

Галиев Фанис Фанилович

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

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель	Алымов Михаил Иванович доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор ИСМАН
Официальные оппоненты	Зиятдинов Мансур Хузиахметович доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск Севостьянов Михаил Анатольевич кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» , г. Москва

Защита диссертации состоится « 5 » июня 2024 года в 10.00 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/galiev.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 воздействии 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-V. Температура плавления легкоплавкой компоненты этих смесей и, следовательно, температура начала экзотермической реакции практически совпадают (660 °С в системе Ni-Al и 650 °С в системе Mg-V). 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 хладогента 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-V) 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-2В 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 бюксов 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 бюксов 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. % MgB_2 установлена критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние сердцевины стержней, которая составила 38 К, что близко к критической температуре для монокристаллов MgB_2 (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-2B 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. Черноголовка; 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 диссертации

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе анализируются современные проблемы получения длинномерных материалов методом «порошок-в-трубе» и консолидацией нанопорошков. Представлена общая характеристика реакционноспособных систем Ni-Al и Mg-B. Представлены основные методы получения металл-интерметаллидов и металл-керамики, совмещающие реакцию синтеза и

обработку давлением. Также представлены методы консолидации нанопорошковых материалов. Показана перспективность использования горячей газовой экструзии (ГГЭ) для синтеза керамики, интерметаллидов и консолидации нанопорошков. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи исследования.

Во второй главе описаны использованные в работе порошковые материалы, изложена методика проведения экспериментов, подготовки нанопорошковых материалов, приведено описание установки для проведения горячей газовой экструзии и методов анализа образцов, полученных в ходе экспериментов.

Для проведения экспериментов по горячей газовой экструзии были использованы таблетки из реакционноспособных порошковых смесей Ni-Al и Mg-2В. Порошковая смесь Ni-Al была получена смешиванием порошков никеля (ПНК УТ-3 (ГОСТ 9722-97)) и алюминия (АСД-1 (ТУ 1791-99-019-98)) в соотношении 1:1. Порошковая смесь Mg-2В была получена из порошков магния (МПФ-3) и бора (Б99 А (ТУ 6-02-585-75)), взятых в соотношении 1:2. Прессование таблеток из порошковых смесей проводилась при помощи пресс-формы диаметром 5 мм. Высота таблеток была 5мм. Относительная плотность таблеток Ni-Al была равна 75 %, Mg-2В – 70 %.

Перед газовой экструзией порошковая смесь Mg-2В проходила сушку в вакуумном термошкафу АКТАН ВТШ-К24-250 при 150 °С в течение 5 часов. Также в рамках работы была проведена механическая активация порошковой смеси Ni-Al в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центростремительным ускорением 100g в течение 90 секунд.

Нанопорошки никеля и железа были получены химическим и химико-металлургическим способом. Средний диаметр частиц составлял 67 и 85 нм для никеля и железа соответственно. Прессование компактов из нанопорошков проводилось в герметичном боксе, заполненном аргоном. Концентрация кислорода не превышала 0,1 об. %. Прессование компактов производилось в пресс-форме диаметром 5 мм. Высота компактов составляла 10 мм, относительная плотность – 18,6 % для никеля и 41,9 % для железа. После прессования образцы помещали в отдельный бюкс по три штуки и закрывали притертой крышкой. Бюксы с образцами извлекали из бокса через шлюз. Пассивация компактов проходила при нахождении закрытых притертыми крышками бюксов на воздухе более 20 мин. Данный способ пассивации нанопорошковых компактов был разработан в ИСМАН.

Температуры на поверхности компактов при исследовании саморазогрева пиррофорных и пассивированных образцов измерялась тепловизором Flir E60. Термообработка пассивированных компактов проводилась в печи в атмосфере воздуха 60 мин при температуре 100 °С и 30 мин при 180 °С. После этого сравнивались дифрактограммы компактов до и после термообработки.

Для проведения горячей газовой экструзии таблетки, изготовленные из порошковой смеси, помещались в ампулы. Схема ампулы представлена на рисунке 1. Ампула представляла собой стальной стержень 4 с просверленным отверстием. Диаметр стержня был 12 мм, диаметр и глубина отверстия – 5 и 50 мм соответственно. Входная часть ампулы протачивалась под матрицу, для герметизации камеры высокого давления установки для газовой экструзии. Отверстие стержня заполнялось таблетками 3 из порошковой смеси Ni-Al или Mg-2В. Отверстие закрывалось заглушкой 1, в которой было проделано отверстие под термопару 2.

На рисунке 2 представлена схема камеры высокого давления. Полученные ампулы устанавливались в матрицу 4. Рабочий диаметр матрицы 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 провода 8. Полученная сборка помещалась в камеру высокого давления 1. Далее камера высокого давления и газовый компрессор герметизировались гидравлическим давлением масла, действующим на притертые металлические цилиндры 3.

