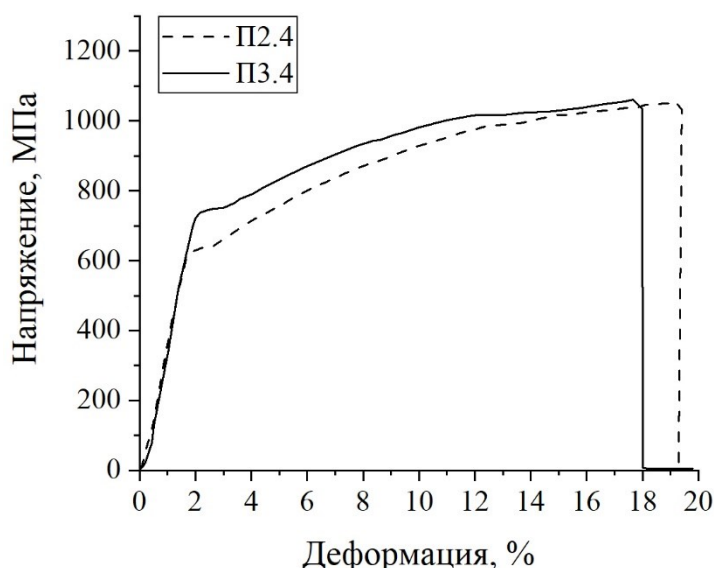
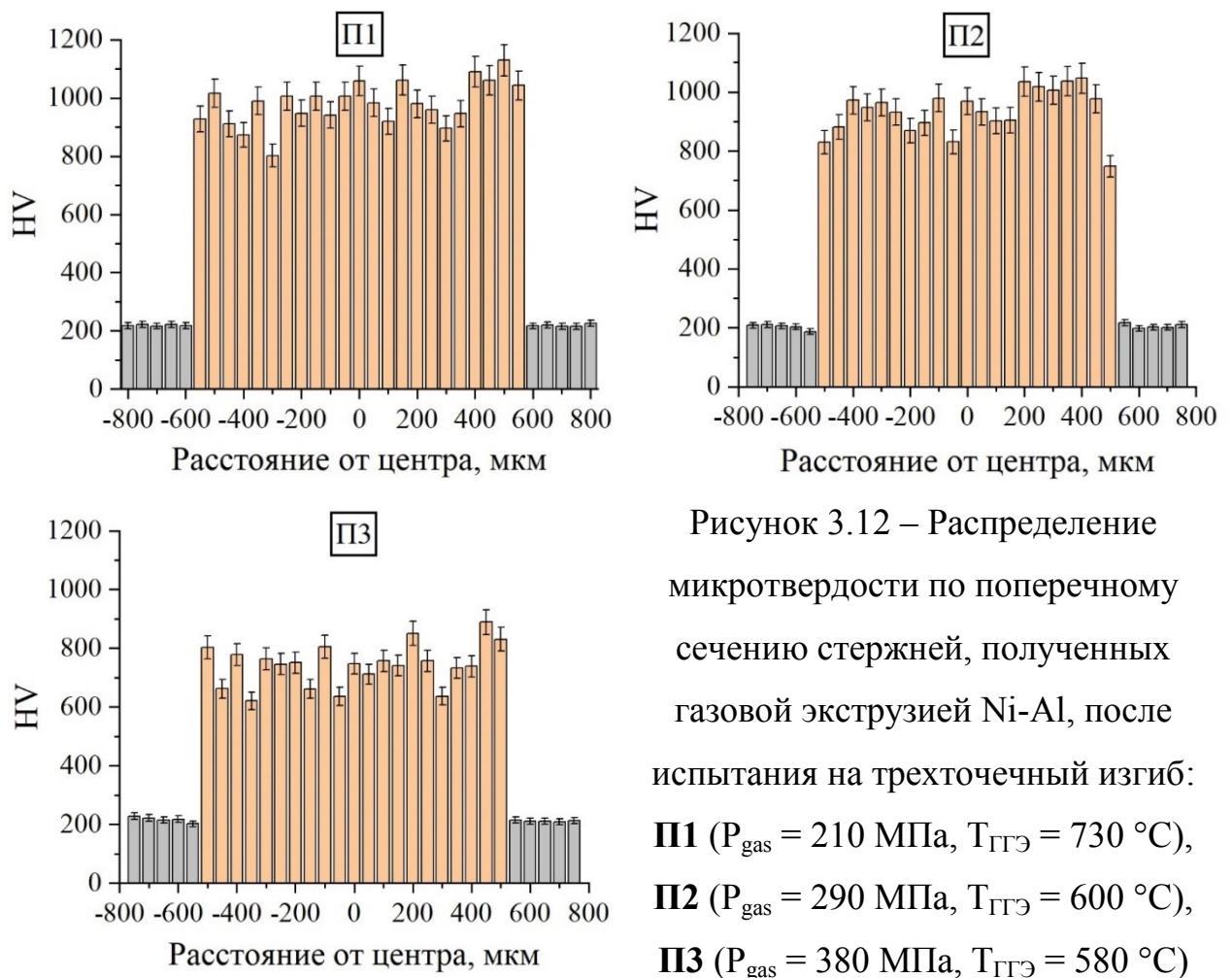


Рисунок 3.11 – Диаграммы испытания на трехточечный изгиб стальных образцов из стержней П2 ($P_{\text{gas}} = 290$ МПа, $T_{\text{ГТЭ}} = 600$ °С) и ПЗ ($P_{\text{gas}} = 380$ МПа, $T_{\text{ГТЭ}} = 580$ °С)

На рисунке 3.12 представлены распределения средней микротвердости по сечению образцов. Пять столбцов серого цвета по краям графиков соответствуют стальной оболочке. Среднее значение микротвердости сердцевины выше всего в образце 1.2 (980 HV). Среднее значение микротвердости сердцевины образцов 2.2 и 3.2 равно 940 и 740 HV соответственно. Средняя микротвердость стальной оболочки во всех образцах практически одинакова и равна 210 HV. Зависимость микротвердости по поперечному сечению не выявлена.



Методом рентгенофазового анализа в сердцевине всех трех композиционных стержней были обнаружены фазы как с высокой (Ni_2Al_3 , NiAl_3 , NiAl), так и с относительно низкой микротвердостью (Ni_3Al и твердые растворы на основе Al и Ni). Однако в стержнях П1 и П2 содержание твердых фаз выше, чем в стержне П3, при этом доля недореагировавшего никеля в стержне П3 больше 30 масс.%. Из-за этого средняя микротвердость сердцевины стержня в П3 намного ниже, чем в стержнях П1 и П2.

На рисунке 3.13 представлены шлифы образцов П1.2, П2.2 и П3.2 после испытания на трехточечный изгиб. Из рисунков видно, что структура трещин образцов П1.2 и П2.2 схожа – крупные трещины с большим количеством мелких ветвящихся и сливающихся трещин, что характерно для механизма хрупкого разрушения. В образце П3.2 выделяются несколько широких трещин без разветвлений, что указывает на преобладание вязкого

характера разрушения [84]. Также в области сжимающих напряжений можно выделить трещины разгрузки. Как видно из графиков на рисунках 3.10 и 3.11, только в стержне ПЗ образцы с интерметаллидной сердцевиной имеют предел текучести выше стальной части стержня ПЗ.4. Предполагается, что образовавшиеся в образцах П1.2 и П2.2 интерметаллиды не влияют на свойства материала из-за хрупкого разрушения сердцевины.

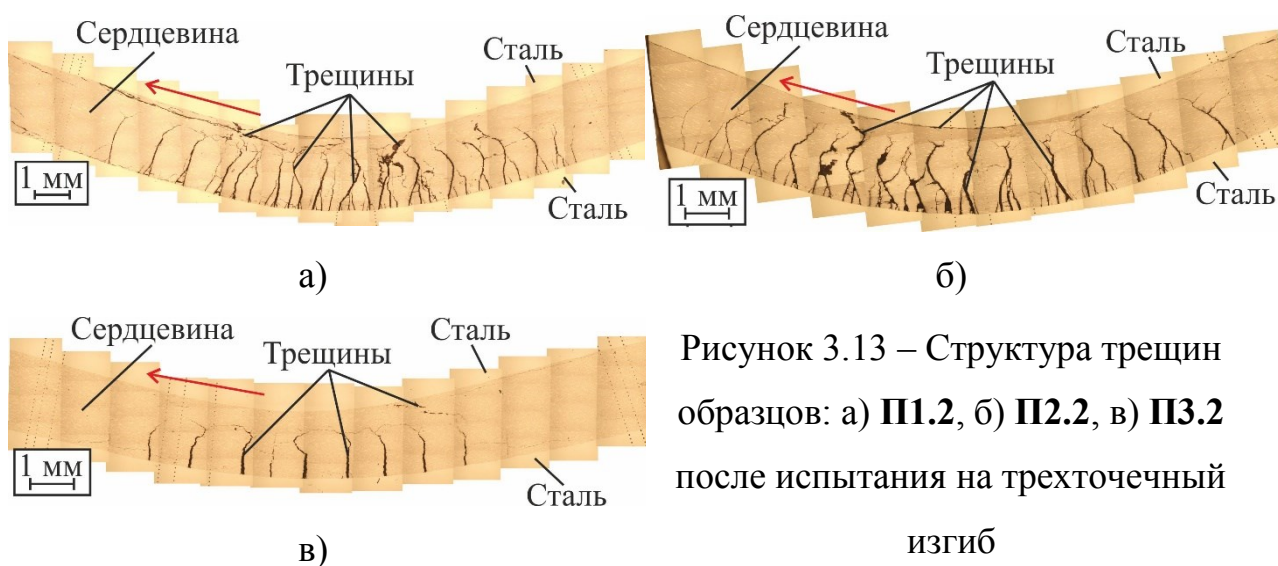


Рисунок 3.13 – Структура трещин образцов: а) П1.2, б) П2.2, в) ПЗ.2 после испытания на трехточечный изгиб

Преобладание вязкого характера разрушения образца ПЗ.2 связано с наличием в составе сердцевины большого количества пластичных никеля и алюминия, благодаря которым твердые интерметаллидные фазы, образовавшиеся в процессе ГГЭ, вносят свой вклад в деформационные свойства композиционного материала. На наличие никеля и алюминия указывают как результаты КРФА, представленные в таблице 3.2, так и исследование микротвердости (рисунок 3.12). Из-за присутствия в сердцевине образца ПЗ.2 мягких (более пластичных) никеля и алюминия ее средняя микротвердость падает до 740 HV (рисунок 3.13в).

Тенденция изменения прочностных свойств сохраняется как в стержнях с интерметаллидной сердцевиной, так и в стальных стержнях. Поэтому можно прийти к выводу, что значительное влияние на прочностные свойства стержней при комнатной температуре привносит режим ГГЭ.

Фазовый состав влияет незначительно, и его влияние заметно лишь при наличии в сердцевине пластичных никеля и алюминия. Предполагается, что в стержнях П1 и П2 трещина в сердцевине начинает распространяться еще в области упругой деформации стальной оболочки.

3.3. Фазообразование в системе Ni-Al в процессе горячей газовой экструзии в стальной ампуле

Расчетами в программе «Thermo» было выяснено, что при равновесных условиях горение порошковой смеси Ni-Al приводит к образованию интерметаллида NiAl без каких-либо примесей. РФА продуктов реакции порошковой смеси Ni-Al на воздухе также показал наличие только интерметаллида NiAl. Как видно по вышерассмотренным стержням, неравновесные условия в процессе ГГЭ приводят к образованию продукта реакции многофазного состава. Для повышения содержания целевых интерметаллидов в сердцевине стержней важно понимание стадийности фазообразования в реакционноспособной порошковой смеси в процессе ГГЭ. Ввиду невозможности использования динамической рентгенографии было решено провести закалку продуктов реакции синтеза.

Для получения закалки продуктов реакции синтеза внутри ампулы был проведен эксперимент по неполной горячей газовой экструзии ампулы. Давление в камере высокого давления было 200 МПа, температура начала ГГЭ равна 640 °С. Процесс экструзии останавливали после получения стержня длиной 50-55 мм. В процессе эксперимента был получен частично экструдированный образец, который для простоты исследования, был разделен на две отдельных части: экструдированную и неэкструдированную часть. Длина экструдированной части равна 55 мм, длина неэкструдированной части образца с порошковой смесью равна 25 мм. На рисунке 3.14 изображен продольный шлиф частично экструдированного образца.

За начало образца принят 0 по рисунку. Методом электронной микроскопии были исследованы три части этих образцов: конечная и начальная часть неэкструдированного образца и начальная часть экструдированного образца. Это участки поверхности шлифа под номерами 1, 2 и 3 соответственно на рисунке 3.14. Порядок исследования выбран исходя из того, что вначале рассматривались непрореагировавшие компоненты сердцевины, которые предположительно располагаются в конечной части неэкструдированного образца, далее рассматривались синтезированные и деформированные (прошедшие ГГЭ) компоненты [85].



Рисунок 3.14 – Образец, полученный неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al

На рисунке 3.15 представлена фотография СЭМ области 1. Анализ начальной части неэкструдированного образца и данные ЭДА, полученные в различных областях (рисунок 3.16, I – IV), показали, что в сердцевине образца прошла химическая реакция, которая привела к образованию фаз $NiAl_3$, Ni_3Al и Ni_2Al_3 . Кроме этого, обнаружены недореагировавшие частицы никеля размером ~ 10 мкм (области III, IV на рисунке 3.16) и более 10 мкм (области I, II) с содержанием никеля до 97 ат. %.

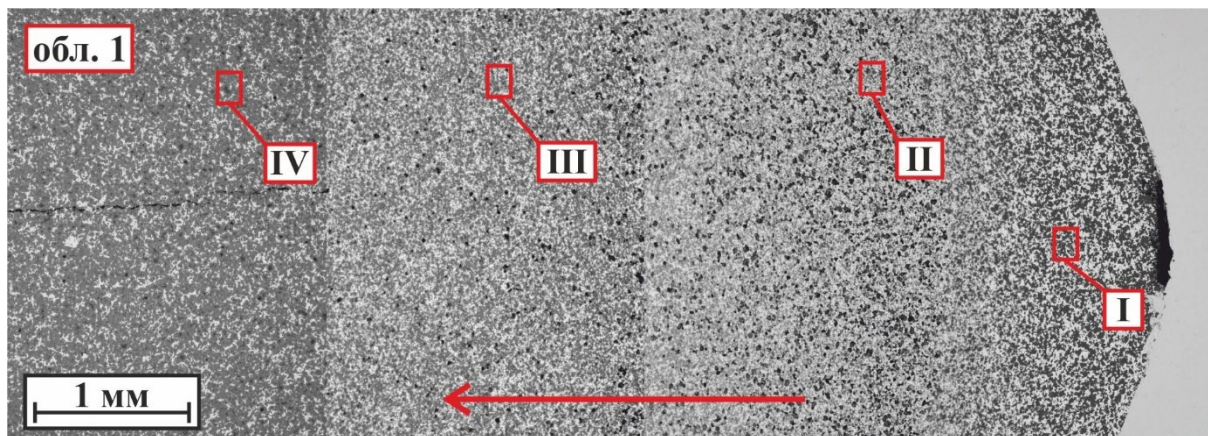
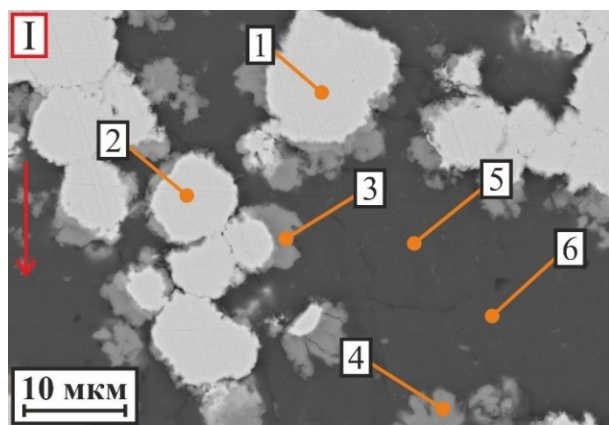


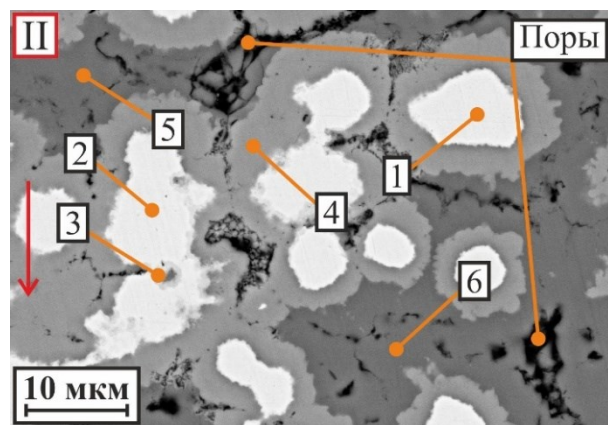
Рисунок 3.15 – Структура области 1 (конечная часть) в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al

На расстоянии 91–96 мм выделяются области, не вступившие в химическую реакцию, с отличающейся друг от друга микроструктурой. В этих областях обнаружены непрореагировавшие частицы как никеля, так и алюминия, а также зерна NiAl_3 размером до 5 мкм, образованные, вероятно, вследствие реакционной диффузии [24]. Стоит отметить отсутствие пор в области I (94,5–96 мм) и повышенное количество пор в области II (91,5–94,5 мм).

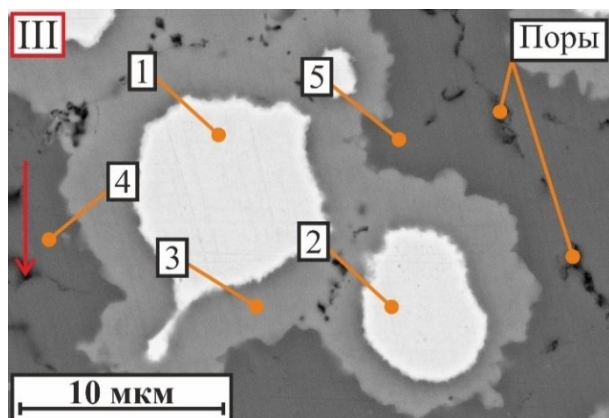
На рисунке 3.17 представлена фотография СЭМ начальной части неэкструдированного образца – области пластической деформации, на рисунке 3.18 – результаты ЭДА отдельных участков из этой области. По рисунку 3.17–3.18 можно определить последовательность структурных изменений в процессе ГГЭ. К началу процесса пластической деформации формируются следующие фазы: NiAl , Ni_3Al , Ni_2Al_3 и остается непрореагировавший Ni. При температуре 640 °С в системе Ni-Al вследствие реакционной диффузии, протекающей между частицами никеля и алюминия, может образоваться интерметаллид NiAl_3 .