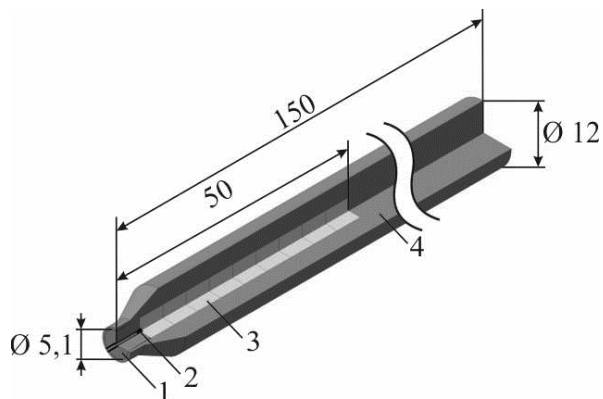


Рисунок 1 – Ампула для газовой экструзии, где 1 – заглушка, 2 – термопара, 3 – порошковая смесь, 4 – стальной стержень

Спай термопары соприкасался с порошковой смесью. Опрос термопар проводился с помощью аналогово-цифрового преобразователя QMBox через выходы термопары 6 на рисунке 2.

Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «ДРОН-3М» в интервале углов $2\theta=20\div 90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Качественный РФА выполнялся в программе Crystallographica Search Match с использованием базы данных PDF-2. Количественный рентгенофазовый анализ (КРФА) был выполнен методом Ритвельда в пакете программ PDWin «Буревестник». 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 1000000, оснащенный системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments для энергодисперсионного анализа.

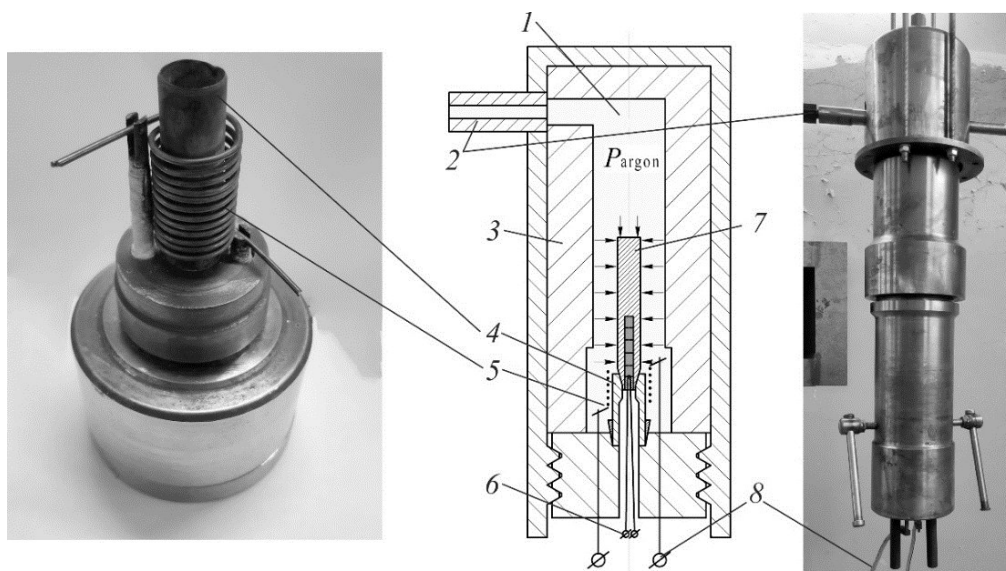


Рисунок 2 – Принципиальная схема камеры высокого давления установки ГЭУ-3, где 1 – камера высокого давления, 2 – входной газопровод (Ar), 3 – уплотнительные стальные диски, 4 – газэкструзионная матрица, 5 – нагревательный элемент, 6 – выходы термопары, 7 – исходная заготовка, 8 – медные провода

Исследования прочностных свойств стержней проводились испытанием на трехточечный изгиб на испытательной машине Instron 1195. За основу проведения испытаний был взят ГОСТ 14019-2003. Из стержней, полученных при разных режимах горячей газовой экструзии, были вырезаны образцы длиной 35 мм. Расстояние между центрами опор – 30 мм. Скорость нагружения образцов – 2 мм/мин. Напряжение $\bar{\sigma}$ при трехточечном изгибе вычислялось по формуле:

$$\bar{\sigma} = \frac{FL}{\pi R^3}, \quad (1)$$

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

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

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

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

Исследование микротвердости отдельных зерен и фаз стержней проводили по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 с использованием нагрузки в 100 г.

Критическая температура перехода керамики MgB_2 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. Всё устройство в сборе с образцом помещается в сосуд Дьюара с жидким гелием для охлаждения. По мере охлаждения индуктивной системы снимаются показания с катушек. Методика измерений основана на эффекте Мейснера. Образец при переходе в сверхпроводящее состояние выталкивает магнитное поле из своего объема. Вследствие этого компенсация электродвижущей силы двух одинаковых приемных катушек нарушается и на них возникает результирующий сигнал.

Третья глава посвящена исследованию получения интерметаллидов из порошковой смеси Ni-Al. Для исследования влияния параметров горячей газовой экструзии на структуру, фазовый состав и механические свойства продуктов реакции были проведены эксперименты по газовой экструзии порошковой смеси Ni-Al при трех разных режимах. Режимы эксперимента и результаты количественного РФА представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы горячей газовой экструзии и результаты количественного РФА

№	P_{gas} , МПа	$T_{\text{ГГЭ}}$, °С	$u_{\text{ГГЭ}}$, мм/с	Содержание фаз, мас. %		
				Ni_2Al_3	NiAl	Ni_3Al
1	~ 200	~ 750	~ 2	Ni_2Al_3	NiAl	Ni_3Al
				14	74	12
2	~ 290	~ 650	~ 5	Ni_2Al_3	NiAl	Ni_3Al
				66	26	8
3	~ 410	~ 590	~ 10	Al	Ni_2Al_3	Ni
				10	48	42

Согласно РФА, наибольшее содержание NiAl получено в 1 стержне. Таким образом, с увеличением температуры начала ГГЭ (с понижением газостатического давления) увеличивается содержание интерметаллидов NiAl и Ni_3Al в образцах и уменьшается содержание Ni_2Al_3 .

На рисунке 3 представлена микроструктура сердцевин стержней. Стрелками указано направление газовой экструзии. Светлые области на рисунке соответствуют никелю, наиболее темные области алюминию, а серые – интерметаллидам системы Ni-Al. Из микроструктуры видно, что сердцевина стержня имеет неоднородный состав. В стержне 3 обнаружены крупные области накопления алюминия между сердцевиной и оболочкой. Указанные на рисунке фазы были определены из диаграммы состояния системы Ni-Al и данным энергодисперсионного анализа. Во всех трех стержнях ЭДА обнаружены исходные компоненты: во 2 и 3 обнаружены никель и алюминий, в 1 стержне только никель. Структура стержня 3 неоднородна по длине, с большими областями эвтектики твердого раствора на основе алюминия с дендритными $NiAl_3$ в нем. В стержне 1, в отличие от стержней 2 и 3, обнаружены микротрещины по всей длине, что связано с высоким содержанием хрупкого интерметаллида Ni_2Al_3 .

Для исследования механических свойств были проведены измерения микротвердости и испытания на трехточечный изгиб. Средняя микротвердость сердцевин стержня 1 равна 840 HV, 2 – 470 HV и 3 – 750 HV, тогда как стальной оболочки – 250 HV. Микротвердость интерметаллидов достигает максимума в образце 1 (1300 HV). Минимальные значения (140 HV) обнаружены в образцах 2 и 3 и соответствуют зернам никеля и алюминия.

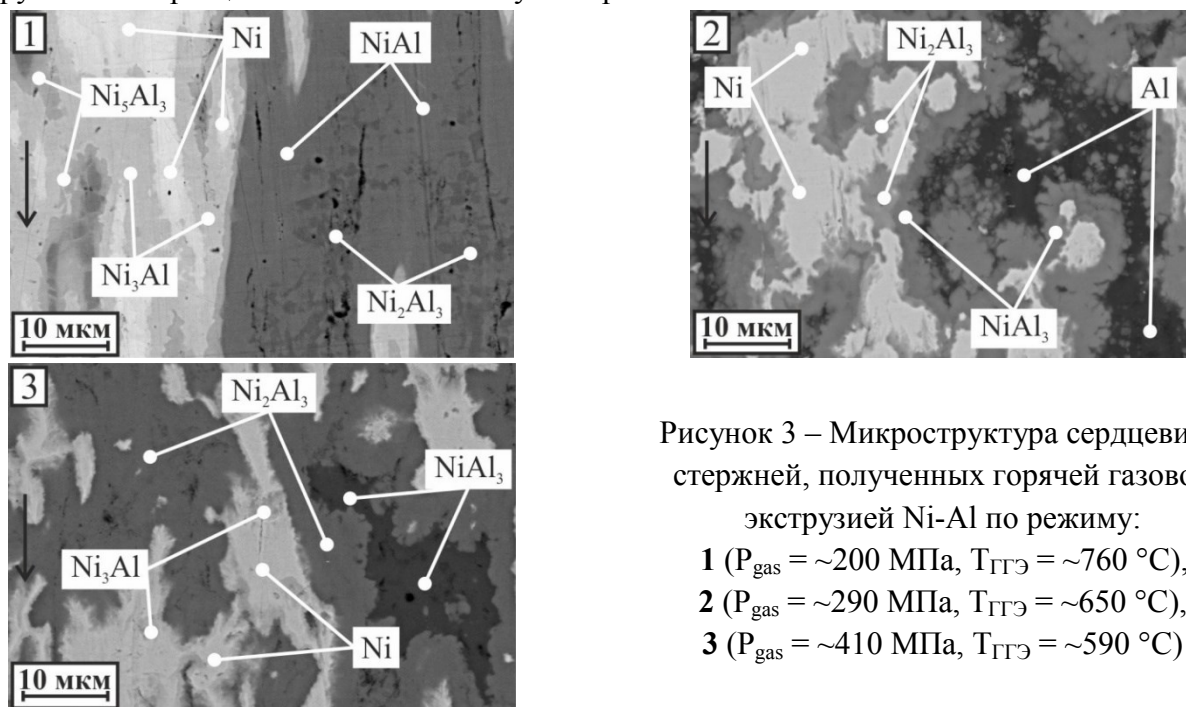


Рисунок 3 – Микроструктура сердцевин стержней, полученных горячей газовой экструзией Ni-Al по режиму:
 1 ($P_{\text{gas}} = \sim 200$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = \sim 760$ °C),
 2 ($P_{\text{gas}} = \sim 290$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = \sim 650$ °C),
 3 ($P_{\text{gas}} = \sim 410$ МПа, $T_{\text{ГГЭ}} = \sim 590$ °C)