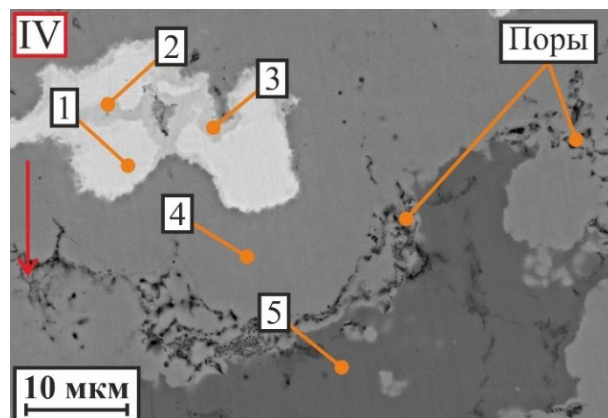
№	Al	Ni	Фаза
1	4,0	96,0	Ni
2	3,3	96,7	Ni
3	75,0	25,0	Ni ₂ Al ₃ +NiAl ₃
4	77,2	22,8	NiAl ₃
5	99,5	0,5	Al
6	99,2	0,8	Al



№	Al	Ni	Фаза
1	3,2	96,8	Ni
2	4,1	95,9	Ni
3	34,1	65,9	Ni ₅ Al ₃
4	59,2	40,8	Ni ₂ Al ₃
5	74,2	25,8	NiAl ₃
6	74,4	25,6	NiAl ₃



№	Al	Ni	Фаза
1	3,16	96,84	Ni
2	3,61	96,39	Ni
3	59,31	40,69	Ni ₂ Al ₃
4	73,90	26,10	NiAl ₃
5	74,40	25,60	NiAl ₃



№	Al	Ni	Фаза
1	3,52	96,48	Ni
2	29,17	70,83	Ni ₃ Al
3	29,17	70,83	Ni ₃ Al
4	59,80	40,20	Ni ₂ Al ₃
5	74,46	25,54	NiAl ₃

Рисунок 3.16 – Микроструктура области 1 в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al, и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

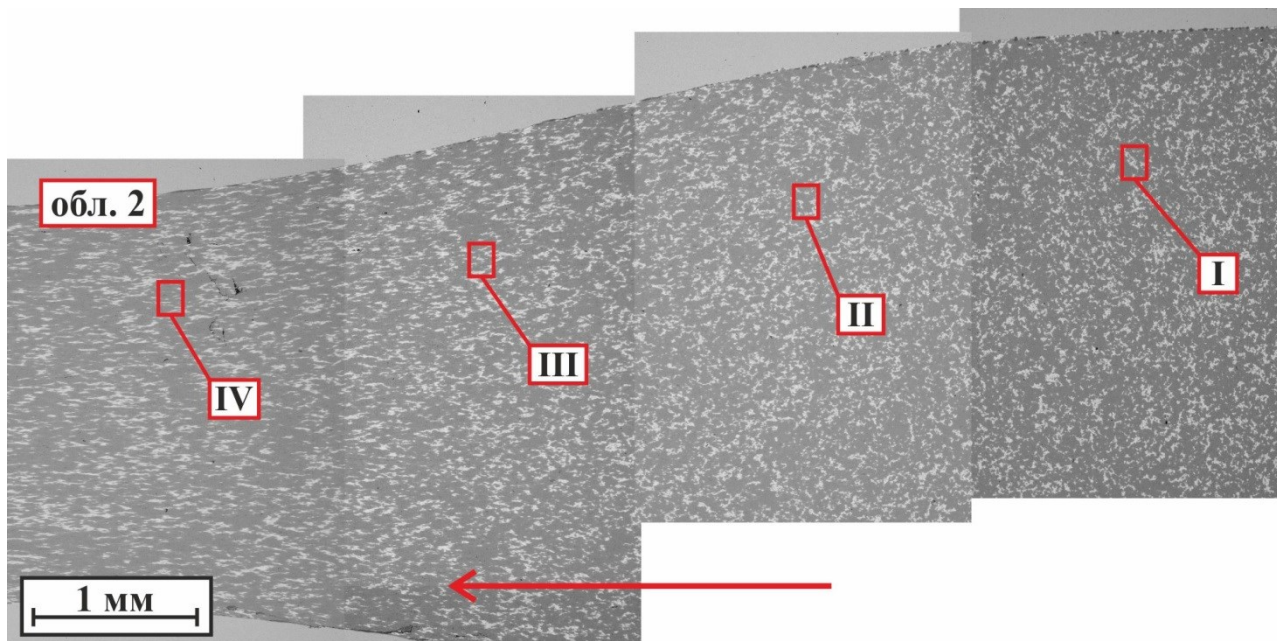


Рисунок 3.17 – Структура области 2 (область начала деформации) в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al

Образование же других интерметаллидов возможно при нагреве системы выше $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ [86]. Исходя из этого предполагается, что в процессе ГГЭ температура в центральной части образца превышает $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ как за счет постоянного нагрева, так и за счет протекающих в смеси экзотермических химических реакций, благодаря чему становится возможным образование таких интерметаллидов, как NiAl, Ni₃Al и Ni₂Al₃. В процессе экструдирования ампулы через формующую матрицу происходят структурные изменения в сердцевине на основе Ni-Al: зерна деформируются, принимая вытянутую форму. Поры вдоль границ NiAl и Ni₂Al₃ также принимают вытянутую форму или «схлопываются», превращаясь в точечные дефекты. Таким образом, при ГГЭ вначале проходит реакция синтеза и формируется фазовый состав в сердцевине, далее при пластической деформации, происходят только структурные превращения в материале.

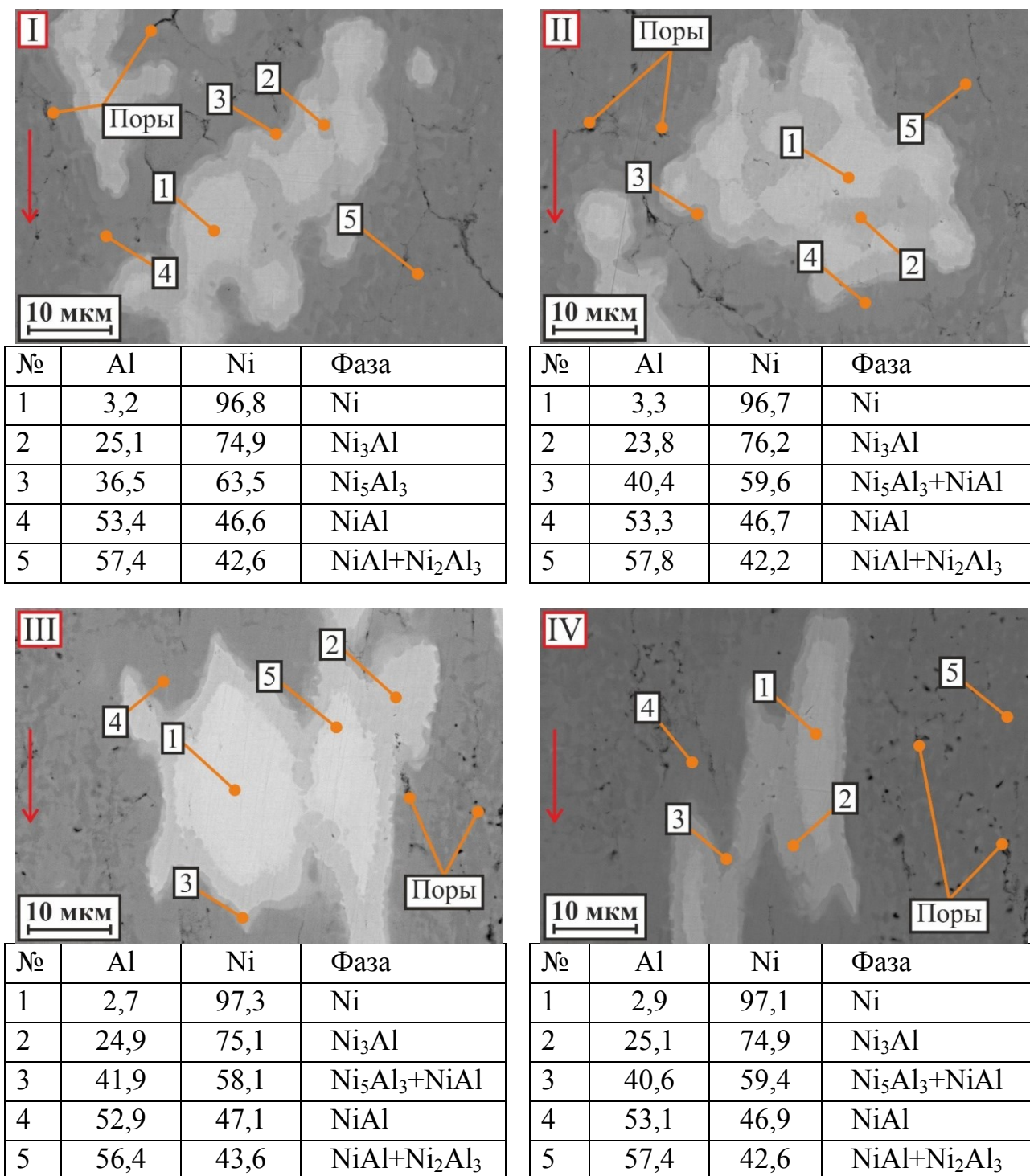
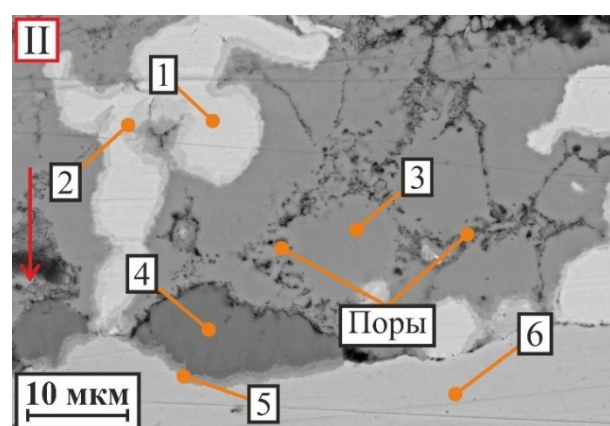
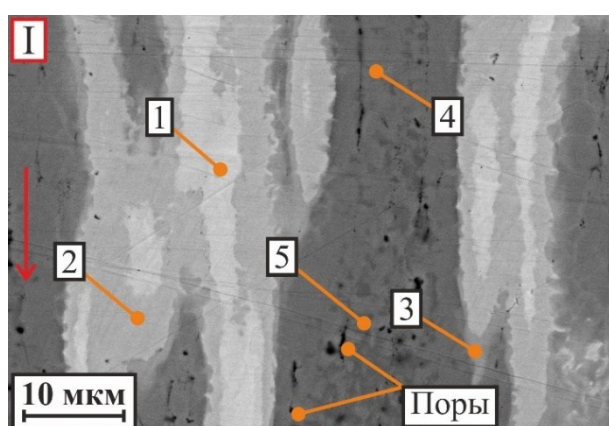
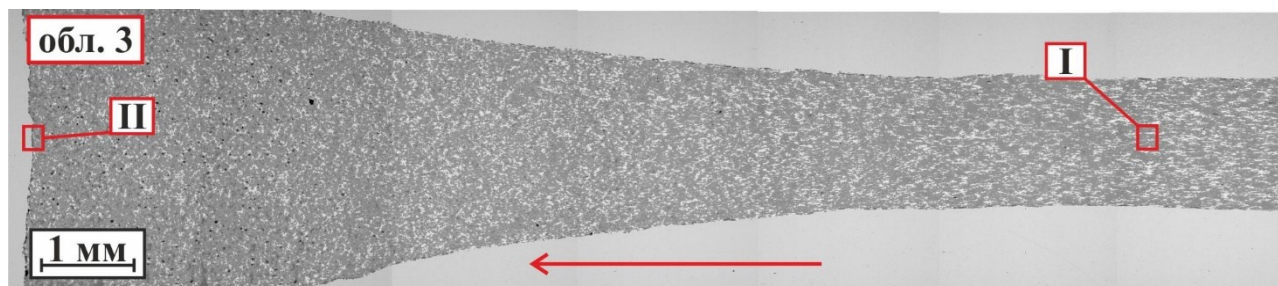


Рисунок 3.18 – Микроструктура области 2 в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

На рисунке 3.19 представлена структура сердцевины начальной части экструдированной ампулы и ЭДА. Области I и II находятся на расстоянии 15

и 5 мм от начала образца соответственно. Фазовый состав в области I на 3.20 такой же, как и в области IV на 3.18, с тем лишь отличием, что на 3.19 зерна имеют более вытянутую форму.



№	Al	Ni	Фаза
1	7,70	92,30	Ni
2	23,41	76,59	Ni ₃ Al
3	40,72	59,28	Ni ₅ Al ₃ +NiAl
4	53,79	46,21	NiAl
5	56,51	43,49	NiAl+Ni ₂ Al ₃

№	Al	Fe	Ni	Фаза
1	3,8	1,7	94,5	Ni
2	24,6	0,4	75,0	Ni ₃ Al+поры
3	58,7	1,1	40,2	Ni ₂ Al ₃
4	69,9	29,2	0,9	Fe ₂ Al ₅
5	47,9	51,5	0,6	FeAl
6	2,5	97,2	0,3	Fe

Рисунок 3.19 – Микроструктура области 3 в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al, и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

Таким образом, фазовый состав сердцевины образца от начала зоны пластической деформации до конца экструдированной части не меняется. Фазообразование в сердцевине образца происходит до начала пластической деформации (экструдирования). Фазовый состав области II рисунка 3.19 отличается от остальной части экструдированного образца. Предполагается,

что эта часть образца быстрее выходит из формирующей матрицы и времени нагрева недостаточно для образования фазы NiAl.

Анализ элементного состава по площади позволил оценить распределение элементов в сердцевине образца по длине образца. На рисунке 3.20 представлены кривые распределения элементов в разных областях образца. Ноль на оси абсцисс соответствует стальной заглушке, как на рисунке 3.14. Содержание железа в 95 ат. % в первой области соответствует материалу заглушки ампулы.

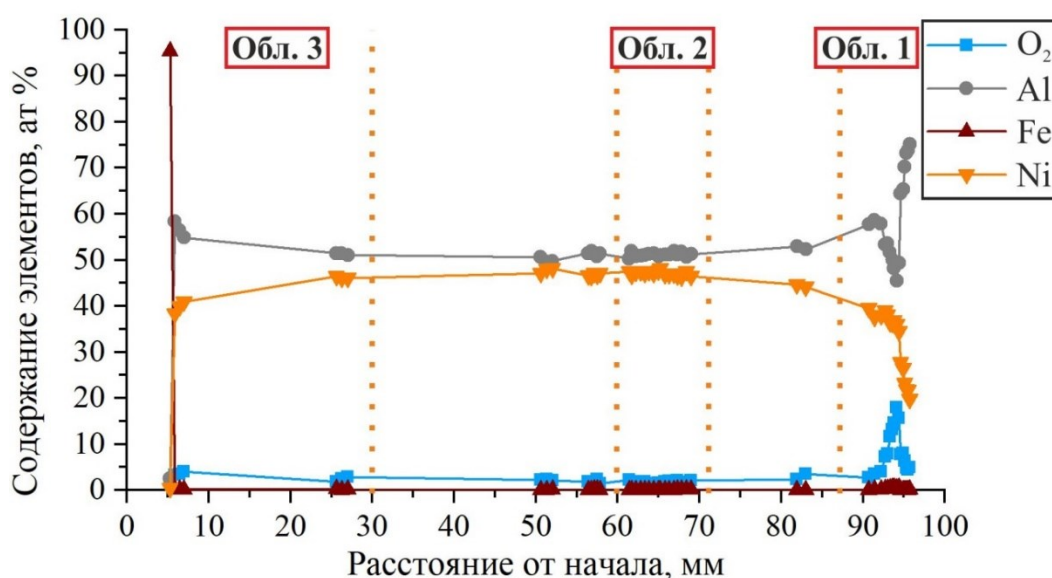


Рисунок 3.20 – Распределение элементов по длине образца, полученного неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al, в ат.%

Как видно из рисунка 3.20, на расстоянии 25–83 мм от начала образца содержание элементов находится в соотношении ~1:1. На расстоянии 5–10 и 92–96 мм наблюдается повышение содержания алюминия и снижение содержания никеля. Такое распределение алюминия и никеля в сердцевине указывает на то, что в процессе ГГЭ расплав алюминия под действием давления, возникающего при пластической деформации, выдавливается и по порам перетекает в области с более низким давлением. Таким образом, в процессе ГГЭ порошковой смеси Ni-Al в сердцевине образца присутствует

массоперенос: алюминий, как наиболее легкоплавкий элемент, выдавливается, формируя слои с высокой концентрацией алюминия в начальной (5–10 мм) и конечной (92–96 мм) частях образца. Такое поведение расплава алюминия объясняет отсутствие пор в области I (94,5–96 мм) на рисунке 3.16. На расстоянии 93–94 мм от начала образца наблюдается повышение содержания кислорода, что соответствует области с высокой пористостью (II на рисунке 3.17).

Для получения монофазного продукта по основной длине сердцевин стержня необходимо проведение предварительной механической активации порошковой смеси Ni-Al. Проведение механической активации смеси позволит снизить температуру начала реакции, что совместно с формированием композитной частицы, возможно, позволит пройти реакции синтеза до начала процесса перетекания алюминия. Также возможно проведение ГГЭ порошковой смеси Ni-Al нестехиометрического состава с избытком алюминия, что позволит компенсировать дефицит алюминия в центральной части, связанного с ее перетеканием. Перспективным также видится нагрев ампулы до температуры выше температуры плавления алюминия при небольшом давлении в камере, выдержке при этой температуре для формирования монофазного продукта в сердцевине и повышением давления газа в камере до рабочих значений для проведения ГГЭ.

В результате данного предположения можно сделать вывод о том, что в условиях эксперимента в данной области происходит перераспределение элементов. Алюминий, как наиболее легкоплавкий элемент, выдавливается из образца на поверхность, формируя слой с высокой концентрацией. Поэтому эту область образца на основе Ni-Al во время ГГЭ можно считать областью с более низким давлением.

3.4. Влияние механической активации исходной порошковой смеси Ni-Al на структуру и состав стержней

Для повышения содержания целевого интерметаллида применяется механическая активация порошковой смеси. Благодаря активации поверхности порошинок и созданию композитных частиц повышается полнота реакции порошковой смеси [78]. Этот метод был применен в исследованиях по ГГЭ реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al и может являться альтернативой увеличению температуры начала ГГЭ.

Для оценки влияния механической активации смеси активация проводилась до получения композитных частиц без образования продуктов реакции. На рисунке 3.21 представлены дифрактограммы механически активированных порошковых смесей. Исходная порошковая смесь Ni-Al была механически активирована на планетарной шаровой мельнице по трем режимам. Активация по первому режиму проводилась в течение 180 с. при соотношении стальных шаров к порошковой смеси 20:1. По второму и третьему режиму активация проходила в течение 90 и 60 с. соответственно при соотношении стальных шаров к порошковой смеси 10:1.

Для установления наличия продуктов реакции порошковой смеси был проведен рентгенофазовый анализ механоактивированных порошковых смесей. Согласно рентгеновским дифрактограммам механоактивированных порошковых смесей (рисунок 3.21), исходные никель и алюминий остаются при активации по второму и третьему режиму. Для проведения ГГЭ была выбрана порошковая смесь, активированная по второму режиму, поскольку в этой смеси отсутствуют продукты реакции, при более продолжительной активации. Экструзия механически активированной порошковой смеси проходила аналогично предыдущим экспериментам. Режимы ГГЭ близки к режимам исследований, представленных предыдущих в параграфах.

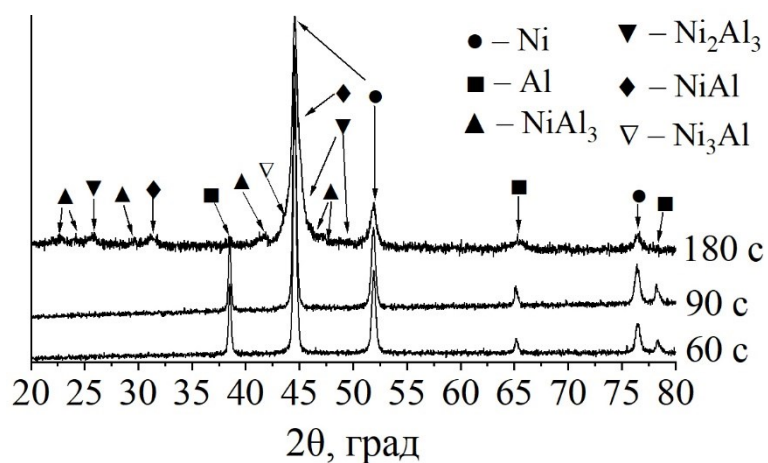


Рисунок 3.21 – Рентгеновские дифрактограммы порошков Ni-Al после механической активации

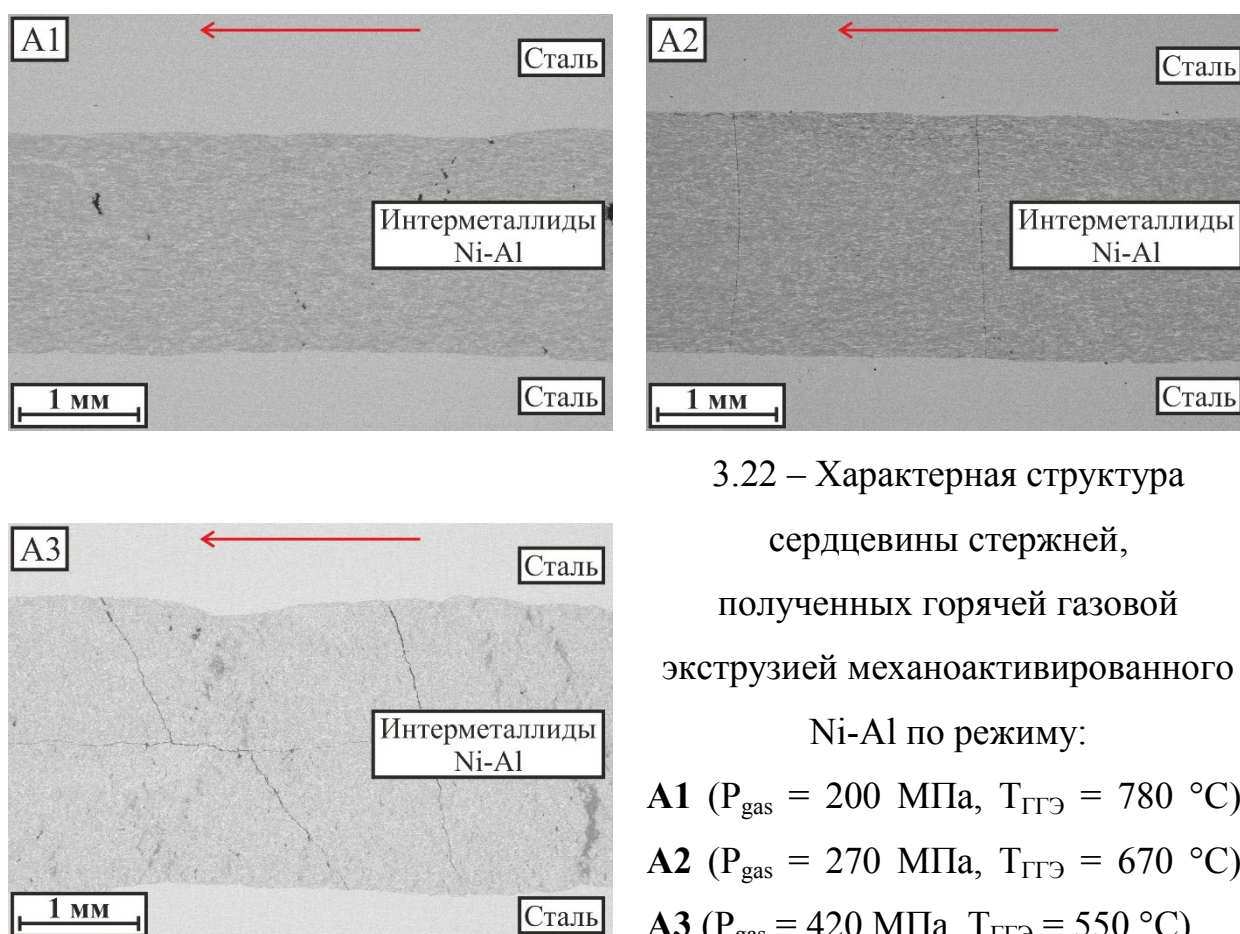
В таблице 3.3 представлены режимы ГГЭ стержней и их результаты РФА.