На рисунке 4 представлены диаграммы трехточечного изгиба образцов из стержней 1, 2 и 3. Для оценки вклада стальной оболочки были проведены испытания на трехточечный изгиб стальных частей стержней, полученных горячей газовой экструзией по режиму 2 и 3 (образцы 2.4 и 3.4). Среднее значение предела текучести для стержней 1, 2 и 3 равны 560, 630 и 770 МПа соответственно. Предел текучести стальных стержней, полученных по режиму ГГЭ стержня 2 и 3 равен 620 и 720 МПа соответственно.

Повышение предела текучести стержней 2, 3 и аналогичное повышение предела текучести 2.4 и 3.4 может быть следствием наклепа и динамической рекристаллизации стальной части (оболочки) композиционного стержня, связанной с различной температурой нагрева.

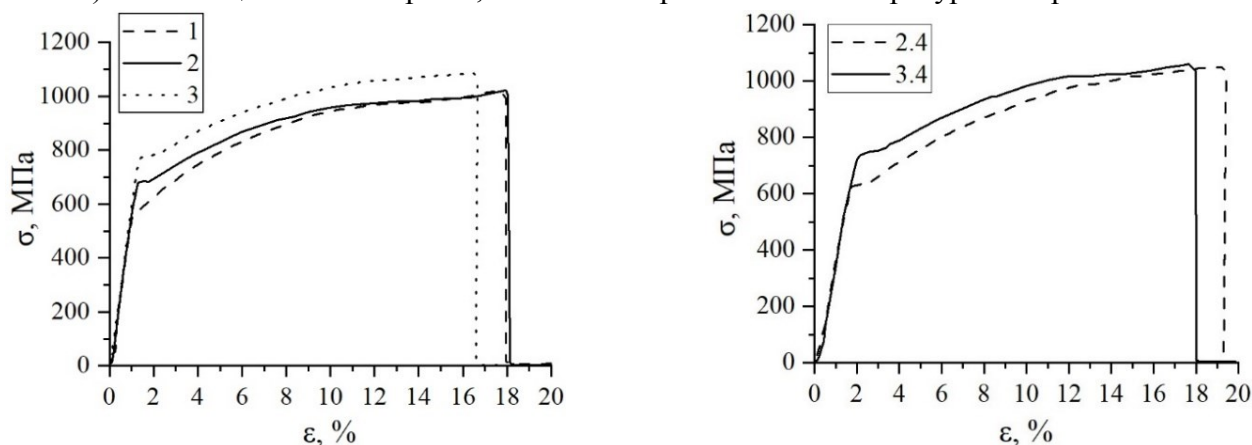


Рисунок 4 – Диаграммы испытания на трехточечный изгиб стержней 1 – 3 и стальных образцов из стержней 2 и 3

На рисунке 5 представлены фотографии структуры трещин образцов из стержней 1, 2 и 3 после трехточечного изгиба. Видно, что структура трещин в образцах 1 и 2 схожа: крупные трещины с большим количеством мелких ветвящихся и сливающихся трещин, что характерно для механизма хрупкого разрушения. В образце 3 выделяются несколько широких трещин без

разветвлений, что указывает на преобладание вязкого характера разрушения. Как видно из графиков на рисунке 4, предел текучести только в стержне №3 выше стальной части стержня (3.4). Предполагается, что образовавшиеся в стержнях 1 и 2 интерметаллиды не влияют на свойства материала из-за хрупкого разрушения сердцевины. Преобладание вязкого характера разрушения в 3 связано с наличием в составе сердцевины большого количества никеля и алюминия, благодаря которым твердые интерметаллиды вносят свой вклад в деформационные свойства стержня.