Таблица 3.3 – Режимы экструзии стержней с механически активированной смесью и результаты КРФА

№	Давление газа, МПа	Температура начала ГГЭ, °С	Скорость экструзии, мм/сек	Фазы, обнаруженные РФА, мас. %	
A1	200	780	~2	NiAl	84
				Ni ₃ Al	9
				Ni	7
A2	270	670	~2	Ni ₂ Al ₃	14
				NiAl	64
				Ni ₃ Al	19
				Ni	3
A3	420	550	~7	NiAl ₃	7
				Ni₂Al₃	56
				Ni ₃ Al	10
				Ni	27

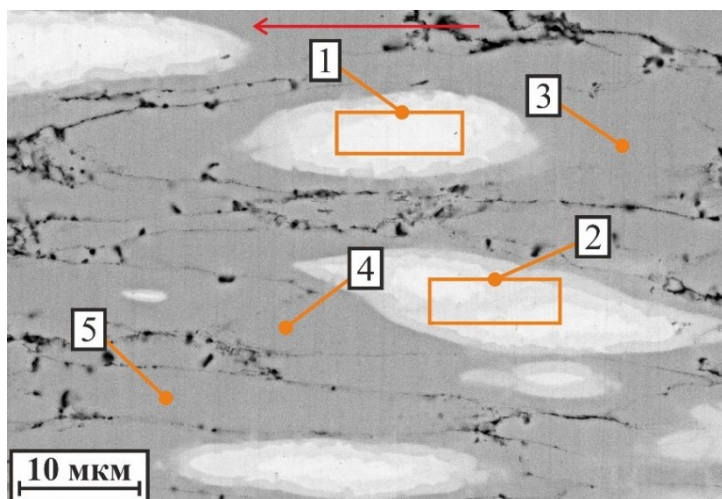
На рисунке 3.22 представлена характерная структура сердцевины стержней А1–А3. Обнаружено, что после ГГЭ в сердцевине стержней А2 и А3 образуются трещины по всей ее длине.

Сердцевина стержня А3 имеет неоднородный диаметр, что может быть следствием низкой температуры нагрева и высокой скоростью ГГЭ, из-за чего наблюдалась скоростная неустойчивость ГГЭ. В сердцевине стержня А1 обнаружены поры и мелкие трещины.



3.22 – Характерная структура сердцевины стержней, полученных горячей газовой экструзией механоактивированного Ni-Al по режиму:
A1 ($P_{\text{gas}} = 200$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 780$ °С),
A2 ($P_{\text{gas}} = 270$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 670$ °С),
A3 ($P_{\text{gas}} = 420$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 550$ °С)

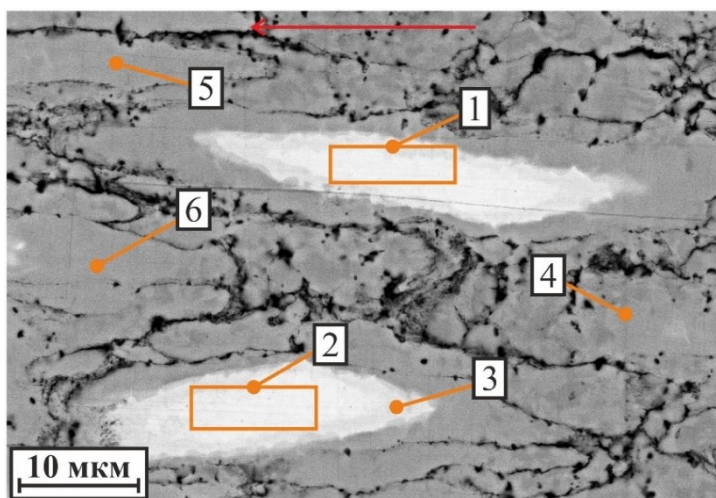
На рисунке 3.23 представлена микроструктура сердцевины стержня А1. Такие трещины могут являться границей между отдельными композиционными частицами, образовавшимися в процессе механической активации. Образование трещин указывает на отсутствие диффузии элементов между частицами.



№	Al	Ni	Фаза
1	14,6	85,4	Ni+Ni ₃ Al
2	20,1	79,9	Ni+Ni ₃ Al
3	54,2	45,8	NiAl
4	54,2	45,8	NiAl
5	53,7	46,3	NiAl

Рисунок 3.23 – Микроструктура сердцевины стержня **A1** (газовая экструзия механоактивированного Ni-Al при $P_{\text{gas}} = 200$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 780$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

На рисунке 3.24 представлена микроструктура сердцевины стержня A2. Данные ЭДА для стержней A1 и A2 коррелируют с данными РФА.



№	Al	Ni	Фаза
1	10,5	89,5	Ni+Ni ₃ Al
2	17,3	82,7	Ni+Ni ₃ Al
3	21,1	78,9	Ni ₃ Al
4	57,9	42,1	NiAl+Ni ₂ Al ₃
5	54,9	45,1	NiAl
6	54,6	45,4	NiAl

Рисунок 3.24 – Микроструктура сердцевины стержня **A2** (газовая экструзия механоактивированного Ni-Al при $P_{\text{gas}} = 270$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 670$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

Содержание никеля в их сердцевине может быть недостаточным для детектирования рентгеновскими методами. Кроме представленных на рисунках 3.23 и 3.24 фаз, в сердцевине стержней A1 и A2 могут

присутствовать тонкие слои таких фаз, как Ni_2Al_3 и Ni_5Al_3 . На это указывает разная контрастность внутри $NiAl$ и в области между $NiAl$ и Ni_3Al . Несмотря на большее содержание фаз $NiAl$ и Ni_3Al , по сравнению со стержнями, рассмотренными выше, недостатком этих стержней является их структура. Как можно видеть из рисунков 3.23 и 3.24, сердцевина содержит большое количество пор и трещин. Такая структура может отрицательно сказываться как на механических, так и на электропроводных свойствах. Большая пористость может быть следствием механической активации в атмосфере воздуха.

На рисунке 3.25 представлена микроструктура сердцевины стержня А3.

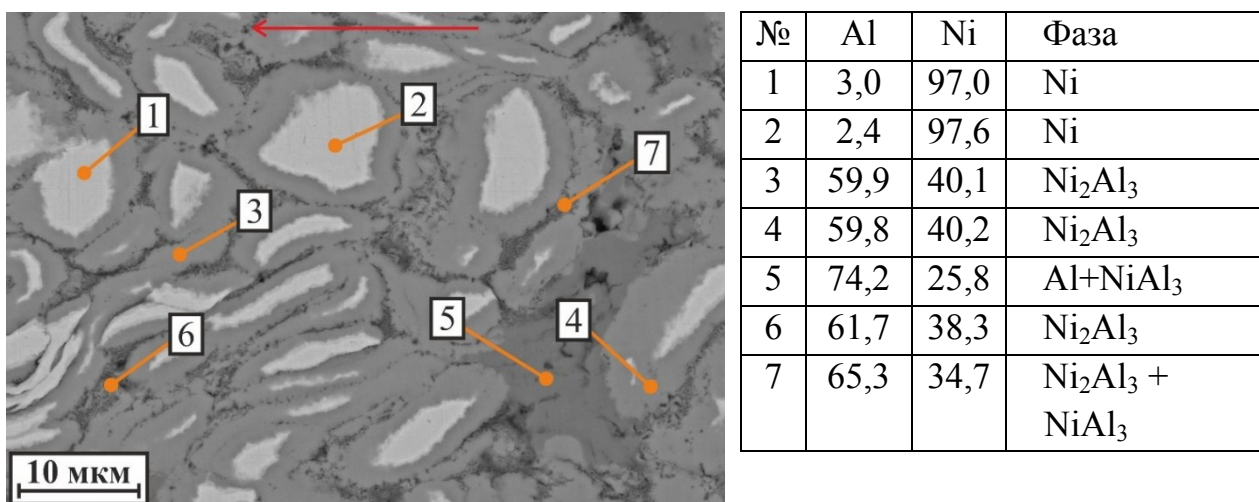


Рисунок 3.25 – Микроструктура сердцевины стержня А3 (газовая экструзия механоактивированного Ni-Al при $P_{gas} = 420$ МПа, $T_{ГЭ} = 550$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

В случае стержня А3 имеются расхождения между фазами, обнаруженными РФА, и вероятными фазами, полученными из данных ЭДА. Ввиду того, что между Ni и Ni_2Al_3 по контрасту не выделяется какая-либо еще фаза, расхождение в данных ЭДА и РФА можно объяснить макронеоднородностью фазового состава по длине стержня. Аналогичная

неоднородность по длине была показана в главе 3.1 в стержне, полученном при близких режимах ГГЭ.

3.5. Выводы по главе 3

Из исследования по ГГЭ реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al можно сделать следующие выводы:

- Впервые проведена ГГЭ реакционноспособных порошковых смесей Ni-Al в стальной оболочке, совмещенная с экзотермическим синтезом интерметаллидов данной системы. Определена зависимость структуры, фазового состава и механических свойств, полученных композиционных материалов на основе интерметаллидов Ni-Al, от параметров ГГЭ. Структура сердцевины стержня после ГГЭ представляет из себя вытянутые зерна продуктов реакции с микротрещинами в областях содержания интерметаллида Ni₂Al₃;

- Наибольшее содержание целевой фазы NiAl обнаружено при температуре начала ГГЭ ~750 °С и давлении газа в камере ~ 200 МПа;

- После ГГЭ средняя микротвердость сердцевины стержней повышается благодаря образованию интерметаллидов (со 100 HV до 840 HV), при этом низкотемпературная прочность может не доходить до уровня стальной оболочки. Для достижения более высокой низкотемпературной прочности композиционного стержня необходимо наличие в интерметаллидной сердцевине пластичных Ni и Al, что достигается при экструзии с $T_{ГГЭ} \sim 600$ °С и $P_{gas} \sim 400$ МПа. При ГГЭ стержней под давлением газа ~ 200 и ~300 МПа (при содержании NiAl более 60%) в процессе испытания стержней на трехточечный изгиб происходит хрупкое разрушение сердцевины;

- Определены этапы структуро- и фазообразования в сердцевине из порошковой смеси в процессе ГГЭ. Показано, что реакция синтеза начинается на границе зерен никеля и алюминия. В начальной области

стержня низкий уровень полноты реакции. Таким образом, в начальный момент экструзии процесс деформации опережает реакцию синтеза. За счет повышения температуры как из-за внешнего нагрева, так и внутреннего, экзотермическая реакция начинает опережать деформацию, несмотря на теплопотери от стальной оболочки.

- Реакция синтеза проходит до начала пластической деформации, поэтому предполагается, что деформация незначительно влияет на процесс синтеза материалов. Также в сердцевине стержня было обнаружено перетекание легкоплавкой компоненты порошковой смеси, что обуславливает многофазовый состав сердцевины.

- Установлено, что при горячей газовой экструзии механически активированной порошковой смеси при температуре $T_{ГГЭ} \sim 750$ °С и давлении $P_{gas} \sim 200$ МПа содержание фазы NiAl в среднем повышается на $\sim 10\%$ и на $\sim 40\%$ при $T_{ГГЭ} \sim 650$ °С и $P_{gas} \sim 300$ МПа. При этом обнаружено большое количество трещин. Также обнаружено, что реакция в механоактивированной порошковой смеси локализована в пределах одной композитной частицы.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ MgB_2 СОВМЕЩЕНИЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Для исследования возможности совмещения экзотермической химической реакции, с образованием керамики, и ГГЭ была использована двойная система Mg-B. При горении данной порошковой смеси могут образоваться такие фазы, как MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 и MgB_{20} .

Наибольший интерес вызывает фаза MgB_2 , так как она является высокотемпературным сверхпроводником, который синтезируется в процессе реакции элементарных порошков магния и бора. Благодаря относительной простоте получения материала и высокой температуре начала перехода в сверхпроводящее состояние ($T_C = 39-40$ К) этот материал является более дешевой заменой классическим сверхпроводникам. Однако из-за особенностей сверхпроводника применение его возможно только в зонах без сильного радиационного воздействия.

4.1. Влияние параметров горячей газовой экструзии

На основе установленных взаимосвязей между параметрами ГГЭ, структурой и фазовым составом полученных материалов в системе Ni-Al были выбраны режимы ГГЭ реакционноспособной порошковой смеси Mg-2B. Были проведены эксперименты по ГГЭ при трех разных режимах. В таблице 4.1 представлены режимы экструзии, максимальный диаметр полученных стержней и результаты РФА.

Во всех трех экспериментах процесс нагрева был неравномерным, так как во время ГГЭ повышали силу тока. Указанное в таблице 4.1 давление представляется собой среднее значение давления газа в течение эксперимента. К примеру, входная часть ампулы М2 недостаточно

уплотнилась в матрице, из-за чего при высоком давлении газ начал выходить, что потребовало включения компрессора для поддержания необходимых условий экструзии.

Таблица 4.1 – Режимы горячей газовой экструзии и результаты РФА

№	Давление газа, МПа	Температура начала ГГЭ, °С	Скорость экструзии, мм/сек	Макс. диаметр стержней, мм	Результаты РФА, мас.%
M1	220	670	1	6,3	Mg 11 MgB₂ 66 MgO 16 MgH ₂ 7
M2	280	640	2	6,15	Mg 23 MgB₂ 33 MgO 25 MgH ₂ 19
M3	320	610	5	6,4	Mg 75 MgB ₂ 15 MgO 13

При низком давлении газа и температуре выше температуры плавления магния, доля исходного магния падает до 9,5 %, а доля продуктов повышается до 40–50%. Во всех случаях РФА показал наличие в сердцевине оксида магния, что может ухудшить проводящие свойства материала. Скорость нагрева стержня M2 равна 150 °С /мин, в то время как скорость нагрева стержней M1 и M3 равна 240 °С /мин. Сильное различие в скоростях нагрева объясняется непостоянством давления в камере высокого давления в процессе ГГЭ стержня M2.

На рисунке 4.1 представлена структура стержней с сердцевиной на основе MgB₂. Диаметр сердцевины стержня M2 неоднороден по длине, однако в этом стержне меньше всего трещин между сердцевиной и оболочкой. Диаметр сердцевины стержней M1 и M2 однороден по длине, обнаружены трещины между сердцевиной и оболочкой. Также в этих

стержнях обнаружены области накопления магния (светлые участки в сердцевине), т.е. имеется перетекание легкоплавкой компоненты системы.

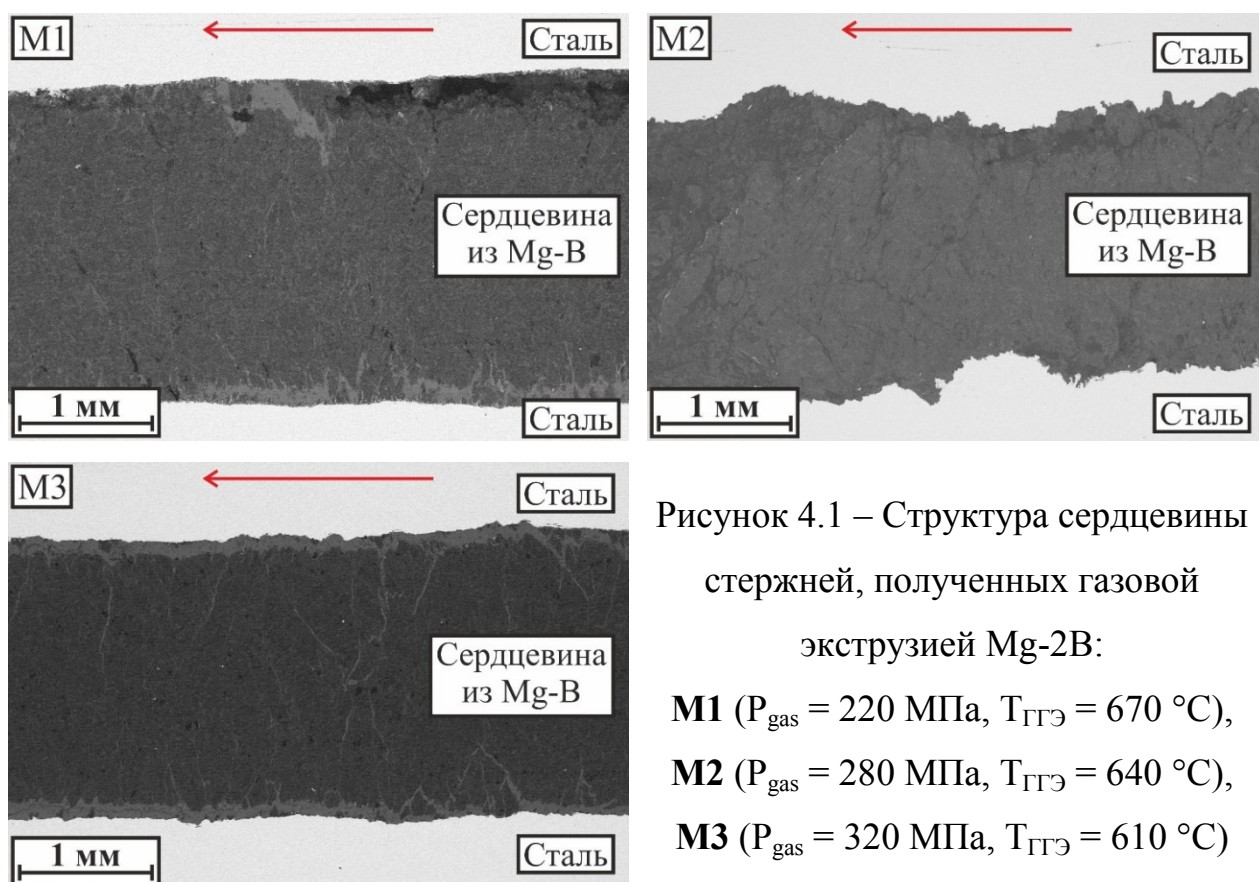


Рисунок 4.1 – Структура сердцевины стержней, полученных газовой экструзией Mg-2В:

M1 ($P_{\text{gas}} = 220$ МПа, $T_{\text{ГТЭ}} = 670$ °С),

M2 ($P_{\text{gas}} = 280$ МПа, $T_{\text{ГТЭ}} = 640$ °С),

M3 ($P_{\text{gas}} = 320$ МПа, $T_{\text{ГТЭ}} = 610$ °С)

В сердцевине стержня М3 непрореагировавший магний образует прослойку между сердцевиной и оболочкой. Также в М3 можно выделить каналы, по которым проходило перетекание магния.

На полученных изображениях более темные участки соответствуют более легким элементам (бору), светлые – более тяжелым (магнию, железу). Однако при детектировании бора СЭМ работает на пределе своих возможностей, поэтому содержание бора в точке или области анализа носит больше полуколичественный характер.

На рисунке 4.2 представлены рентгеновские дифрактограммы сердцевины стержней. Поскольку в качестве исходника использовался аморфный бор, на рентгеновских дифрактограммах пик бора не обнаруживается.

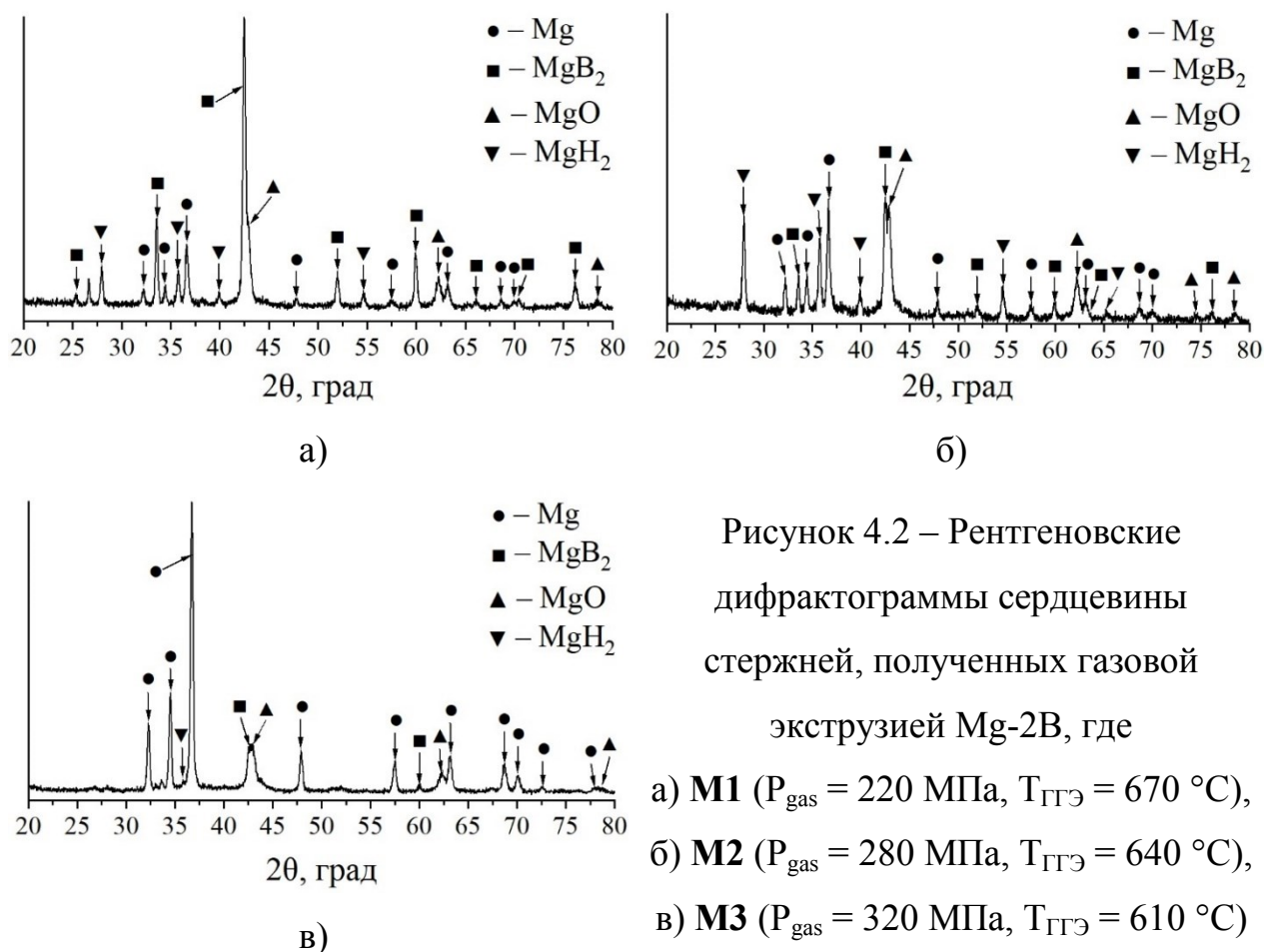


Рисунок 4.2 – Рентгеновские дифрактограммы сердцевин стержней, полученных газовой экструзией Mg-2B, где

- а) **M1** ($P_{\text{gas}} = 220$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 670$ °С),
- б) **M2** ($P_{\text{gas}} = 280$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 640$ °С),
- в) **M3** ($P_{\text{gas}} = 320$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 610$ °С)

После ГГЭ стержней наблюдалось «вздутие» стержней изнутри, поэтому диаметр стержней был различным. Максимальное увеличение диаметра стержней меняется в зависимости от режима ГГЭ. Было произведено измерение диаметра каждого стержня через определенные промежутки. Результаты измерений приведены на рисунке 4.3.

Диаметр стержней по длине различается из-за адсорбированных бором газов, выделяющихся в процессе реакции синтеза. Предполагается, что аморфный бор в процессе подготовки порошковой смеси и компактов адсорбировал большое количество воды и кислорода из воздуха.

В процессе нагрева и реакции порошковой смеси выделяются и расширяются адсорбированные газы. Чем больше адсорбированных газов вступает в реакцию с магнием, тем меньше деформация оболочки стержней после газовой экструзии.

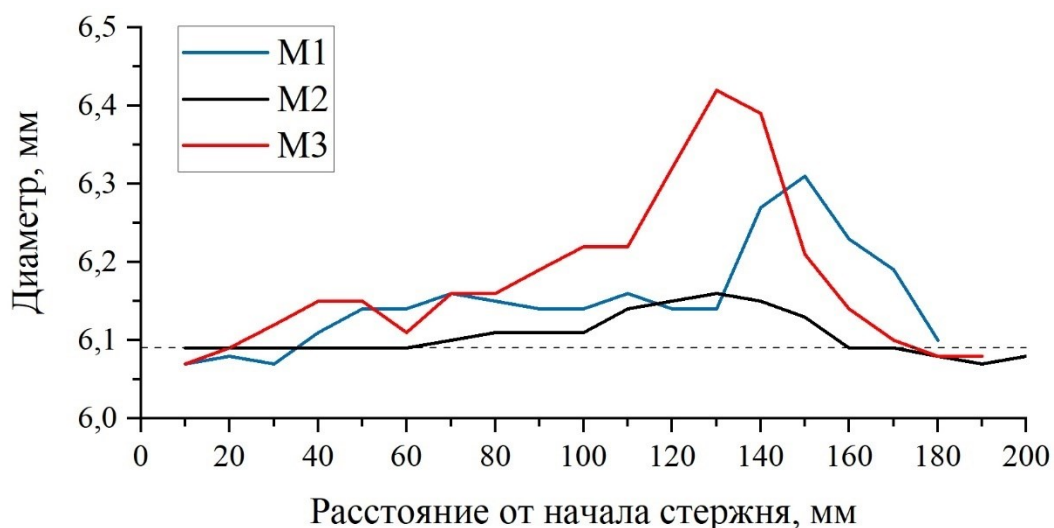
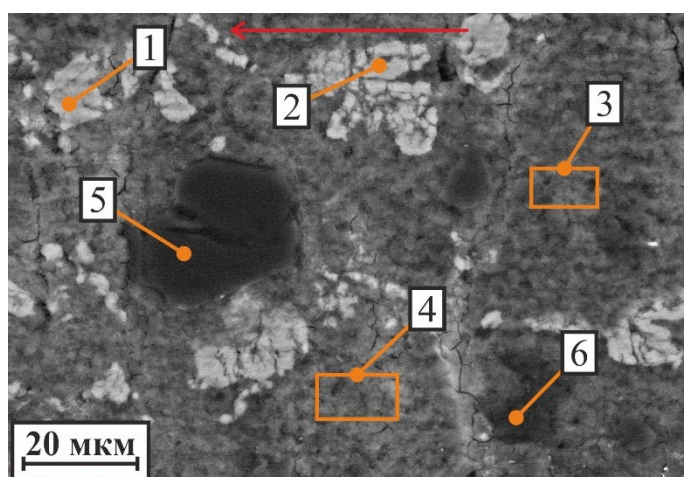


Рисунок 4.3 – Изменение диаметра стержней М1–М3, полученных газовой экструзией Mg-2В, по длине

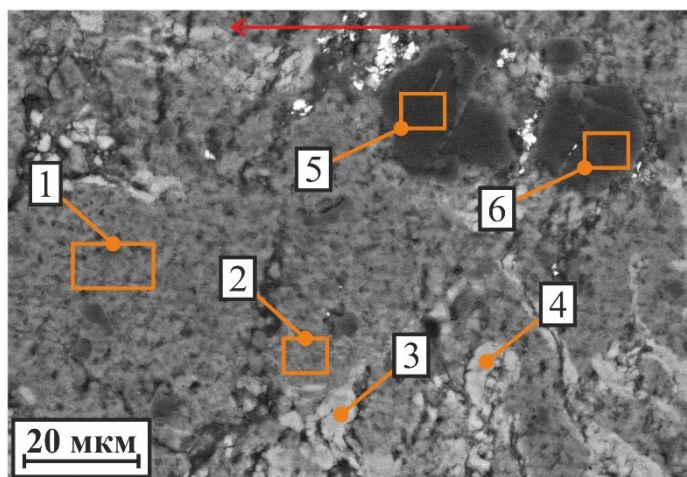
На рисунке 4.4 представлена микроструктура стержня М1. Согласно данным ЭДА и РФА, в сердцевине стержня были обнаружены такие соединения, как MgB_2 и MgO , а также исходный бор. Фазы, представленные на рисунке 4.4, определены из РФА, контрастности получаемого изображения и анализа содержания магния и кислорода при помощи ЭДА.



№	В	O ₂	Mg	Фаза
1	19,6	45,1	35,3	MgO
2	34,6	38,2	27,2	MgO
3	76,3	11,2	12,6	MgB ₂
4	75,7	11,9	12,4	MgB ₂
5	96,8	2,0	1,2	В
6	92,6	1,6	5,7	В

Рисунок 4.4 – Микроструктура сердцевины стержня М1 (газовая экструзия Mg-2В при $P_{\text{gas}} = 220$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 670$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

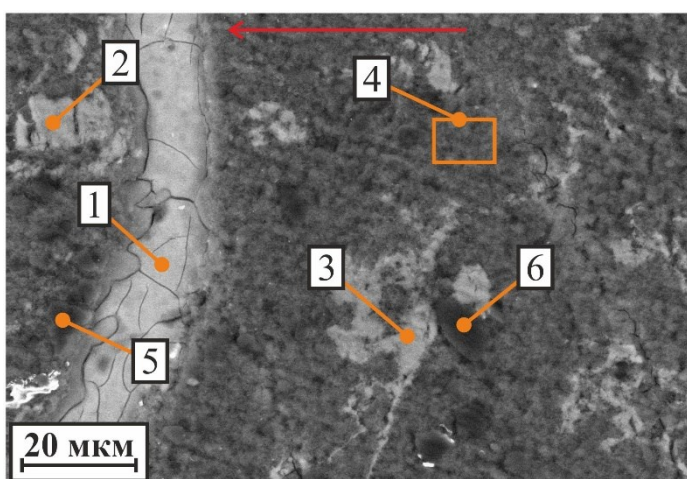
На рисунке 4.5 представлена микроструктура стержня М2. Согласно данным ЭДА, в сердцевине стержня были обнаружены такие же соединения, как и в М1. Кроме того, в сердцевине были обнаружены частицы магния.



№	B	O ₂	Mg	Фаза
1	76,4	7,0	16,6	MgB ₂
2	72,2	6,8	21,0	MgB ₂
3	23,5	41,7	34,8	MgO
4	32,4	37,1	30,5	MgO
5	93,9	1,4	4,7	B
6	93,5	0,8	5,7	B

Рисунок 4.5 –Микроструктура сердцевины стержня **М2** (газовая экструзия Mg-2В при $P_{\text{gas}} = 280$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 640$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

На рисунке 4.6 представлена микроструктура стержня М3.



№	B	O ₂	Mg	Фаза
1	16,4	12,8	70,8	Mg
2	21,0	44,3	34,7	MgO
3	32,4	38,3	29,3	MgO
4	68,8	9,4	21,9	MgB ₂ +B
5	93,0	0,6	6,4	B
6	91,4	1,4	7,2	B

Рисунок 4.6 –Микроструктура сердцевины стержня **М3** (газовая экструзия Mg-2В при $P_{\text{gas}} = 320$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = 610$ °С) и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

Согласно данным ЭДА и РФА, в сердцевине стержня обнаружены такие соединения, как MgB_2 и MgO , а также чистые магний и бор. Как видно из рисунка 4.6, магний в стержне М3 содержится в виде своеобразных полос. Также исследование микроструктуры пограничных областей показало накопление магния на границе «сталь-сердцевины» с образованием переходного слоя. Такое накопление магния было обнаружено только в стержне М3. Также в сердцевине стержня содержание бора в областях, соответствующих MgB_2 , высокое и соответствует области существования фазы MgB_4 . Однако рентгенофазовым анализом MgB_4 не был обнаружен. Можно предположить, что содержание фазы в сердцевине недостаточно для его детектирования рентгеновскими методами. Образование соединения MgB_4 часто связано с растворением фазы MgB_2 при больших температурах нагрева смеси. Но при более высоких температурах начала ГГЭ соединение MgB_4 также не было обнаружено, а в области содержания MgB_2 содержание бора находится в пределах существования сверхпроводящей фазы. Исходя из этого можно сделать вывод, что в сердцевине стержня М3 содержатся MgB_2 с растворенным в объеме бором, магний, в виде полос шириной 20 мкм и переходного слоя, и бор, в виде небольших включений и зерна MgO .

На рисунке 4.7 представлены графики зависимости магнитного момента в сердцевине стержней М1 – М3 от температуры. Магнитный момент на рисунке указан в относительных единицах. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_C) для всех стержней отличается. Наибольшей T_C , равной 38 К, обладает сердцевина стержня М1, где больше всего сверхпроводящей фазы (66 мас. %, согласно КРФА в таблице 4.1). Наименьшая критическая температура (32 К) обнаружена в стержне М2 (33 мас. % MgB_2). В стержне М3 $T_C = 33$ К, но из-за небольшого содержания сверхпроводящей фазы в сердцевине (15 мас. %) наблюдается наименьшее изменение магнитной восприимчивости при охлаждении.

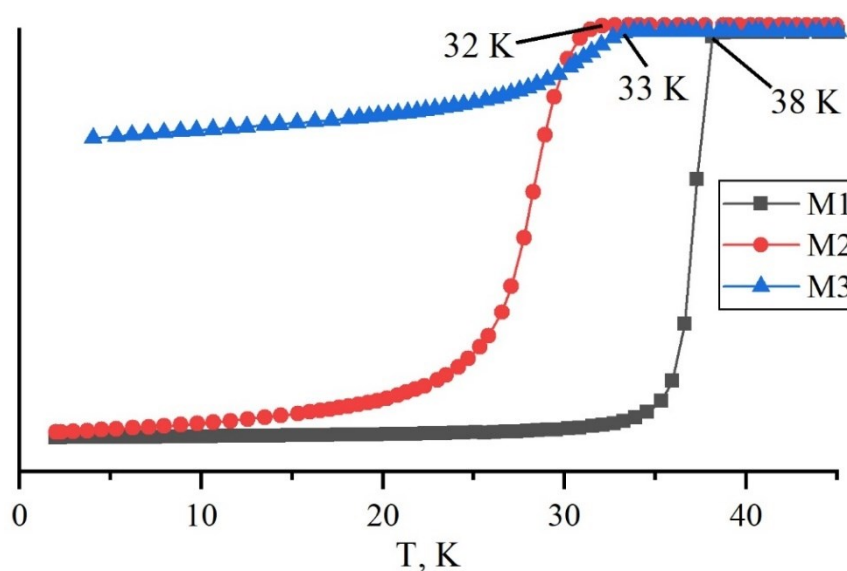


Рисунок 4.7 – Зависимость магнитного момента сердцевины стержней на основе MgB_2 от температуры

4.2. Выводы по главе 4

Из исследования по ГГЭ реакционноспособной порошковой смеси Mg-2В можно сделать следующие выводы:

- Впервые проведена ГГЭ реакционноспособных порошковых смесей Mg-2В в стальной оболочке, совмещенная с экзотермическим синтезом сверхпроводящей фазы MgB_2 ;
- Определена зависимость структуры и фазового состава полученных композиционных материалов на основе диборида магния от параметров ГГЭ. Наибольшее содержание MgB_2 обнаружено при температуре начала ГГЭ, превышающей температуру плавления магния, и давлении газа в камере 220 МПа;
- Все стержни после газовой экструзии претерпели деформацию из-за повышенного выделения газов, поглощенных аморфным бором. Большую деформацию претерпели стержни, с меньшим содержанием MgO и MgH_2 ;

- При давлении газа в камере 320 МПа и температуре начала ГГЭ ~610 °С обнаружено перетекание магния. При этом образуется переходной слой из магния между стальной оболочкой и сердцевиной;
- Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние в стержне, полученном при давлении 220 МПа и температуре начала экструзии 670 °С, составляет 38 К. В стержнях, полученных при более высоких давлениях (280 и 320 МПа), температура начала перехода в сверхпроводящее состояние ниже, поэтому наиболее оптимальным параметром получения сверхпроводящей фазы методом горячей газовой экструзии реакционноспособной смеси Mg-B является давление в камере 220 МПа и температура начала экструзии 670 °С.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Для повышения полноты синтеза реакционноспособной порошковой смеси применяется его механоактивация или уменьшается размер частиц исходной тугоплавкой компоненты. Как было показано выше, механоактивация порошковой смеси может повысить полноту синтеза смеси при ГГЭ, однако при этом увеличивается количество трещин, что может ухудшить свойства стержня. Авторами предыдущих исследований было установлено, что уменьшение размера зерен тугоплавкой компоненты не влияет на фазовый состав конечного продукта, однако при этом отмечается уменьшение энергии воспламенения, размера зерна продуктов реакции, повышение скорости реакции, температуры горения смеси, начальной и конечной плотности [24, 87–90]. Уменьшение размера зерна легкоплавкой компоненты системы не влияет на фазовый состав продуктов, но при этом отмечается снижение скорости горения [24, 91, 92]. Также уменьшение размеров частиц легкоплавкой компоненты может привести к появлению конкурирующих экзо- и эндотермических реакций, что может снизить полноту реакции при наличии дополнительных теплотерь (теплотери от стальной оболочки, как в случае ГГЭ) [93].

Поскольку появление многофазового продукта реакции характерно для процесса газовой экструзии, а СВС смеси на воздухе Ni-Al приводит к образованию монофазного продукта, изменение характеристик процесса реакции и синтеза посредством уменьшения размера тугоплавкой компоненты реакционноспособной системы является наиболее перспективным способом повышения полноты реакции в процессе ГГЭ.

Уменьшение тугоплавкой компоненты вплоть до наноразмера может также положительно сказаться на полноте синтеза, при условии сохранения контакта между частицами легкоплавкого порошка. Использование нанопорошков приводит к уменьшению размера зерен продукта реакции, что

положительно влияет на функциональные и механические свойства материала [89]. Ранее методом ГГЭ уже были экструдированы компакты из нанопорошков никеля и железа. В исследовании отмечалось значительное уменьшение пористости нанопорошковых прессовок [68]. Таким образом, ГГЭ устраняет такие недостатки нанопорошков, как плохая прессуемость и уплотнение. Наиболее значительным недостатком является пиррофорность нанопорошков. В работе [68] пассивация нанопорошковых прессовок проводилась в потоке аргона с небольшим содержанием кислорода более 2 часов. В данной главе рассматривается новый способ пассивации нанопорошковых компактов никеля и железа их выдержкой на воздухе [94–96]. В результате исследования термостабильности определена возможность применения пассивированных новым способом нанопорошков в методе ГГЭ [95, 96]. Выбор никеля и железа объясняется тем, что в предыдущих исследованиях была показана возможность консолидации нанопорошков этих элементов [68].