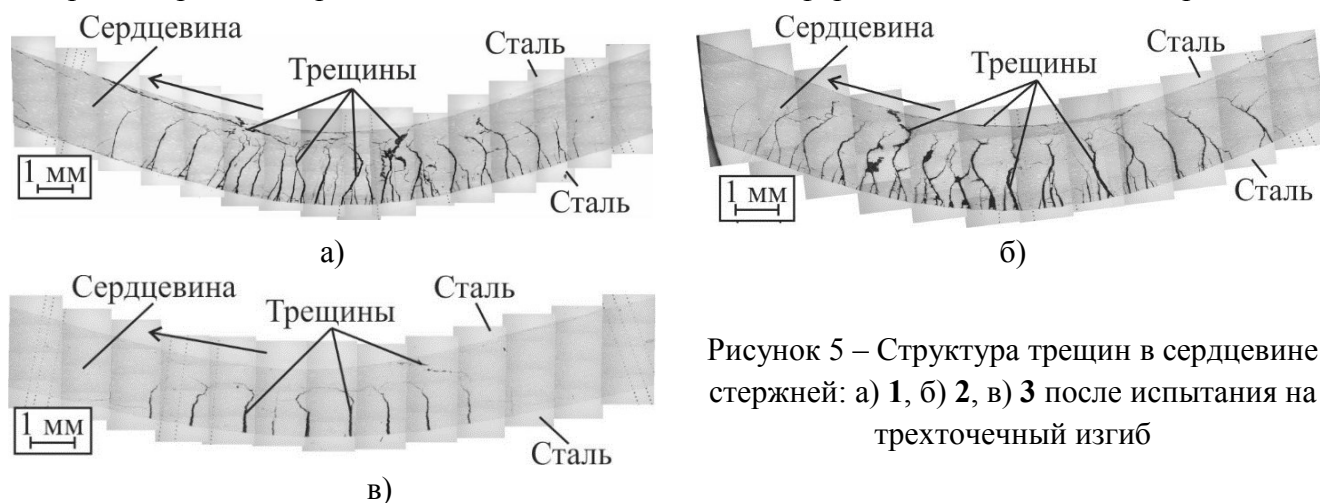


Рисунок 5 – Структура трещин в сердцевине стержней: а) 1, б) 2, в) 3 после испытания на трехточечный изгиб

При обычных условиях горение порошковой смеси Ni-Al стехиометрического состава приводит к образованию интерметаллида NiAl. При газовой экструзии этой же порошковой смеси в стальной оболочке неравновесные условия приводят к образованию сердцевины стержня многофазного состава. Для повышения содержания целевых интерметаллидов в сердцевине стержней, важно понимание стадийности фазообразования при газовой экструзии. Исследование фазообразования проводилось по методу закалки продуктов реакции.

Для получения закалки продуктов реакции был проведен эксперимент по неполной горячей газовой экструзии ампулы. Давление газа в камере высокого давления было 200 МПа, температура начала газовой экструзии равна 640 °С. Экструзию останавливали после получения стержня длиной 55 мм. Полученный образец для простоты исследования был разделен на две части: экструдированную и неэкструдированную. Длина экструдированной части равна 55 мм, длина неэкструдированной части образца с порошковой смесью – 25 мм.

На рисунке 6 изображен продольный шлиф частично экструдированного образца. За начало образца принят 0 по рисунку. Методом электронной микроскопии были исследованы три области этих образцов: конечная, начальная область неэкструдированного образца и начальная область экструдированного образца.

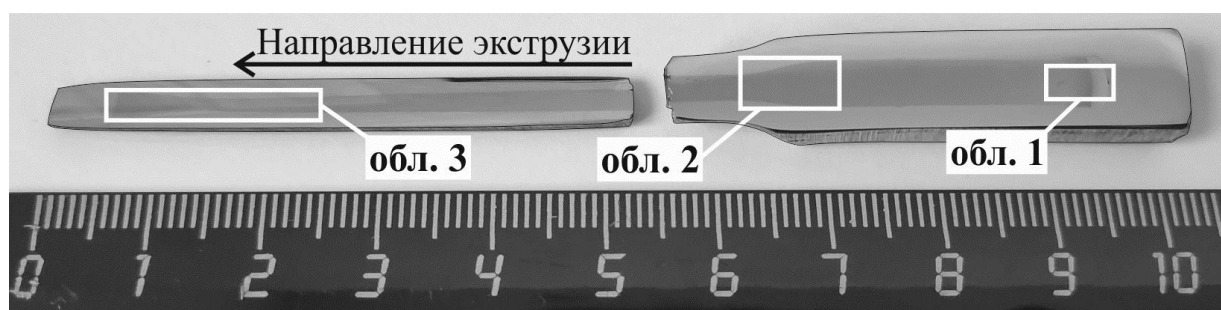


Рисунок 6 – Образец, полученный неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al

Анализ конечной части неэкструдированного образца (рисунок 7) и данные энергодисперсионного анализа (рисунок 7 и 8, I-IV) показали, что в сердцевине образца прошла химическая реакция, которая привела к образованию фаз NiAl₃, Ni₃Al и Ni₂Al₃. Кроме этого, обнаружены недореагировавшие частицы никеля размером ~10 мкм (области III, IV) и более

10 мкм (области I, II) с содержанием никеля до 97 ат. %. На расстоянии 91–96 мм выделяются области, не вступившие в химическую реакцию с различающейся друг от друга микроструктурой.

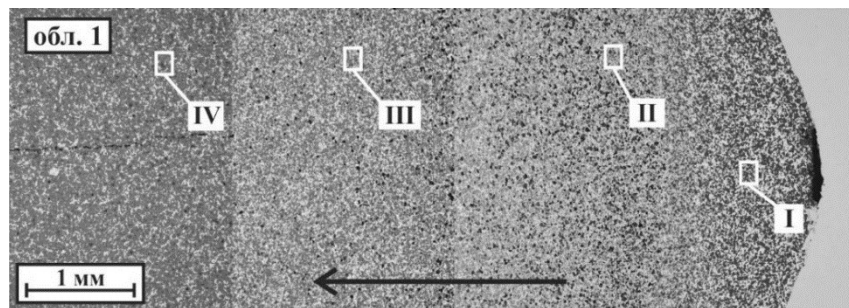


Рисунок 7 – Структура области 1 (конечная часть) в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al

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. Стоит отметить отсутствие пор в области I (94,5–96 мм) и повышенное количество пор в области II (91,5–94,5 мм).