5.1. Исследование саморазогрева нанопорошковых компактов и определение режима пассивации

Вначале исследовался саморазогрев пиррофорных и пассивированных компактов, определялось оптимальное время пассивации нанопорошковых компактов никеля и железа. Для этого компакты устанавливались на теплоизоляционную подложку в атмосфере воздуха. Саморазогрев определялся съемкой на тепловизор температуры компактов. Оптимальное время пассивации устанавливалось выдержкой бюксов на воздухе от 10 до 40 мин. и исследованием саморазогрева.

Пиррофорные компакты никеля разогревались до 600 °С, железа – до 450 °С. Температура саморазогрева компактов никеля, выдержанных менее 15 мин., и железа, выдержанных менее 25 мин., не отличалась от температуры саморазогрева пиррофорных компактов, что указывает на

отсутствие пассивации. Компакты никеля и железа, выдержанные на воздухе в закрытых бюксах 15 мин. и 25 мин. соответственно, разогревались с задержкой от 10 до 30 с. Зависимости времени задержки саморазогрева нанопорошковых компактов от времени их выдержки на воздухе и элементного состава не было обнаружено. На рисунке 5.1 представлены кадры саморазогрева пиррофорных нанопорошковых компактов, полученные при помощи тепловизора [95, 96].

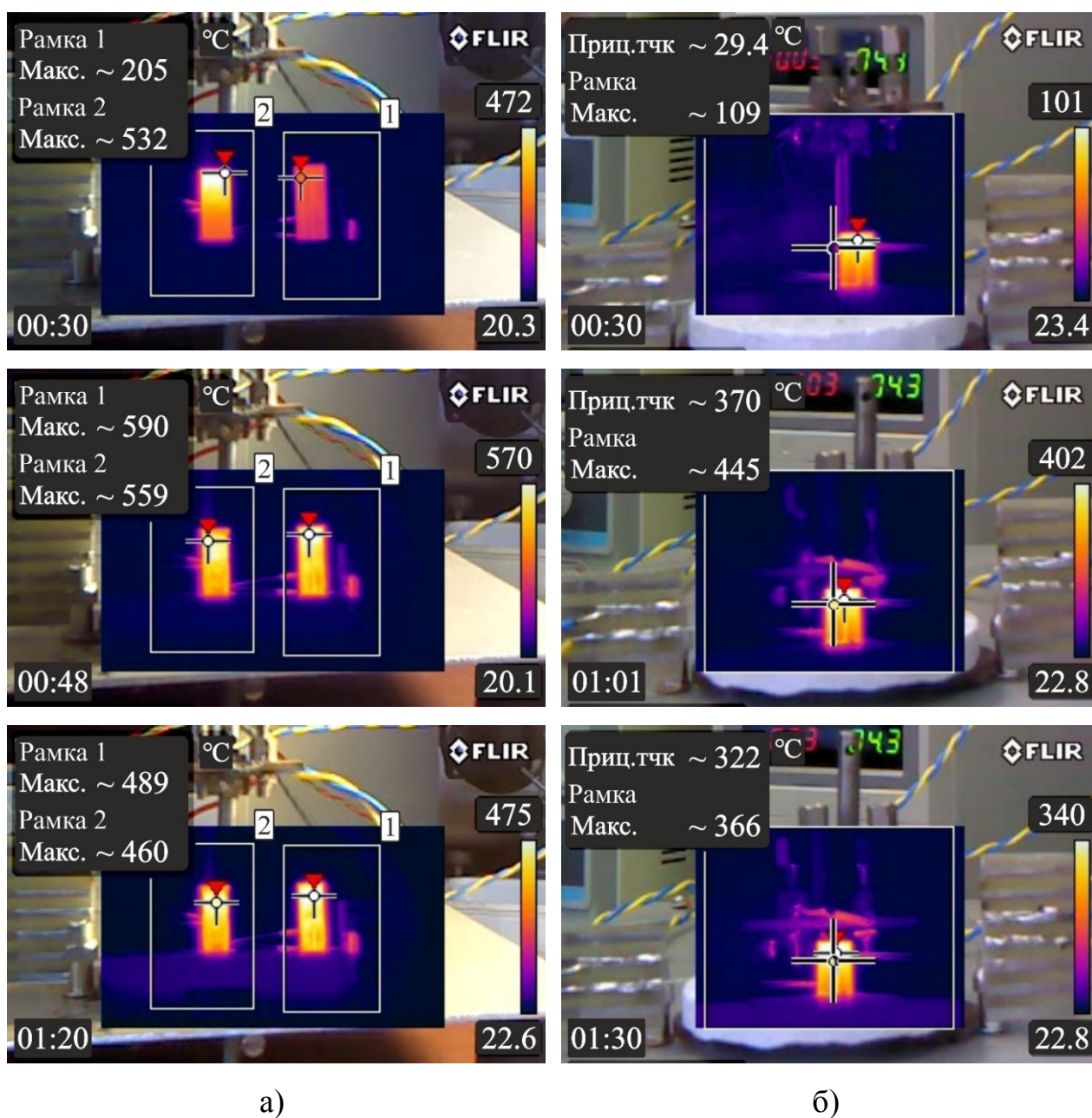


Рисунок 5.1 – Кадры саморазогрева пиррофорных нанопорошковых компактов: а) никелевые компакты; б) железные компакты

Нанопорошковые компакты никеля и железа, выдержанные от 20 и от 30 мин. соответственно, разогревались менее 50 °С (компакты из никеля до 48 °С, железа – до 29 °С). Низкая температура саморазогрева указывает на пассивацию нанопорошковых компактов и отсутствие самоподдерживающегося процесса окисления нанопорошков. На рисунке 5.2 представлены кадры саморазогрева пассивированных нанопорошковых компактов.

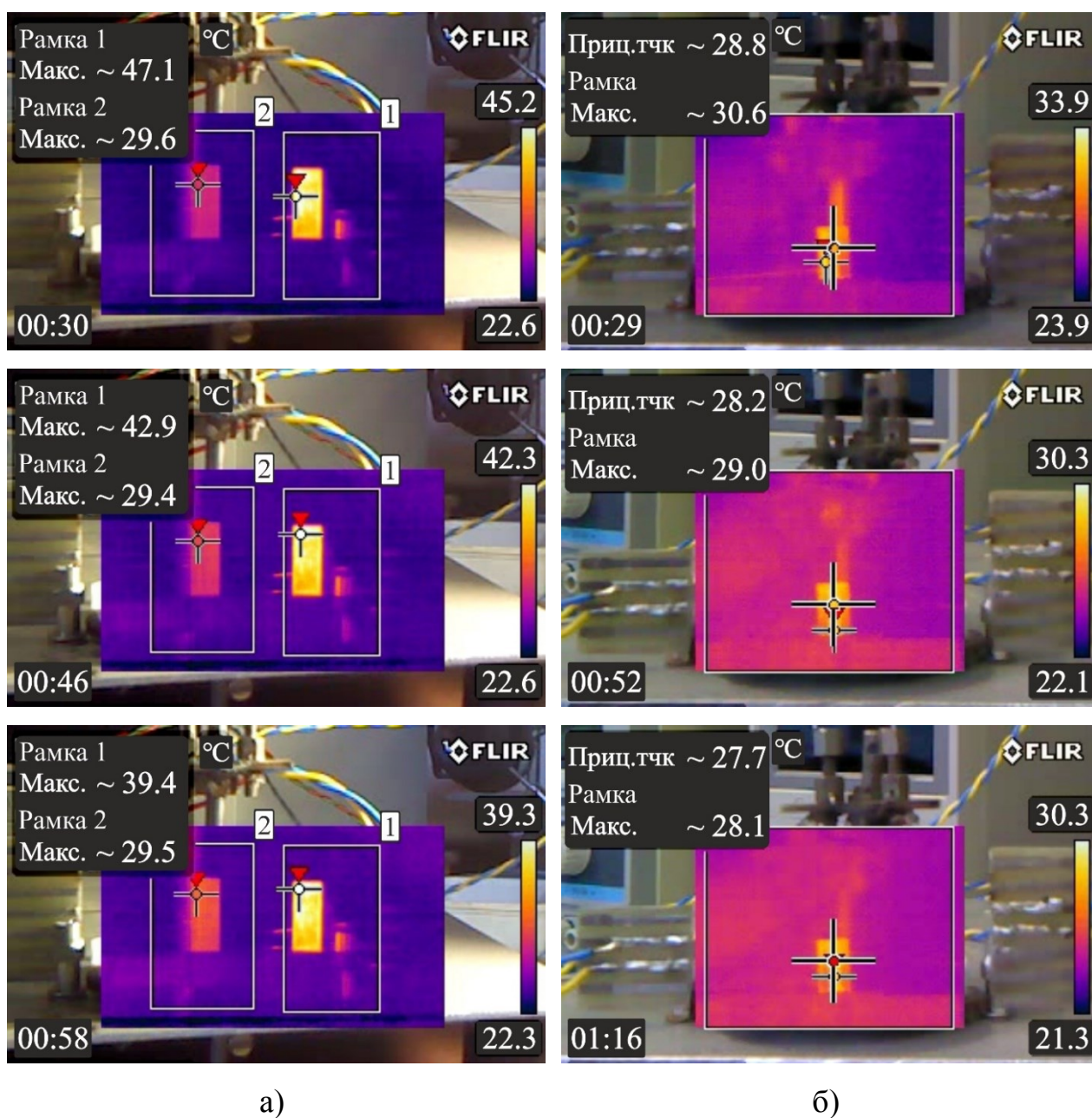


Рисунок 5.2 – Кадры саморазогрева пассивированных нанопорошковых компактов: а) никелевые компакты; б) железные компакты

Для подтверждения пассивации компактов с сохранением химической активности при нахождении закрытых бюксов на воздухе продолжительное время, были проведены эксперименты по принудительному инициированию окисления. Нанопорошковые компакты с низкой температурой нагрева (до 50 °С) поджигали вольфрамовой спиралью. На рисунке 5.3 представлены кадры горения пассивированных нанопорошковых компактов.

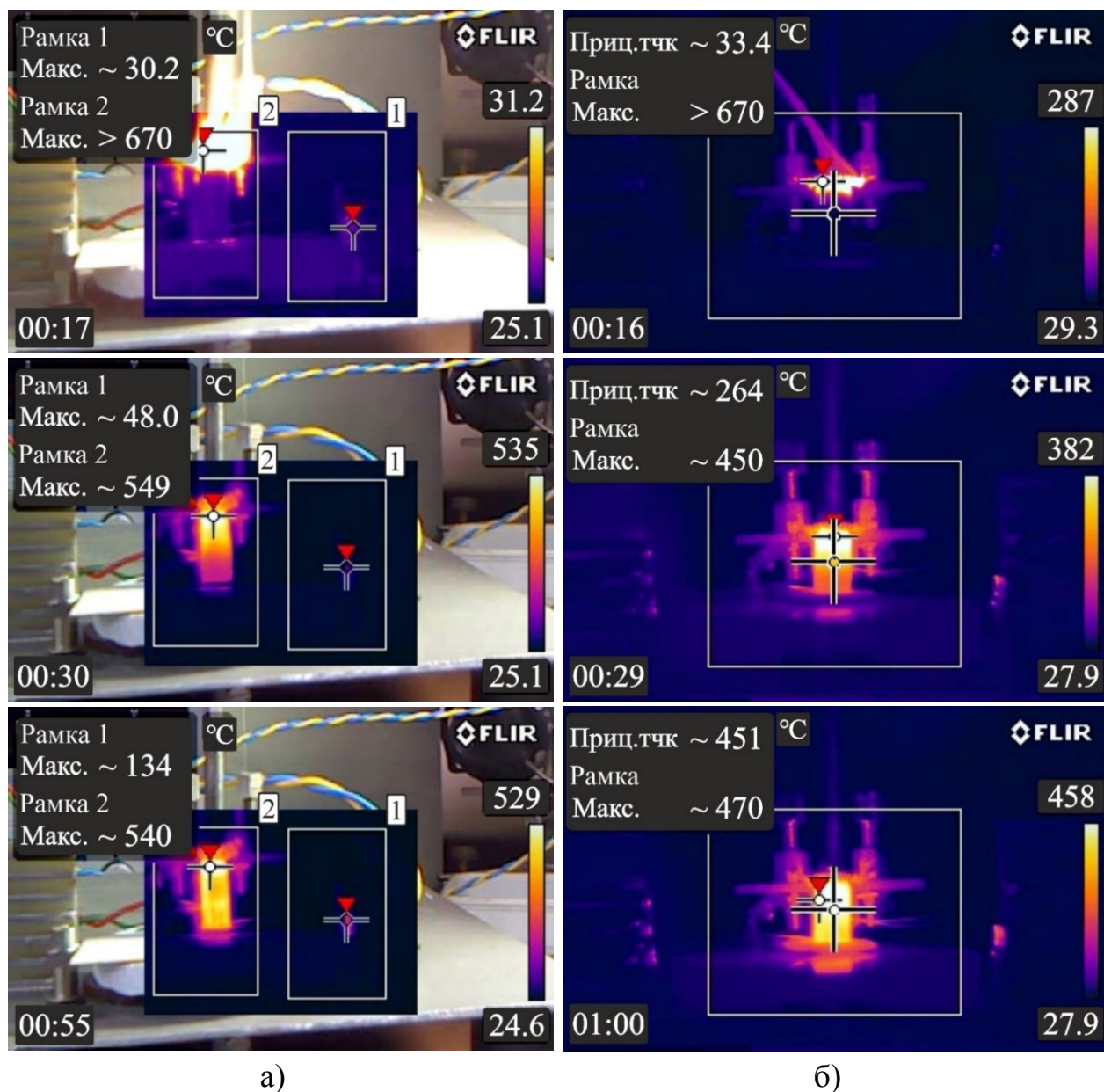


Рисунок 5.3 – Кадры воспламенения вольфрамовой спиралью пассивированных нанопорошковых компактов: а) никелевые компакты; б) железные компакты

Локальный нагрев инициировал распространение волны горения по образцу, в процессе чего менялся цвет поверхности компакта. Благодаря этому можно было определить скорость распространения волны горения из видеок кадров, снятых на тепловизор и видеокамеру. Линейная скорость горения нанопорошковых компактов никеля и железа совпадает и равна ~ 3 мм/с. Воспламенению вольфрамовой спиралью подвергались и компакты после саморазогрева, но реакции в компактах не наблюдалась. Таким образом, при нахождении боек с нанопорошковыми компактами на воздухе более 20 мин. проходит их пассивация с сохранением реакционной способности.

После проведения экспериментов по саморазогреву компактов был проведен РФА пассивированных и сгоревших компактов для сравнительного анализа. Съемка дифрактограмм центральных и поверхностных областей в каждом компакте проводилась отдельно. На рисунке 5.4 показана схема.

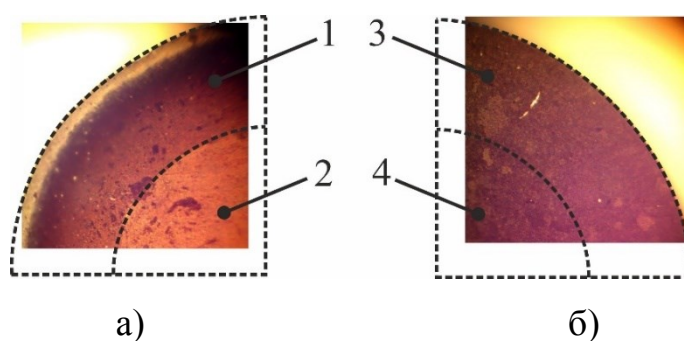


Рисунок 5.4 – Схема образцов для РФА, сгоревшего а) и пассивированного б) компактов, где 1 и 3 – крайняя область, 2 и 4 – центр саморазогретого и пассивированного компактов соответственно

Цифры на рисунке 5.4 соответствуют номеру дифрактограммы на рисунке 5.5. Как видно из дифрактограмм, в компактах после саморазогрева содержание оксидов в поверхностной области (кривая 1 на рисунке 5.5) существенно выше, чем в центре (кривая 2 на рисунке 5.5). Результаты РФА свидетельствуют о поверхностном взаимодействии нанопорошковых

компактов с воздухом при саморазогреве. Также, согласно дифрактограммам, компакты из нанопорошков никеля при саморазогреве окисляются активнее по сравнению с компактами из железа, так как главный пик, соответствующий NiO, по интенсивности близок к пику никеля. Интенсивность главного пика Fe₂O₃ составляет менее половины пика железа.

В пассивированных компактах из нанопорошков никеля не обнаружено пиков NiO (кривые 3, 4 на рисунке 5.5а). Пики, соответствующие NiO, появляются в компактах после саморазогрева, в поверхностных областях их интенсивность повышается. В пассивированных компактах из нанопорошков железа пики Fe₂O₃ обнаруживаются как в центре, так и в поверхностных областях (кривые 3, 4 на рисунке 5.5б). Такое же содержание Fe₂O₃ обнаружено в центре компакта после саморазогрева. Таким образом, результаты РФА для пассивированных компактов указывают на то, что процесс пассивации происходит во всем объеме компакта, в отличие от окисления при саморазогреве.

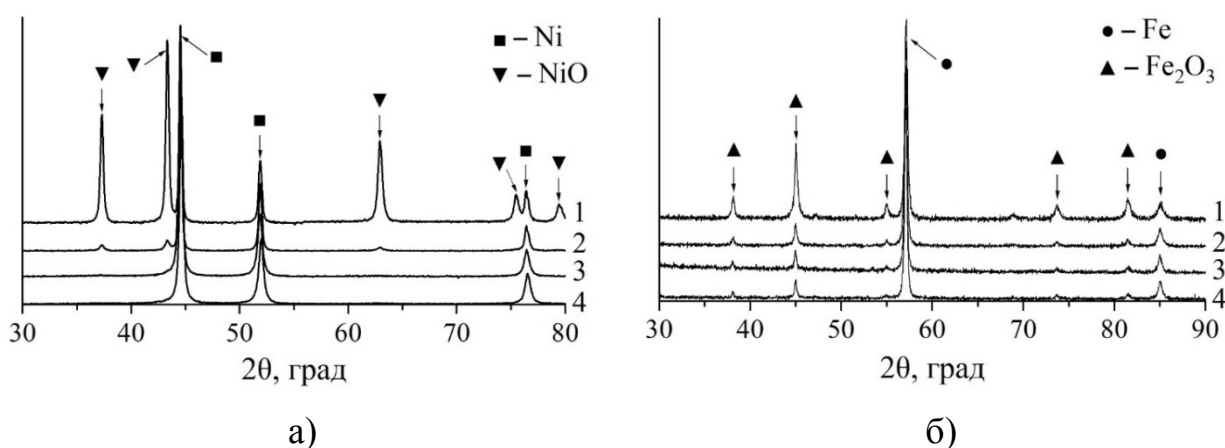


Рисунок 5.5 – Рентгеновские дифрактограммы нанопорошковых компактов из а) никеля и б) железа после саморазогрева и пассивации

5.2. Исследование термостабильности нанопорошковых компактов

На следующем этапе исследований была определена термостабильность пассивированных компактов из нанопорошков на воздухе. Для этого были взяты три компакта с одинаковыми условиями пассивации, один из которых был отправлен на РФА, дифрактограмма этого компакта представлена на рисунке 5.6 под номером I. Два других проходили процедуру термообработки в печи в воздушной атмосфере: один выдерживался 60 мин. при температуре 110 °С (II на рисунке 5.6), другой – 30 мин. при 180 °С (III на рисунке 5.6). Режимы термообработки были одинаковы для компактов из нанопорошков никеля и железа. После процедуры термообработки два оставшихся компакта также были отправлены на РФА [95, 96].

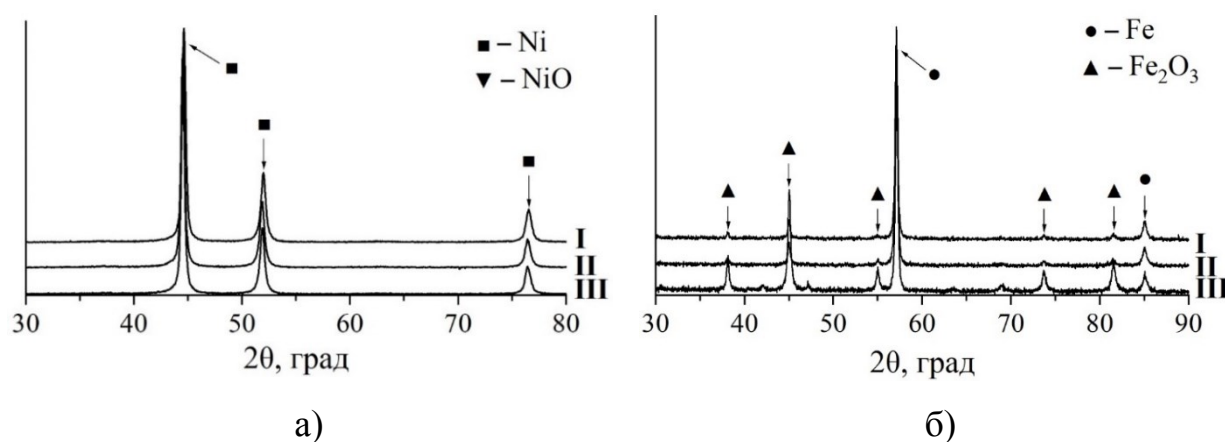


Рисунок 5.6 – Рентгеновские дифрактограммы компактов из нанопорошков:

а) никеля и б) железа, где I – пассивированный компакт, II и III – пассивированные компакты после термообработки при 110 и 180 °С

соответственно.

При нагреве пассивированных компактов до 110 °С каких-либо изменений в фазовом составе не происходит, что указывает на возможность безопасного хранения компактов без особых температурных условий. При

нагреве до 180 °С нанопорошковые компакты никеля и железа ведут себя по-разному. Компакты из нанопорошков никеля сохраняют термостабильность до 180 °С, окисления не наблюдается. Компакты из нанопорошков железа окисляются: на дифрактограмме обнаруживаются пики, соответствующие Fe₂O₃.

Таким образом, нанопорошки никеля, пассивированные выдержкой бюксов с компактными на воздухе, показывают высокую термостабильность. При работе с пассивированными нанопорошковыми компактными железа и их подготовке к ГГЭ необходимо соблюдать осторожность и не перегревать, так как при недостаточном охлаждении матрицы или нагревателя возможен саморазогрев компактов.

5.3. Выводы по главе 5

В результате проведенных исследований по пассивированию нанопорошковых компактов никеля и железа выдержкой на воздухе были сделаны следующие выводы:

- Экспериментально определено, что компакты из нанопорошков Ni и Fe, пассивированные выдержкой на воздухе в бюксе с атмосферой аргона более 30 мин., разогревались до 48 и 29 °С соответственно. Реакционная способность пассивированных компактов сохраняется, что указывает на протекание пассивации.

- Рентгенофазовые исследования показали, что при саморазогреве (горении) нанопорошковых компактов на воздухе окисление происходит в приповерхностных областях. Совпадение дифрактограмм пассивированных нанопорошков с центра компакта и приповерхностных областей указывает на протекание процесса пассивации во всем объеме;

- Установлено, что пассивированные компакты из нанопорошков Ni и Fe можно хранить без окисления вплоть до 100 °С. Пассивированные нанопорошковые компакты железа окисляются при нагреве до 180 °С,

следовательно при ГГЭ необходимо охлаждать матрицу и нагреватель перед началом следующих экспериментов. Компакты из нанопорошков Ni при нагреве до 180 °С не показали повышение содержания оксидов, что свидетельствует об их высокой термостабильности.

ГЛАВА 6. РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ПОРЕ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ ПОРОШКОВ

При разработке методов получения материалов на основе порошковых технологий неизбежно встает вопрос пористости, управления ею и влияния пор на физико-механические свойства материала. Во всех представленных в данной работе материалах имеется остаточная пористость, в том числе и субмикронные поры. Из литературы известно, что с увеличением пористости изделия снижаются прочность и модуль упругости материала [97–100]. Кроме пористости, на механические свойства изделия влияют размер, форма и ориентация пор [99–102]. В случае изделий с закрытой пористостью – и давление газа внутри пор. Высокое давление в порах увеличивает жесткость изделия и прочность на сжатие [101, 103], но в то же время вызывает снижение прочности на растяжение [101, 105]. Таким образом, определение давления газа в закрытых порах является одной из важных частей оценки физико-механических свойств и разработки основ метода получения длинномерных стержней на основе элементных порошков.

6.1. Оценка давления внутри пор по критическому размеру поры

Оценить давление внутри пор можно исследованием микроструктуры образцов. Как было отмечено в главе 1, метод ГГЭ был использован для консолидации заранее спрессованных и спеченных нанопорошковых заготовок из никеля. После обработки давлением пористость образцов снизилась, что может указывать на то, что поры либо уменьшились в размере, либо схлопнулись [68].

В работе [105] было получено соотношение между критическим размером поры ($R_{кр}$ – минимальный радиус поры), внешним давлением P_0 и давлением газа в поре P_g , которое выглядит следующим образом:

$$R_{кр} = \frac{6\alpha}{2\sigma_{0,2} + 3P_g - 3P_0}, \quad (6.1)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения материала, $\sigma_{0,2}$ – предел текучести материала.

Исследованием микроструктуры шлифа никелевого образца на СЭМ при регистрации обратно-отраженных электронов был определен минимальный размер пор. Таким образом, выразив из соотношения (6.1) P_g и зная минимальный радиус поры, можно определить давление внутри этой поры, что позволит оценить давление внутри пор образца. Выражение для расчета давления внутри поры выглядит следующим образом [106]:

$$P_g = \frac{2\alpha}{R_{кр}} - \frac{2}{3}\sigma_{0,2} + P_0, \quad (6.2)$$

На рисунке 6.1 представлена микроструктура экструдированного образца из области, где был обнаружен минимальный размер поры.

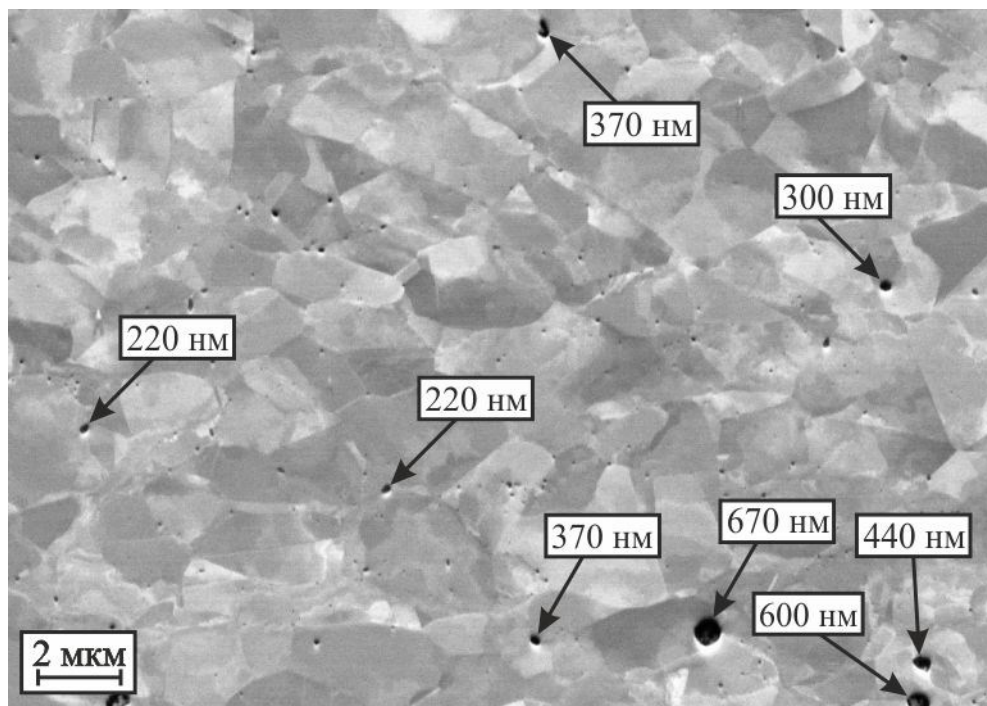


Рисунок 6.1 – Микроструктура образца, полученного горячей газовой экструзией нанопорошков никеля

Никелевые образцы были экструдированы при давлении газа 400 МПа и температуре начала процесса ГГЭ 910 °С. При этой температуре коэффициент поверхностного натяжения никеля равен 1,86 Н/м [107], а предел текучести – 60 МПа [108]. Тогда подставляя $D = 220$ нм ($R_{кр} = 110$ нм) и давление газа в процессе экструзии ($P_0 = 400$ МПа) из уравнения (6.2), находим, что расчетное значение давления газа в поре P_g равно 394 МПа. Если ввести допущение, что размер поры при 900 °С и 20 °С остается одинаковым, можно вычислить давление газа при 20 °С из закона Шарля. Тогда давление газа при 20 °С будет равно 91 МПа.

В процессе воздействия на материал высокой температуры и давления часть газа, находящегося в поре, может раствориться в материале, окружающем пору [109]. Скорость экструзии никелевого образца была равна 0,4-0,5 мм/с [68], при этом высота печи была равна 40 мм. Это значит, что стержень находится в области нагрева около 10 мин., поэтому значительное количество газа не успеет раствориться.

6.2. Расчет давления внутри пор без нарушения целостности материала

Для оценки давления газа внутри пор материала без нарушения целостности материала была выведена формула для расчета давления внутри поры. В качестве модели поры был рассмотрен полый толстостенный шар с внешним радиусом R_2 и внутренним R_1 , находящийся под действием внешнего P_0 и внутреннего P_g давлений [110]. Радиальные перемещения стенок шара u_r можно записать следующим образом [111]:

$$u_r = \frac{(1 - 2\nu)(P_g R_1^3 - P_0 R_2^3)}{E(R_2^3 - R_1^3)} r + \frac{(1 + \nu)R_1^3 R_2^3 (P_g - P_0)}{2E(R_2^3 - R_1^3) r^2}, \quad (6.3)$$

где E – модуль упругости, ν – коэффициент Пуассона.

Перемещения внутренней u_1 и внешней u_2 поверхностей полого шара можно переписать в виде:

$$u_1 = A \cdot P_g - B \cdot P_0, \quad r = R_1; \quad (6.4)$$

$$u_2 = C \cdot P_g - D \cdot P_0, \quad r = R_2. \quad (6.5)$$

В формулах (6.4), (6.5) константы A , B , C , D имеют вид:

$$A = \frac{2R_1^4 \cdot (1 - 2\nu) + R_1 R_2^3 \cdot (1 + \nu)}{2E(R_2^3 - R_1^3)}, \quad (6.6)$$

$$B = \frac{3(1 - \nu)R_1 R_2^3}{2E(R_2^3 - R_1^3)}, \quad (6.7)$$

$$C = \frac{3(1 - \nu)R_2 R_1^3}{2E(R_2^3 - R_1^3)}, \quad (6.8)$$

$$D = \frac{2R_2^4 \cdot (1 - 2\nu) + R_2 R_1^3 \cdot (1 + \nu)}{2E(R_2^3 - R_1^3)}. \quad (6.9)$$

Пусть внутри шара присутствует давление, равное P_g (рисунок 6.2). Внешний радиус R_2 можно измерить, а радиус поры R_1 можно вычислить через объем, массу и плотность шара, то есть R_1 и R_2 известны.

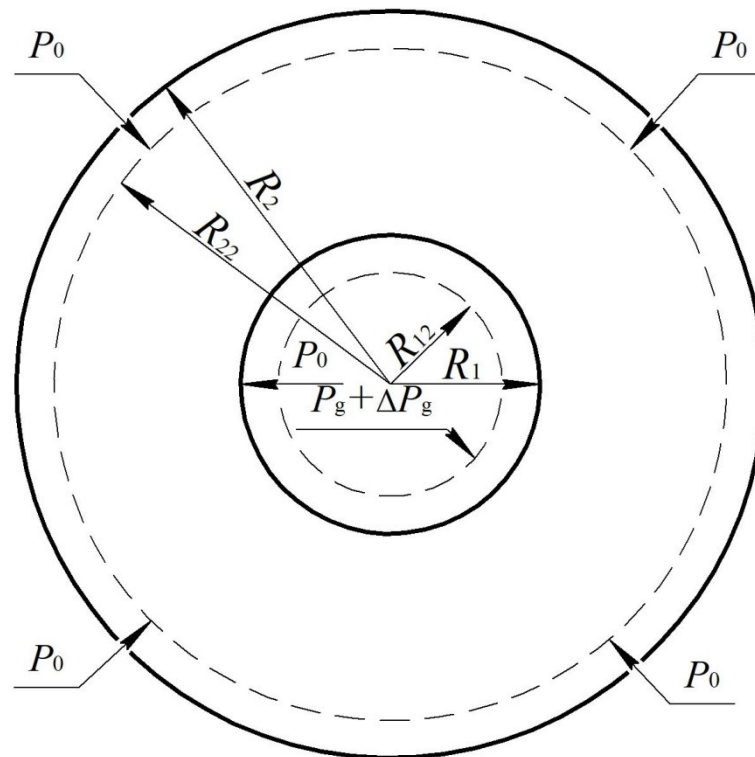


Рисунок 6.2 – Схема для расчета давления газа внутри поры

При воздействии на шар внешнего давления P_0 изменяются размеры шара, тогда изменившиеся радиусы можно записать как:

$$R_{12} = R_1 + u_1 = R_1 + A \cdot \Delta P_g - B \cdot P_0 \quad (6.10)$$

$$R_{22} = R_2 + u_2 = R_2 + C \cdot \Delta P_g - D \cdot P_0, \quad (6.11)$$

где ΔP_g – давление, обусловленное изменением внутреннего объема поры от действия внешнего давления P_0 .

Радиус R_{22} также можно измерить. Тогда можно определить ΔP_g и R_{12} из (6.11):

$$\Delta P_g = \frac{1}{C} (R_{22} - R_2 + D \cdot P_0), \quad (6.12)$$

Используя формулу Бойля-Мариотта, получаем следующее выражение:

$$P_g \left(\frac{4}{3} \right) \pi R_1^3 = (P_g + \Delta P_g) \left(\frac{4}{3} \right) \pi R_{12}^3.$$

Отсюда выводится окончательная формула для расчета внутреннего давления газа в поре:

$$P_g = \frac{\Delta P_g R_{12}^3}{R_1^3 - R_{12}^3}. \quad (6.13)$$

Формула (6.13) приближенная, поскольку форма реального тела, как правило, не шарообразна, а произвольна (как и нагрузка). Однако если известно напряженно-деформированное состояние исследуемого изделия, то можно вокруг поры выделить шарообразный объем и приложить на его поверхности известные нагрузки на основании условий равновесия. Конечно, в этом случае необходимо ввести среднее давление по поверхности выделенного шара, проигнорировав касательные напряжения.

Далее для алюминия, меди, титана и вольфрама была составлена графическая зависимость изменения перемещения внешней стенки шара от давления газа внутри поры. Механические свойства металлов, использованные в расчете, приведены в таблице 6.1 [112]. Рассматривался шар с внешним радиусом 10 см с порой радиусом 5 см. Из формулы (6.5) для

каждого металла было рассчитано внешнее давление P_{exp} , при котором перемещение внешней стенки шара будет $u_2 = -100$ мкм (внутреннее давление $P_g = 0$):

$$P_{\text{exp}} = -\frac{u_2}{D}. \quad (6.14)$$

Рассчитанные давления приведены в таблице 6.1. Зная внешнее давление P_{exp} , можно вычислить перемещение u_2 , а по формуле (6.13) можно вычислить внутреннее давление P_g .

Таблица 6.1 – Механические свойства металлов [112]

Материал	N	E, ГПа	P_{exp} , МПа
Алюминий	0.34	71	154
Титан	0.36	108	259
Никель	0.28	196	330
Вольфрам	0.29	394	689

Полученный расчет P_g для набора перемещений u_2 больше, чем -100 мкм, представлен на рисунке 6.3.

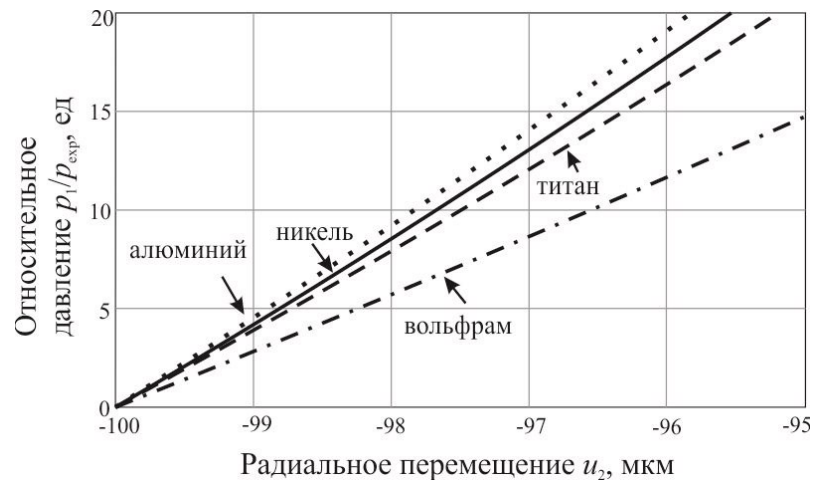


Рисунок 6.3 – Расчет зависимости перемещения внешней стенки от изменения внешнего или внутреннего давления (численный эксперимент)

Для сравнения разных металлов между собой внутреннее давление на рисунке 6.3 представлено в безразмерном виде отношением P_g/P_{exp} . Из

графика видно, что с увеличением отношения внутреннего давления p_1 к внешнему P_{exp} внешнее перемещение u_2 уменьшается. Это указывает на то, что с повышением давления внутри поры материал хуже сжимается, иными словами, повышается его прочность на сжатие. Таким образом, наличие пор с некоторым давлением может влиять на механические свойства изделия. Также из графика на рисунке 6.3 видна разница изменения перемещения в зависимости от свойств обрабатываемого материала.

6.3. Максимальное давление в поре

В рамках работы была проведена оценка максимально возможного давления газа внутри стабильной сферической поры [113]. При спекании объем закрытой поры уменьшается от исходного значения V_1 при давлении газа в поре P_1 до объема V_2 . С уменьшением объема поры давление газа в поре может значительно увеличиться.

Существует возможность перехода газа внутри замкнутых пор в жидкость под давлением. Газ не может быть сжижен при сколь угодно высоком давлении, если его температура выше критической температуры. Воздух (осушенный) состоит из азота (78 об. %) и кислорода (21 об. %), критическая температура которых равна $-146,9$ и $-118,4$ °С, соответственно. Температуры спекания намного выше критической температуры газов, поэтому в порах нет сжиженных газов. Также, поскольку процесс спекания проводят при температурах ниже температуры интенсивного испарения металла, в порах нет молекул металла. Таким образом, в порах находится газовая смесь азота (78 об. %) и кислорода (21 об. %), которая не может быть сжижена при температурах выше 430 °С.

По закону Стиверта часть газа из закрытых пор может раствориться в материал окружающей матрицы [109]. Для простоты расчета рассмотрим случай, когда газ не растворяется в матрице. Кроме того, предположим, что все поры закрытые.

Решение задачи о напряженно-деформированном состоянии материала около сферической полости радиуса R с внутренним давлением P_i , подверженном действию внешнего давления P_0 , в бесконечной среде принадлежит Лямэ [111, 114, 115]. Распределение радиальных σ_r , тангенциальных σ_θ и σ_φ напряжений вокруг сферической полости радиусом R определяется выражениями:

$$\sigma_r = -P_i \frac{R_p^3}{r^3} + P_0 \frac{(R_p^3 - r^3)}{r^3}, \quad (6.15)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_\varphi = P_i \frac{R_p^3}{2r^3} - P_0 \frac{(2r^3 + R_p^3)}{2r^3}, \quad (6.16)$$

здесь r – расстояние от центра поры.

Если в материале со сферической порой нет внутреннего давления, и не действует внешнее давление, то напряжения в материале не равны нулю, поскольку есть давление Лапласа P_L , действующее по направлению от материала в пору:

$$P_L = \frac{2\alpha}{R_p}, \quad (6.17)$$

где α – поверхностное натяжение материала. Давление Лапласа приводит к возникновению растягивающих радиальных напряжений и напряжений сжатия в перпендикулярных направлениях в материале на поверхности поры. Это давление вносит свой вклад в формирование напряженно-деформированного состояния материала. При этом действие внутреннего давления P_i можно представить как сумму давлений газов внутри поры P_g и давления Лапласа:

$$P_i = P_g - P_L. \quad (6.18)$$

Напряжения максимальны на поверхности поры при $r = R_p$ и равны:

$$\sigma_r = -P_g + P_L, \quad (6.19)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_\varphi = \frac{P_g - P_L - 3P_0}{2}. \quad (6.20)$$

Тогда главные нормальные напряжения (нормальные напряжения, действующие на площадки, на которых отсутствуют касательные напряжения) будут равны: $\sigma_1 = \sigma_r$; $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_\theta = \sigma_\varphi$.