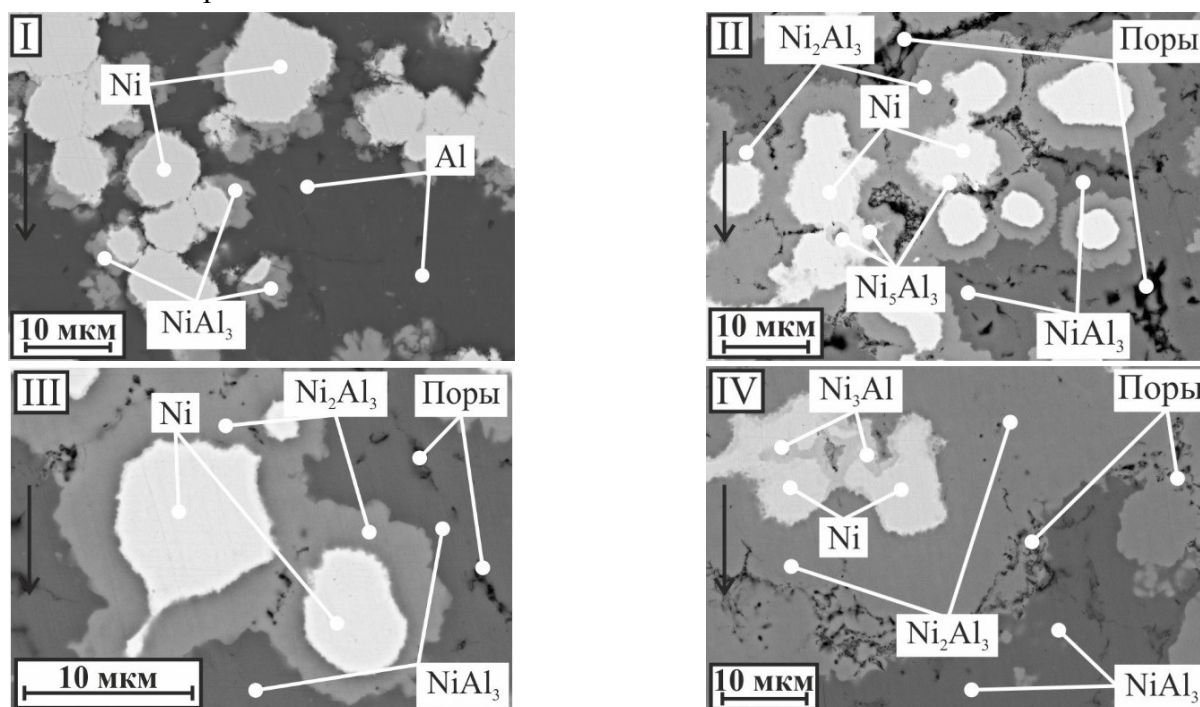


Рисунок 8 – Микроструктура области 1 в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al, и наиболее вероятные фазы согласно ЭДС

На рисунке 9 представлена структура области 2 (области пластической деформации) в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al.

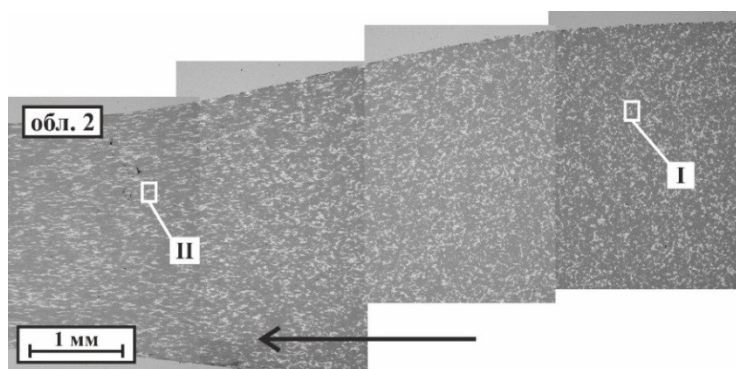


Рисунок 9 – Структура области 2 (начало деформации) в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al

На рис. 10 – микроструктура этой области. В процессе экструдирования ампулы через формирующую матрицу в сердцевине стержня происходят структурные изменения: зерна деформируются, принимая вытянутую форму. Поры вдоль границ $NiAl$ и Ni_2Al_3 так же принимают вытянутую форму или «схлопываются», превращаясь в точечные дефекты. Таким образом, при ГЭ вначале проходит реакция синтеза и формируется фазовый состав в сердцевине. При пластической деформации происходит удлинение зерен. Фазовый состав экструдированного образца (область 3) совпадает с фазовым

составом области 2 на рисунке 10. Таким образом, фазовый состав сердцевинки образца от начала зоны пластической деформации до конца экструдированной части не меняется. Фазообразование в сердцевинке образца происходит до начала пластической деформации (экструдирования).