Пластическое деформирование материала вокруг поры начнется при достижении напряжений некоторого критического значения. Существует несколько гипотез – теорий прочности (начала пластического течения), по которым материал начинает пластически деформироваться, если действующие в материале эквивалентные напряжения $\sigma_{э\text{кв}}$ превышают заданные допустимые напряжения $[\sigma]$. Четвертая теория прочности (теория наибольшей удельной потенциальной энергии формоизменения), которая хорошо согласуется с опытными данными для пластичных материалов, исходит из предпосылки о том, что количество потенциальной энергии формоизменения, накопленной к моменту наступления текучести материала, одинаково как при сложном напряженном состоянии, так и при простом растяжении.

$$\sigma_{\text{э\text{кв}}} = \sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \leq [\sigma]. \quad (6.21)$$

Получаем эквивалентное напряжение $\sigma_{\text{э\text{кв}}}$, равное:

$$\sigma_{\text{э\text{кв}}} = \frac{3|P_L - P_g + P_0|}{2} \leq [\sigma]. \quad (6.22)$$

В качестве допустимого напряжения $[\sigma]$ примем предел текучести материала $\sigma_{0,2}$.

Рассмотрим изотермический случай, когда нет внешнего давления P_0 . При отсутствии газа в поре действует только давление Лапласа, которое приводит к растягивающим радиальным напряжениям материала вблизи поры. Давление газа внутри поры создает сжимающие радиальные напряжения в материале вблизи поры. При равенстве этих давлений эквивалентное напряжение в материале вблизи поры будет равно нулю. Дальнейшее увеличение давления газа внутри поры выше давления Лапласа приведет к формированию сжимающих радиальных напряжений и

растягивающих тангенциальных напряжений. В этом случае эквивалентное напряжение будет равно:

$$\sigma_{\text{эkv}} = \frac{3(P_g - P_L)}{2} \leq \sigma_{0,2}, \quad (6.23)$$

Тогда для внутреннего давления газа можно записать:

$$P_g \leq P_L + \frac{2}{3}\sigma_{0,2} \quad (6.24)$$

Или с учетом выражения (6.17) получаем, что максимально возможное давление газа в поре $P_{g \text{ max}}$ радиусом R равно:

$$P_{g \text{ max}} = \frac{2\alpha}{R} + \frac{2}{3}\sigma_{0,2} \quad (6.25)$$

Уравнение (6.25) – это критерий начала пластической деформации на поверхности поры. При дальнейшем повышении внутреннего давления пластическое деформирование будет захватывать объемы в глубине под сферической поверхностью поры, и при этом формулы теории упругости будут неприменимы. В пластическое деформирование будут вовлечены новые (большие) объемы материала, которые будут сдерживать растущее внутреннее давление. При этом следует отметить, что при пластической деформации объем материала не изменяется, поэтому и размер поры не будет сильно меняться.

Это давление, при котором начнется пластическая деформация на поверхности поры, и пора может начать расти. Если давление не будет дальше расти, то увеличение объема поры приведет к уменьшению давления газа и к уменьшению давления Лапласа, и пора перестанет расти. При данной температуре это давление максимально, если повысить температуру, то давление в поре будет еще больше.

Важным является оценить давление газа в закрытых порах, поскольку в процессе спекания при общей пористости не более 10%, когда, как, например, показывают экспериментальные данные по спеканию порошков железа, серебра, меди, титана и тугоплавких оксидов, все поры становятся

закрытыми. Например, для прессовок из порошков никеля с исходной пористостью 26% после спекания в течение 2 ч при температуре 900 °С пористость не превышает 5% [116], а для прессовок из порошков титана после спекания в течение 1,5 ч при температуре 1250 °С пористость не превышает 5% [117]. Тогда максимальное давление газа в порах никеля размером 1 мкм может достигать 26,5 МПа (табл.2).

На рисунке 6.4 представлены графики зависимости максимально возможного давления газа в поре $P_{g \max}$ от радиуса поры R_p для никеля и железа при спекании при температуре 900 °С, построенные по формуле (6.25).

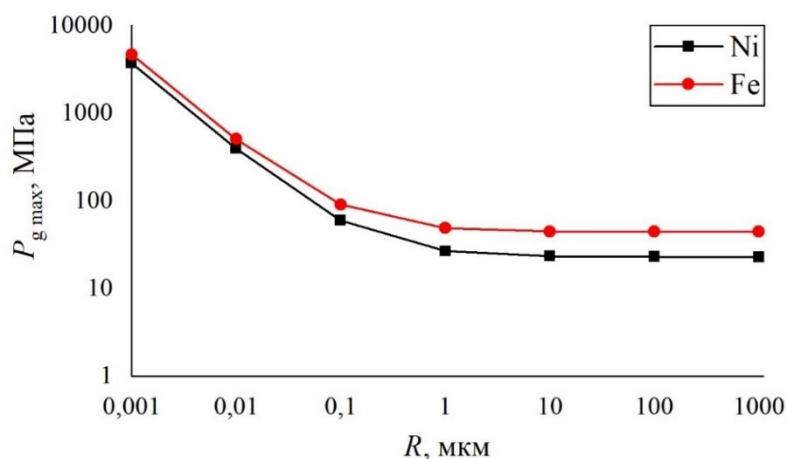


Рисунок 6.4 – Графики зависимости максимально возможного давления газа в поре $P_{g \max}$ от радиуса поры R для никеля (1) и железа (2)

Из графиков видно, что с уменьшением размера пор внутреннее давление газа в порах может значительно увеличиться.

Свойства материалов, использованные в расчете, представлены в таблице 6.2 [107, 108, 118]. Для размеров менее 1 нм классический подход к поверхностному натяжению не работает [119, 120], поэтому графики построены от 1 нм.

Таблица 6.2 – Свойства материалов при 900 °С

Материал	α , Н/м [107]	$\sigma_{0,2}$, МПа [108, 118]	$P_{g \max}$, МПа
Железо	2,32	66,7	49,1
Никель	1,86	34,2	26,5

6.4. Вывод по главе 6

Из исследований по определению давления газа в порах, полученных методами порошковой металлургии, можно сделать следующие выводы:

Проведены экспериментальные исследования по оценке давления газа внутри пор стержней, полученных ГГЭ прессовок из нанопорошков никеля. Расчеты показали, что давление газа внутри пор стержней может достигать значений более 90 МПа. Поэтому в процессе горячей газовой экструзии необходимо либо экструдировать материалы с закрытой пористостью, либо защищать пористый исходный материал оболочкой.

Разработан способ расчета давления газа внутри пор изделия с учетом приложения внешнего давления, радиальных размеров изделия и механических свойств беспористого материала.

Метод расчета давления внутри пор перспективен для оценки свойств и структуры изделий, полученных аддитивной технологией, порошковой металлургией, горячей газовой экструзией, а также для оптимизации этих техпроцессов с целью повышения или понижения давления внутри пор.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые проведено исследование горячей газовой экструзии реакционноспособной порошковой смеси Ni-Al в стальной оболочке, совмещенной с экзотермическим синтезом интерметаллидов данной системы. Определено, что для получения стержня с высоким содержанием NiAl необходима экструзия при температуре начала экструзии $T_{ГГЭ} \sim 730$ °С и давления газа в камере $P_{gas} \sim 200$ МПа. Для повышения низкотемпературной прочности композиционного стержня необходимо наличие в интерметаллидной сердцевине пластичных Ni и Al, что достигается при экструзии с $T_{ГГЭ} \sim 600$ °С и $P_{gas} \sim 400$ МПа. Установлено, что сердцевины стержней, полученных при $P_{gas} \sim 200$ и ~ 300 МПа, хрупко разрушаются в процессе испытания на трехточечный изгиб при комнатной температуре. Форма зерен во всех стержнях вытянутая, кроме того, в стержнях, полученных при $T_{ГГЭ} \sim 600$ °С и $P_{gas} \sim 400$ МПа, обнаружены области накопления алюминия, состоящие из эвтектики системы Ni-Al.

2. Впервые определены этапы структуро- и фазообразования в сердцевине из порошковой смеси Ni-Al в процессе горячей газовой экструзии. Исследования показали, что фазообразование в сердцевине происходит до начала пластической деформации (до образования вытянутой формы зерен). Определено, что синтез начинается с образования NiAl₃ на границе контакта зерен никеля и алюминия, после плавления алюминия образуется слой из Ni₂Al₃ на поверхности никеля, дальнейшее растворение никеля приводит к образованию NiAl и Ni₃Al и снижению содержания Ni₂Al₃, как и в исследованиях фазообразования в СВС методом закалки продуктов реакции. Также в сердцевине стержня было обнаружено перетекание алюминия, что обуславливает многофазовый состав сердцевины.

3. Установлено, что при горячей газовой экструзии механически активированной порошковой смеси при температуре начала экструзии $T_{ГГЭ} \sim 730$ °С и давлении газа в камере $P_{gas} \sim 200$ МПа содержание фазы NiAl в

среднем повышается на ~10% и на ~40% при $T_{ГГЭ} \sim 650$ °С и $P_{gas} \sim 300$ МПа. При этом в стержнях обнаружено большое количество трещин. Реакция в механоактивированной порошковой смеси локализована в пределах одной композитной частицы.

4. Впервые проведено исследование горячей газовой экструзии реакционноспособной порошковой смеси Mg-2В в стальной оболочке, совмещенная с экзотермическим синтезом сверхпроводящей фазы MgB_2 . Все стержни после газовой экструзии подверглись деформацию из-за повышенного выделения газов, поглощенных аморфным бором. Деформация стержней с меньшим содержанием MgO (~15 мас. %) и MgH_2 (<7 мас. %) составила около 10 %. В стержнях, полученных при температуре $T_{ГГЭ} \sim 610$ °С и давлении P_{gas} в камере ~320 МПа, обнаружено перетекание магния, который накапливаясь между стальной оболочкой и сердцевиной, образует переходный слой.

5. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_C в стержне, полученном при давлении газа в камере $P_{gas} \sim 220$ МПа и температуре начала экструзии $T_{ГГЭ} \sim 670$ °С, составляет 38 К. В стержнях, полученных при более высоких P_{gas} (~280 и ~320 МПа), T_C ниже, поэтому наиболее оптимальным параметром получения сверхпроводящей фазы методом горячей газовой экструзии реакционноспособной смеси Mg-В является $P_{gas} \sim 220$ МПа и $T_{ГГЭ} \sim 670$ °С.

6. Экспериментально установлено, что пассивация нанопорошковых компактов проходит при их выдержке на воздухе от 20 мин. и более внутри бьюксов с аргоном, закрытых притертой крышкой. В пассивированных компактах максимальная температура разогрева достигает 45–50 °С, в пирофорных – 600 °С. Реакционная способность пассивированных компактов сохраняется, что указывает на протекание пассивации. Рентгенофазовые исследования показали, что при саморазогреве окисление проходит в приповерхностных областях компактов, а пассивация – во всем объеме. Определено, что область тепловой стабильности пассивированных компактов

из нанопорошков Fe доходит до 100 °С, из нанопорошков Ni – до 180 °С. Таким образом, при ГГЭ перед началом экспериментов необходимо охлаждать матрицу и нагреватель до области тепловой стабильности компактов.

7. Разработан способ оценки давления газа внутри пор материалов по критическому размеру поры и приложением внешнего давления к пористому материалу, учитывающий радиальные размеры изделия и механические свойства беспористого материала. Расчеты показали, что давление газа внутри пор стержней может достигать значений более 90 МПа. Поэтому в процессе горячей газовой экструзии необходимо либо экструдировать материалы с закрытой пористостью, либо защищать пористый исходный материал оболочкой. Метод расчета давления внутри пор перспективен для оценки свойств и структуры изделий, полученных аддитивной технологией, порошковой металлургией, горячей газовой экструзией, а также для оптимизации этих техпроцессов с целью повышения или понижения давления внутри пор.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. В 3-х томах. М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
2. Li, N. Ni₂Al₃ intermetallic coating: microstructure and mechanical properties / N. Li, M. Wang, G. Zheng, P. Li, Y. Li, G. Chen // *Advances in Materials and Processing Technologies*. – 2017. – V. 4. – P. 255–261.
3. Okamoto, H. Al-Ni (aluminum-nickel) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – V. 25, I. 4. – P. 394.
4. Косицын, С.В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля / С.В. Косицын, И.И. Косицына // *Успехи физики металлов*. – 2008. – Т. 9. – С. 195-258.
5. Бондаренко, Ю.А. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl–Ni₃Al / Ю.А. Бондаренко, О.А. Базылева, А.Н. Раевских, А.Р. Нарский // *Труды ВИАМ*. – 2018. – № 11. – С. 3-11.
6. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 358с.
7. Поварова, К.В. Структура и свойства (β+γ) - сплавов системы Ni–Al–Co / К.В. Поварова, Б.С. Ломберг, С.А. Филин, Н.К. Казанская, Д.Ю. Школьников, М.Д. Беспалова // *Металлы*. – 1994. – № 3. – С. 77-81.
8. Povarova, K.V. Structural high-temperature (β+γ) alloys on basis of NiAl with improved low-temperature plasticity / K.V. Povarova, N.K. Kazanskaya, B.S. Lomberg, Yu.A. Bondarenko, D.Yu. Shkol'nikov // *Metallurgist*. – 1996. – No. 5. – P. 11-12.
9. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учеб. для вузов* / А.Б. Колачёв, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. М.: МИСиС, 1999. – 416 с.

10. Специальные стали: Учебник для вузов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. М.: Metallurgy, 1985. – 408 с.
11. Каблов, Е.Н. Малолегированные легкие жаропрочные литейные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al / Е.Н. Каблов, В.А. Бунтушкин, О.А. Базылева // Металлы. – 1999. – № 1. – С. 56–65.
12. Бондаренко, Ю.А. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов $\text{NiAl-Ni}_3\text{Al}$ / Бондаренко Ю.А., Базылева О.А., Раевских А.Н., Нарский А.Р. // – 2018. – № 11. – С. 3–11.
13. Sheng, L.Y. Microstructure and mechanical properties of Ni_3Al fabricated by thermal explosion and hot extrusion / L.Y. Sheng, W. Zhang, J.T. Guo, Z.S. Wang, V.E. Ovcharenko, L.Z. Zhou, H.Q. Ye // Intermetallics. – 2009. – V. 17. – No. 7. – P. 572-577.
14. Каблов, Е.Н. Литейные конструкционные сплавы на основе алюминиды никеля / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева // Двигатель. – 2010. – № 4. – С. 22–24.
15. Базылева, О.А. Влияние температуры отжига на гомогенность интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al / О.А. Базылева, М.М. Карашаев, А.В. Шестаков, Э.Г. Аргинбаева // Труды ВИАМ. – 2020. – № 8. – С. 3–10.
16. Awotunde, M. Influence of carbon nanotubes addition on the mechanical properties of nickel aluminide – NiAl / M. Awotunde, A. Adegbenjo, O. Ayodele, M. Okoro, M. Shongwe, P. Olubambi // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 28. – N. 2. – P. 615-619.
17. Da Silva, C.C. Low-pressure processing and microstructural evaluation of unidirectional carbon fiber-reinforced aluminum–nickel matrix composites / G.M. Volpato, M.C. Fredel, U. Tetzlaff // J. Mater. Process. Technol. – 2019. – V. 269. – P. 10-15.
18. Zhang, X.K. Microstructure and mechanical properties of $(\text{FeCoNi})_{100-x}(\text{NiAl})_x$ eutectic multi-principal element alloys / X.K. Zhang, T.H.

Chou, W.P. Li, Y.N. Wang, J.C. Huang, L. Cheng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 862. – 158349.

19. Morsi, K. Reactive extrusion and high-temperature oxidation of Ni₃Al / K. Morsi, S.O. Moussa, J.J. Wall // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41. – P. 1265–1268.

20. Sheng, L.Y. Microstructure evolution and mechanical properties of Ni₃Al/Al₂O₃ composite during self-propagation high-temperature synthesis and hot extrusion / L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, J.T. Guo, H.Q. Ye // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – V. 55. – P. 131–138.

21. Liu, E. Study on preparation and mechanical property of nanocrystalline NiAl intermetallic / E. Liu, J. Jia, Y. Bai, W. Wang, Y. Gao // *Materials & Design*. – 2014. – V. 53. – P. 596-601.

22. Овчаренко, В.Е. Формирование мультисзеренной структуры и ее влияние на прочность и пластичность интерметаллического соединения Ni₃Al / В.Е. Овчаренко, Е.Н. Боянгин, М.М. Мышляев, Ю.Ф. Иванов, К.В. Иванов // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – № 7. – С. 1270–1276.

23. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко, под ред. А.Д. Коротаева. Томск: Издательство Томского университета, 1989. – 214 с.

24. Biswas, A. Comparison between the microstructural evolutions of two modes of SHS of NiAl: Key to a common reaction mechanism / A. Biswas, S.K. Roy // *Acta Mater*. – 2004. – V. 52. – P. 257-270.

25. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. М.: Физматлит, 2012. – 400 с.

26. Minay, E.J. Possibilities for hot deformation reaction synthesis as a processing route for manufacturing nickel aluminide (Ni₃Al) from elemental powders / E.J. Minay, W. Sutthisripok, R.D. Rawlings, H.B. McShane // *Journal of Materials Science Letters*. – 2001. – V. 20. – No. 21. – P. 1979–1982.

27. Turkevich, V.Z. Phase diagram of the Mg–B system at 2 GPa and peculiarities of high-pressure manufacture of MgB₂-based blocks with high critical

currents / V.Z. Turkevich, T.A. Prikhna A.V. Kozyrev // High Pressure Research. – 2009. – V. 29. – No. 1. – P. 87-92.

28. Balducci, G. Thermodynamics of the intermediate phases in the Mg–B system / G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccioli, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M.F. Butman, L. Kudin // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – No. 2-4. – P. 292-297.

29. Розенбанд, В. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва / В. Розенбанд, А. Гани // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 34-39.

30. Guo, Y. Decomposition and Oxidation of Magnesium Diboride / Y. Guo, W. Zhang, D. Yang, R-L. Yao // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – V. 95. – No. 2. – P. 754-759.

31. Nagamatsu, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride / N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 63-64.

32. Shcherbakova, O.V. "Organic" $MgB_{2-x}C_x$ superconductor with high performance enabled by liquid mixing approach/ O.V. Shcherbakova, A.V. Pan, E. Babic, S.X. Dou // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 234. No. 1. – 012038.

33. Lezza, P. Quantitative study of the inhomogeneous distribution of phases in Fe-sheathed ex situ MgB_2 tapes / P. Lezza, R. Gladyshevskii, H.L. Suo, R. Flükiger // Superconductor Science and Technology. – 2005. – V. 18. – No. 5. – 753-757.

34. Pediaditakis, A. Binary Boron-Rich Borides of Magnesium: Single-Crystal Investigations and Properties of MgB_7 and the New Boride $Mg_{\sim 5}B_{44}$ / A. Pediaditakis, M. Schroeder, V. Sagawe, T. Ludwig, H. Hillebrecht // Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 49. – No. 23. – P. 10882-10893.

35. Brutti, S. Synchrotron powder diffraction Rietveld refinement of MgB_{20} crystal structure / S. Brutti, M. Colapietro, G. Balducci, L. Barba, P. Manfrinetti, A. Palenzona // Intermetallics. – 2002. – V. 10. – No. 8. – P. 811-817.

36. Varin, R.A. Synthesis of nanocrystalline magnesium diboride (MgB_2) metallic superconductor by mechano-chemical reaction and postannealing / R.A. Varin, Ch. Chiu // *Journal of Alloys and Compounds*. –2006. –V. 407. – No. 1-2. – P. 268-273.
37. Fujii, H. Superconducting properties of sintered ex situ MgB_2 tapes through ball milling process as a function of crystallite size in the as-milled and sintered states / H. Fujii, H. Kitaguchi // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2021. –V. 583. – 1353838.
38. Fujii, H. Improved critical current density property in ex situ processed MgB_2 tapes using filling powders with metallic particle addition / H. Fujii, T. Kato // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2021. – V. 591. – 1353972.
39. Karaboğa, F. Improvement of in-situ Fe/ MgB_2 monofilamentary wires by internal Mg-coating process / F. Karaboğa, D. Avcı, H. Yetiş, M. Akdoğan, D. Gajda, İ. Belenli // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 727. – P. 20-26.
40. Nakane, T. Fabrication of Cu-sheated MgB_2 wire with high J_c -B performance using a mixture of in-situ and ex-situ PIT techniques / T. Nakane, K. Takahashi, H. Kitaguchi, H. Kumakura // *Physica C: Superconductivity*. – 2009. – V. 469. – No. 15-20. – P. 1531-1535.
41. Park, E.C. Fabrication of C doped MgB_2 wire using mixture of in-situ and ex-situ powders/ E.C. Park, J.H. Shim, S.M. Hwang, K.S. Sung et al // *IEEE transactions on applied superconductivity*. – 2009. –V. 19, –No. 3. – P. 2702-2705.
42. Shimada, Y. Electron microscopy observations of MgB_2 wire prepared by an internal Mg diffusion method /Y. Shimada, Y. Kubota, S. Hata, K. Ikeda, H. Nakashima, A. Matsumoto, K. Togano, H. Kumakura // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2011. – V. 471. – No. 21-22. – P. 1137-1141.
43. Brunner, B. Critical current density and pinning behaviour of mono-core MgB_2 wires prepared by internal magnesium diffusion and in-situ powder-in-

tube method /B. Brunner, P. Kováč, M. Reissner, I. Hušek, T. Melišek, E. Pardo // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2014. – V. 505. – P. 39-43.