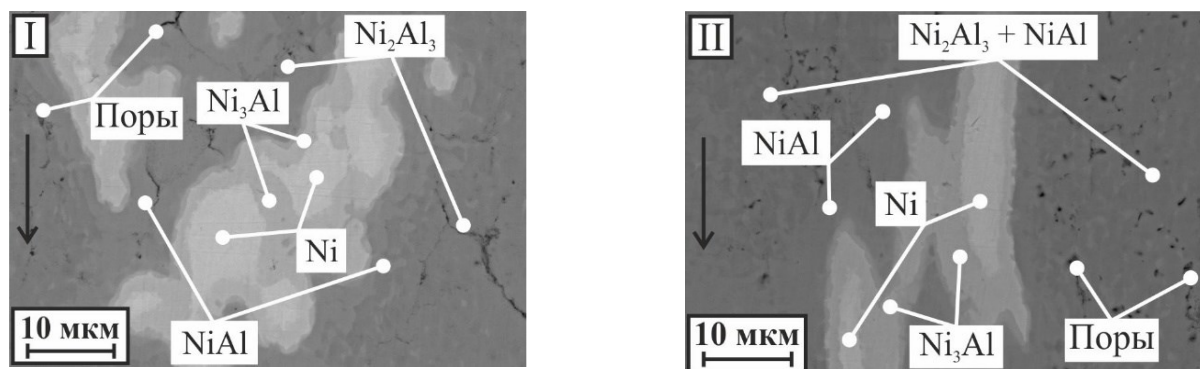


Рисунок 10 – Микроструктура области 2 в образце, полученном неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al и наиболее вероятные фазы согласно энергодисперсионному анализу

Анализ элементного состава по площади позволил оценить распределение элементов в сердцевинке образца по длине образца. На рисунке 11 представлены кривые распределения элементов в разных областях образца. Содержание железа в 95 ат. % соответствует материалу заглушки. 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. Таким образом, в процессе горячей газовой экструзии порошковой смеси Ni-Al в сердцевинке 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 алюминия объясняет отсутствие пор в области I (94,5–96 мм) на рисунке 8.

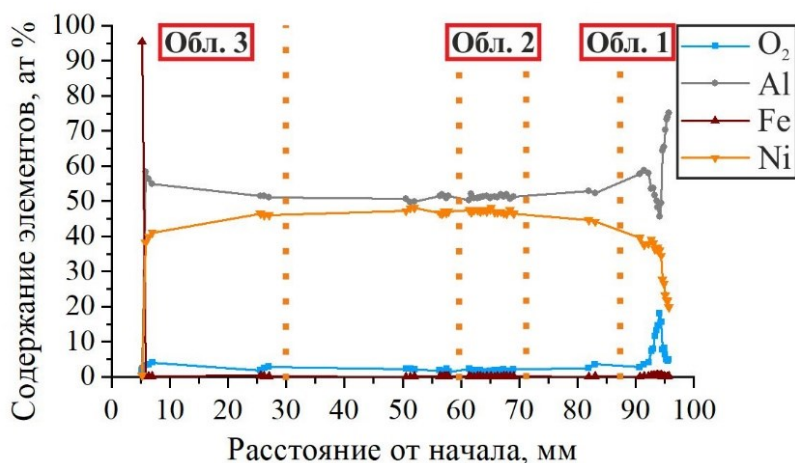


Рисунок 11 – Распределение элементов по длине образца, полученного неполной экструзией стальной ампулы с порошковой смесью Ni-Al, в ат. %

результаты энергодисперсионного анализа. Согласно количественному РФА, содержание NiAl в сердцевинке стержней, полученных по режимам А1 и А2, повышается на ~10 и ~40 %, соответственно, по сравнению со стержнями, полученными газовой экструзией не механоактивированной смеси. Полнота реакции механоактивированной порошковой смеси, полученной по режиму 3, так же возрастает, но фаза NiAl не обнаруживается.

В результате исследований микроструктуры в сердцевинке стержней А1 и А2 обнаружены зерна никеля, однако их содержание может быть недостаточным для детектирования

Для повышения содержания интерметаллида NiAl и предотвращения перетекания алюминия была проведена экструзия механически активированной порошковой смеси Ni-Al. Механическая активация проводилась в течение 1 мин на воздухе и 30 с в гексане. Эксперименты по ГЭ так же были проведены по трем различным режимам, режимы представлены в таблице 2.

На рисунке 12 представлена микроструктура сердцевинки А1-А3 и

рентгеновскими методами. Несмотря на повышение содержания фазы NiAl, недостатком этих стержней является их структура.

Таблица 2 – Режимы горячей газовой экструзии и результаты КРФА

№	P _{gas} , МПа	T _{ГГЭ} , °С	u _{ГГЭ} , мм/с	Содержание фаз, мас. %			
				NiAl	Ni ₃ Al	Ni	
A1	200	780	~2	NiAl	Ni ₃ Al	Ni	
				84	9	7	
A2	270	670	~5	Ni ₂ Al ₃	NiAl	Ni ₃ Al	Ni
				14	64	19	3
A3	420	550	~10	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	Ni ₃ Al	Ni
				7	56	10	27

Как можно видеть из рисунка 12, сердцевина стержней содержит большое количество пор и трещин. Такая структура может отрицательно сказываться как на конструкционных, так и на функциональных свойствах материала. Большая пористость может быть следствием механической активации в атмосфере воздуха.