44. Kováč, P. Structure and properties of barrier-free MgB₂ composite wires made by internal magnesium diffusion process / P. Kováč, I. Hušek, N. Pérez, A. Rosová, D. Berek, B. Gelušiaková, L. Kopera, T. Melišek, K. Nielsch // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 829. – 154543.

45. Qiu, X. Combustion Synthesis Reactions in Cold-Rolled Ni/Al and Ti/Al Multilayers / X. Qiu, R. Liu, S. Guo, J.H. Graeter, L. Kecskes, J. Wang // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2009. – V. 40. – P. 1541-1546.

46. Zhao, H. Enhanced reactivity of Ni–Al reactive material formed by cold spraying combined with cold-pack rolling / H. Zhao, C. Tan, X. Yu, X. Ning, Z. Nie, H. Cai, F. Wang, Y. Cui // *J. Alloys Comp.* – 2018. – V. 741. – P. 883-894.

47. Stolin, A.M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS extrusion) / A.M. Stolin, P.M. Bazhin // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 48. – P. 751-763.

48. Stolin, A. M. Electrode materials based on a Ti–Al–C MAX phase / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, O.A. Averichev, M.I. Alymov, A.O. Gusev, D.A. Simakov // *Inorganic Materials*. – 2016. – V. 52. – P. 998-1001.

49. Bazhin, P.M. Ceramic Ti–B Composites Synthesized by Combustion Followed by High-Temperature Deformation / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.S. Konstantinov, E.V. Kostitsyna, A.S. Ignatov // *Materials*. – 2016. – V. 9. – No.12. – P. 1027-1034.

50. Bazhina, A.D. Influence of high-temperature annealing on structure of titanium aluminide materials obtained by combustion and high-temperature shear deformation / A.D. Bazhina, P.M. Bazhin, A.P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, A.M. Stolin // *Intermetallics*. – 2021. – V. 139. – 107313.

51. Бажин, П.М. Особенности строения слоистых композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом свободного СВС-сжатия / П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Константинов, А.П. Чижиков,

А.Д. Прокопец, М.И. Алымов // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 488. – № 3. С. 263-266.

52. Князык, В.А. Автоматическая установка для изучения реакционной кинетики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.А. Князык, А.Е. Денисенко, Е.А. Черноморская, А.С. Штейнберг // Приборы и экспериментальный метод. – 1991. – Т. 34. – № 4. – С. 164-167.

53. Штейнберг, А.С. Электротепловой взрыв – метод изучения кинетики быстропротекающих высокотемпературных реакций горения конденсированных веществ / А.С. Штейнберг, К.В. Попов // Химическая физика процессов горения и взрыва. – 2000. – Т. 2. – С. 59-61.

54. Shteinberg, A.S. Use of electrothermal explosion and electro-thermal analyser (ETA-100) for the study the kinetics of fast high-temperature reactions in SHS ceramic systems / A.S. Shteinberg, A.A. Berlin // Advances in Science and Technology Research Journal. – 2010. – V. 63. – P. 203-212.

55. Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium–soot mixture under quasistatic compression. I. Thermal and electric parameters / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – Vol. 55. – No. 1. – P. 74-81.

56. Shcherbakov, A.V. TaC by electrothermal explosion under pressure / A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2020. – V. 29. – No. 2. – P. 122-123.

57. Shcherbakov, V.A. Synthesis of Ta₄HfC₅ Ceramics with a Submicron Structure by Electro-Thermal Explosion under Pressure / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, I.E. Semenchuk, D.Yu. Kovalev, A.E. Sychev, M.I. Alymov // Doklady Chemistry. – 2021. – V. 501. – P. 259-263.

58. Shcherbakov, V.A. Synthesis of Ultra-High-Temperature Ta₄HfC₅–HfB₂ Composites by Electro-thermal Explosion under Pressure / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, I.E. Semenchuk, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2022. – V. 31. – P. 57-61.

59. Shcherbakov, V.A. The influence of mechanical activation on the structure and phase formation of an electro-thermal explosion in the Ti–Zr–C system / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, I.E. Semenchuk, G.R. Nigmatullina, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – I. 12. – P. 20017-20023.
60. Shcherbakov, V.A. SHS under Pressure: II. Effect of applied pressure on burning velocity in Ti+C mixtures / V.A. Shcherbakov, V.Yu. Barinov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2011. – V. 20. – No. 1. – P. 36-39.
61. Laszkiewicz-Łukasik, J. The influence of SPS heating rates on the synthesis reaction of tantalum diboride / J. Laszkiewicz-Łukasik, L. Jaworska, P. Putyra, P. Klimczyk, G. Garzeł // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. – 2016. – V. 55. – No. 4. – P. 159-168.
62. Park, K. Behavior of intermetallic compounds of Al–Ti composite manufactured by spark plasma sintering / K. Park, D. Kim, K. Kim, S. Cho, H. Kwon // *Materials*. – 2019. – V. 12 – P. 331-344.
63. Ogunbiyi, O.F. Spark plasma sintering of nickel and nickel based alloys: A Review / O.F. Ogunbiyi, T. Jamiru, E.R. Sadiku, O.T. Adesina, L. Beneke, T.A. Adegbola // *Procedia Manuf.* – 2019. – V. 35. – P. 1324-1329.
64. Magnus, C. Spark plasma sintering (SPS) synthesis and tribological behaviour of MAX phase composite of the family $Ti_{n+1}SiC_n$ ($n = 2$) / C. Magnus, W.M. Rainforth // *Wear*. – 2019. – V. 438-439. – 203062.
65. Shkodich, N.F. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N.F. Shkodich, M. Spasova, M. Farle, D.Y. Kovalev, A.A. Nepapushev, K.V. Kuskov, A.S. Rogachev // *J. Alloys Comp.* – 2020. – V. 816. – 152611.
66. Brouillet, F. Biomimetic apatite-based composite materials obtained by spark plasma sintering (SPS): Physicochemical and mechanical characterizations / F. Brouillet, D. Laurencin, D. Grossin, C. Drouet, C. Estournes, G. Chevallier, C. Rey // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2015. – V. 26. – 223.

67. Бербенцев, В.Д. Высокотемпературная газовая экструзия с локальным нагревом / В.Д. Бербенцев, Ю.С. Коняев // Кузнечно-штамповочное производство. – 1980. – № 10. – С. 10-12.

68. Бербенцев, В.Д. Консолидация нанопорошков методом газовой экструзии / В.Д. Бербенцев, М.И. Алымов, С.С. Бедов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7/8. – С. 116-120.

69. Ваганов, В.Е. Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной газовой экструзии для получения прутков тонкого сечения труднодеформируемых сплавов, в том числе в наноструктурированном состоянии / В.Е. Ваганов, А.В. Аборкин, М.И. Алымов, В.Д. Бербенцев // Металлы. – 2015. – № 5. – С. 67-74.

70. Бербенцев В.Д. Скоростная устойчивость процесса горячей газовой экструзии / В.Д. Бербенцев // Технология металлов. – 2006. – № 5. – С. 13-17.

71. Aborkin, A.V. The Use of Gas Extrusion for the Synthesis of a High-Strength Composite Based on a 5xxx Series Aluminum Alloy Strengthened with Carbon Nanostructures / A.V. Aborkin, I.V. Saikov, V.D. Berbentsev, A.M. Ob'edkov, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // Technical Physics Letters. – 2020. – V. 46. – P. 207-210.

72. Sivaprahasam, D. Microstructure and mechanical properties of M62 high-speed steel powder consolidated by high-temperature gas extrusion / D. Sivaprahasam, S.B. Chandrasekhar, K. Murugan, K.V.P. Prabhakar // Materials Research Innovations. – 2020. – V. 24. – P. 52-57.

73. Бербенцев, В.Д. Особенности пластического деформирования методом высокотемпературной газовой экструзии композиционной системы пластичная матрица-твердое включение / В.Д. Бербенцев, В.И. Бугаков, В.Е. Ваганов, М.И. Алымов, А.В. Аборкин // Металлы. – 2016. – № 6. – С. 90-94.

74. Галиев, Ф.Ф. Высокотемпературная газовая экструзия реакционноспособной порошковой смеси Ni + Al / Ф.Ф. Галиев, И.В. Сайков, В.Д. Бербенцев, А.В. Гулютин, В.И. Бугаков, Н.В. Сачкова, С.В.

Коновалихин, М.И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 489. – № 4. – С. 358-361.

75. Galiev, F.F. Composite rods by high-temperature gas extrusion of steel cartridges stuffed with reactive Ni–Al powder compacts: Influence of process parameters / F.F. Galiev, I.V. Saikov, M.I. Alymov, S.V. Konovalikhin, N.V. Sachkova, V.D. Berbentsev // *Intermetallics*. – 2021. – V. 138. – 107317.

76. Shiryaev, A. Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 1995. – V. 4. – No. 4. – P. 351-362.

77. Petříček V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – No. 5. – P. 345-352.

78. Mukasyan, A.S. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation / A.S. Mukasyan, J.D.E. White, D.Y. Kovalev, N.A. Kochetov, V.I. Ponomarev, S.F. Son // *Phys. B: Condens. Matter*. – 2010. – V. 405. – P. 778-784.

79. Yu, L. Effect of cooling rate on the 3D morphology of the proeutectic Al₃Ni intermetallic compound formed at the Al/Ni interface after solidification / L. Yu, Q. Hu, Z. Ding, F. Yang, W. Lu, N. Zhang, Sh. Cao, J. Li // *J. Mater. Sci. Technol*. – 2021. – V. 96. – P. 60-68.

80. Li, Y. Dissolution–precipitation–decomposition–crystallization mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of Al₃Ni₂ / Y. Li, Y.X. Nan, W.X. Guo, H.Q. Che, Q.C. Fan // *Intermetallics*. – 2010. – V. 18. – P. 179-187.

81. Matysik, P. Characterization of low-symmetry structures from phase equilibrium of Fe–Al system: Microstructures and mechanical properties / P. Matysik, S. Jóźwiak, T. Czujko // *Materials*. – 2015. – V. 8. – P. 914-931.

82. Klein, T. Al and Ni nanoparticles as precursors for Ni aluminides / T. Klein, C. Pauly, F. Mücklich, G. Kickelbick // *Intermetallics*. – 2020. – V. 124. – 106839.

83. Галиев Ф.Ф. Механические свойства композитных стержней, полученных горячей газовой экструзией смеси порошков никеля и алюминия в стальной оболочке / Ф.Ф. Галиев, И.В. Сайков, В.Д. Бербенцев, А.Е. Сычѳв, Г.Р. Нигматулина, М.И. Алымов // Физика и химия обработки материалов. – 2023. – №4. – С. 65-73.
84. *Металловедение* / Гуляев А.П. М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
85. Galiev F.F. Structure and Phase Formation in Ni + Al Powder Mixture Enclosed in a Steel Cartridge during Hot Gas Extrusion / F.F. Galiev, V.D. Berbetcev, O.D. Boyarchenko, I.V. Saikov, A.E. Sytschev, M.I. Alymov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. –2023. –V. 32. –P. 150-156.
86. Mukasyan A. Ignition and Combustion of Al Particles Clad by Ni / A. Mukasyan, L. Thiers, A. Varma, B. Legrand, C. Chauveau, I. Gökalp // *Combustion Science and Technology*. – 2002. – V. 174, – P. 125-140.
87. Li, H.P., The influence of the reactant size on the micropyretic synthesis of NiAl intermetallic compounds / H.P. Li, J.A. Sekhar // *Journal of Materials Research*. – 1995. – V. 10. – P. 2471–2480.
88. Biswas, A. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode / A. Biswas, S.K. Roy, K.R. Gurumurthy, N. Prabhu, S. Banerjee // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – I. 4. – P. 757-773.
89. Bateni, A. Defect structure of ultrafine MgB₂ nanoparticles / A. Bateni, S. Repp, R. Thomann, S. Acar, E. Erdem, M. Somer // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – No. 20. – 202605.
90. Wu, J.X. Investigation on Mechanical Properties and Reaction Characteristics of Al-PTFE Composites with Different Al Particle Size / J.X. Wu, X. Fang, Z.R. Gao, H.X. Wang, J.Y. Huang, S.Z. Wu, Y.C. Li, // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 2018. – 2767563.
91. Lebrat, J.P. Combustion synthesis of Ni₃Al and Ni₃Al-matrix composites / J.P. Lebrat, A. Varma, A.E. Miller // *Metallurgical Transactions A*. – 1992. – V. 23. – 69-76.

92. Hunt, E.M. Nano-scale reactants in the self-propagating high-temperature synthesis of nickel aluminide / E.M. Hunt, K.B. Plantier, M.L. Pantoya, // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – I. 11. – P. 3183-3191.
93. Dong, S. Synthesis of intermetallic NiAl by SHS reaction using coarse-grained nickel and ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion / S. Dong, P. Hou, H. Yang, G. Zou, // *Intermetallics*. – 2002. – V. 10. – I. 3. – P. 217-223.
94. Alymov M.I. Passivation of iron nanoparticles at subzero temperatures / M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov // *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27. – I. 5. – P. 482-484.
95. Alymov M.I. Thermal stability of compact pyrophoric nickel nanopowder samples after passivation / M.I. Alymov, B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, R.A. Kochetkov, V.A. Zelensky, I.D. Kovalev, A.S. Shchukin, N.M. Rubtsov, F.F. Galiev // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57. – №. 4, – P. 351-357.
96. Alymov M.I. Passivation of Compacted Samples Made of Pyrophoric Iron Nanopowders during Their Interaction with Air / M.I. Alymov, B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, R.A. Kochetkov, N.I. Abzalov, N.M. Rubtsov, I.D. Kovalev, V.A. Zelenskii, F.F. Galiev // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2021. – Vol. 57. – P. 236-333.
97. Bandyopadhyay, A. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti₆Al₄V implants / A. Bandyopadhyay, F. Espana, V.K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, N.M. Davies // *Acta Biomater*. – 2010. – V. 6. – No. 4. – P. 1640-1648.
98. Егоров, М.С. Механические свойства спеченных материалов. Влияние пористости на пластичность порошковых сплавов / М.С. Егоров, М.С. Краси́ло, М.Ю. Дедов // *Фундаментальные основы механики*. – 2018. – № 3. – С. 143-149.

99. Пучка, О.В. К вопросу о повышении прочности пористых материалов / О.В. Пучка, С.С. Вайсера // Сборник докладов международной научно-практической конференции «Наукоемкие технологии и инновации», Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – С. 332-337.
100. Bajare, D. Lightweight Concrete with Aggregates Made by Using Industrial Waste / D. Bajare, J. Kazjonovs, A. Korjakins // Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering. – 2013. – V. 4. – No. 5. – P. 67-73. DOI: 10.5755/j01.sace.4.5.4188.
101. Pavlenko, A. Study of the formation of gas-vapor in the liquid mixture / A. Pavlenko, H. Koshlak, A. Cheilytko, M. Nosov // East. -Eur. J. Enterp. Technol. – 2016. – V. 4. – No. 5. – P. 58-65.
102. Ronneberg, T. Revealing relationships between porosity, microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion 316L stainless steel through heat treatment / T. Ronneberg, C.M. Davies, P.A. Hooper // Mater. Des. – 2020. – V. 189. – 108481.
103. Lopez-Pamies, O. Effects of internal pore pressure on closed-cell elastomeric foams / O. Lopez-Pamies, P.P. Castañeda, M.I. Idiart // Int. J. Solids Struct. – 2012. – V. 49. – No. 19-20. – P. 2793-2798.
104. Micromechanics of Composite Materials: A Generalized Multiscale Analysis Approach / J. Aboudi, S.M. Arnold, B.A. Bednarczyk. Elsevier, 2013. – 973 p.
105. Alymov, M.I. Lower limit size of pores in metals under sintering / M.I. Alymov, S.I. Averin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – V. 11. – P. 669-671.
106. Алымов М.И. Пористость консолидированных методом газовой экструзии компактов из никелевых нанопорошков / М.И. Алымов, А.И. Епишин, Ф.Ф. Галиев // Перспективные материалы. – 2023. – № 6. – С. 80-84.
107. Поверхностная энергия раздела фаз в металле / В. Миссол. М: Металлургия, 1978. – 176 с.

108. Jenkins, W.D. Effect of temperature on the tensile properties of high-purity nickel / W.D. Jenkins, T.G. Digges // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1952. – V. 48. – No. 4. – P. 313-321.

109. Левинский, Ю.В. Теория поведения газонаполненных пор в кристаллических и аморфных телах / Ю.В. Левинский // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5. – № 1. – С. 17-42.

110. Алымов, М.И. Определение давления внутри пор / М.И. Алымов, С.И. Аверин, Е.М. Морозов, И.В. Сайков, Ф.Ф. Галиев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – № 10. – С. 40-43.

111. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука, 1987. – 246 с.

112. Механические и технологические свойства металлов / А.В. Бобылев. М.: Металлургия, 1987. – 208 с.

113. Алымов М.И. Максимальное давление газа в порах / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, С.И. Аверин, В.А. Зеленский, Ф.Ф. Галиев // Перспективные материалы. – 2023. – № 9. – С. 83-88.

114. Leçons sur la théorie mathématique et l'élasticité des corps solides / G. Lamé. Paris: Bachelier, 1852. – 384 p.

115. Теория упругости / С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер. М.: Наука, 1975. – 576 с.

116. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании / В.А. Ивенсен. М.: Металлургия, 1971. – 269 с.

117. Sintering: from empirical observations to scientific principles / R.M. German. Amsterdam: Elsevier, 2014. – 536 p.

118. Shin, M.W. The Effect of Residual Stress on the Distortion of Gray Iron Brake Disks / M.W. Shin, G.H. Jang, J.K. Kim, H.Y. Kim, Ho Jang // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2013 – V. 22 – P. 1129-1135.

119. Alymov, M.I. Surface tension of ultrafine particles / M.I. Alymov, M.Kh. Shorshorov // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 12. – № 1-4. – P.365-368.

120. Сдобняков, Н.Ю. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.Н. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 255-260.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ООО «МЕТСИНТЕЗ»

Россия, 300034, Тула,
Красноармейский пр-т, 25, оф.206
ИНН/КПП 7106066220/710601001
тел/факс: 4872-25-10-12
e-mail: metsintez@yandex.ru



« Утверждаю »

Директор
ООО «Метсинтез»

д.т.н.

А.В. Касимцев

« 46 » 11 2023г.

Акт

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Галиева Фаниса Фаниловича

Результаты диссертационной работы Галиева Ф.Ф. «Метод получения металл-интерметаллидных и металл-керамических стержней на основе Ni-Al и Mg-2В совмещением экзотермического синтеза и горячей газовой экструзии», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были использованы при разработке технического регламента опытных технологических испытаний в ООО «Метсинтез». На основании разработанного регламента было проведено горячее деформирование реакционноспособных порошков в стальной оболочке, которые показали эффективность локального нагрева исходной шихты выше 730 °С.

Реализация разработанных технологических режимов, включающих локальный нагрев во время всего процесса горячего деформирования, позволила повысить эффективность синтеза и качество интерметаллидов в стальной оболочке.

Начальник технологического бюро,
к.т.н.

С.Н. Юдин

Ведущий инженер, к.т.н.

С.С. Володько

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИСМАН

член-корр. РАН

М.И. Алымов

«12» 03 2024 г.



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТЕРЖНЕЙ СОВМЕЩЕНИЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА И ГОРЯЧЕЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Ноу-хау
НХ 1-2024

Зав.лаб. УВП,
директор ИСМАН

М.И. Алымов

Науч.рук.,
директор ИСМАН

М.И. Алымов

М.Н.С

Галиев Ф.Ф.

Черноголовка