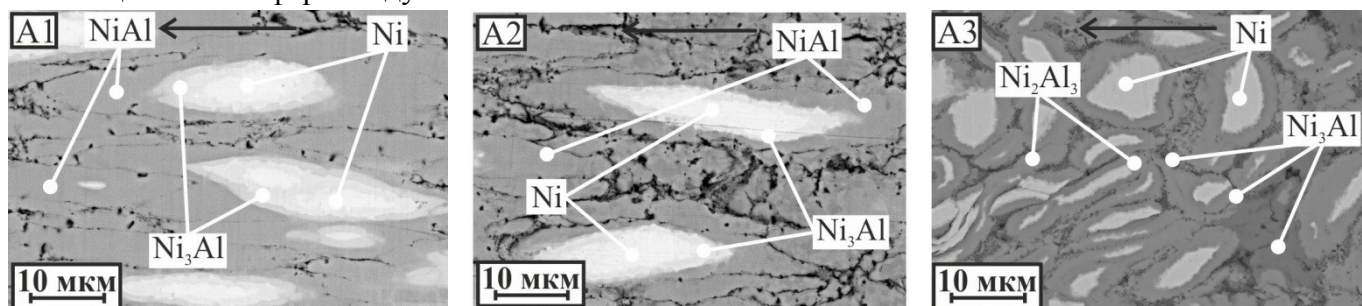


Рисунок 12 – Микроструктура сердцевины стержней, полученных горячей газовой экструзией механоактивированного Ni-Al по режиму: A1 (P_{gas} = ~200 МПа, T_{ГГЭ} = ~780 °С), A2 (P_{gas} = ~270 МПа, T_{ГГЭ} = ~670 °С) и A3 (P_{gas} = ~420 МПа, T_{ГГЭ} = ~550 °С)

Четвертая глава посвящена исследованию получения сверхпроводникового стержня из порошковой смеси Mg-2В. На основе установленных взаимосвязей между параметрами горячей газовой экструзии, структурой и фазовым составом полученных материалов в системе Ni-Al, были выбраны режимы газовой экструзии реакционноспособной порошковой смеси Mg-2В. Были проведены эксперименты по горячей газовой экструзии при трех разных режимах. В таблице 3 представлены режимы экструзии, максимальный диаметр полученных стержней и результаты количественного РФА.

Таблица 3 – Режимы горячей газовой экструзии смеси Mg-2В и результаты КРФА

№	P _{gas} , МПа	T _{ГГЭ} , °С	u _{ГГЭ} , мм/с	D _{max} , мм	T _к , К	Содержание фаз, мас. %			
						Mg	MgB ₂	MgO	MgH ₂
M1	220	670	1	6,3	38	Mg	MgB ₂	MgO	MgH ₂
						11	66	16	7
M2	280	640	2	6,15	32	Mg	MgB ₂	MgO	MgH ₂
						23	33	25	19
M3	320	610	5	6,45	33	Mg	MgB ₂	MgO	
						72	15	13	

Аналогично экспериментам по получению стержней из интерметаллидов системы Ni-Al горячей газовой экструзией, наибольшее содержание целевой сверхпроводниковой фазы MgB₂ обнаружено при экструзии по первому режиму (M1 по таблице 3). Наибольшее содержание исходного элемента обнаружено при экструзии по 3 режиму. Кроме диборида магния и исходного

магния в сердцевине стержней обнаружены оксиды и гидриды магния, несмотря на сушку в вакуумном термошкафу исходной порошковой смеси. Наибольшее содержание оксидов и гидридов магния обнаружено при экструзии по режиму 2. Такое распределение примесных фаз напрямую повлияло на деформационное последствие в стержнях после деформации при газовой экструзии. На рисунке 13 представлено изменение диаметра стержней по длине. Из графика изменения диаметра видно, что наименьший максимальный диаметр у стержней, полученных по второму режиму. Диаметр стержней по длине различается, из-за адсорбированных бором газов, выделяющихся в процессе реакции синтеза. В процессе горячей газовой экструзии во время нагрева и реакции порошковой смеси выделяются адсорбированные бором газы и вода.



Рисунок 13 – Изменение диаметра стержней по длине, полученных по режимам **M1–M3**

M3. Согласно данным энергодисперсионного анализа и РФА в сердцевине стержня M1 содержатся такие фазы как Mg, MgB₂ и MgO. На полученных изображениях темные участки соответствуют более легким элементам (бору), светлые – более тяжелым (магнию, железу).

Согласно данным количественного РФА, представленным в таблице 3, и графику на рисунке 13, чем с большим количеством магния вступят в реакцию примесные газы, тем ниже будет их давление между сердцевиной и оболочкой стержня и вследствие чего меньше деформационное последствие газов. Меньше всего оксидов и гидридов в M3 и его максимальный диаметр достигает почти 6,5 мм.

На рисунке 14 представлена микроструктура сердцевины стержней M1–

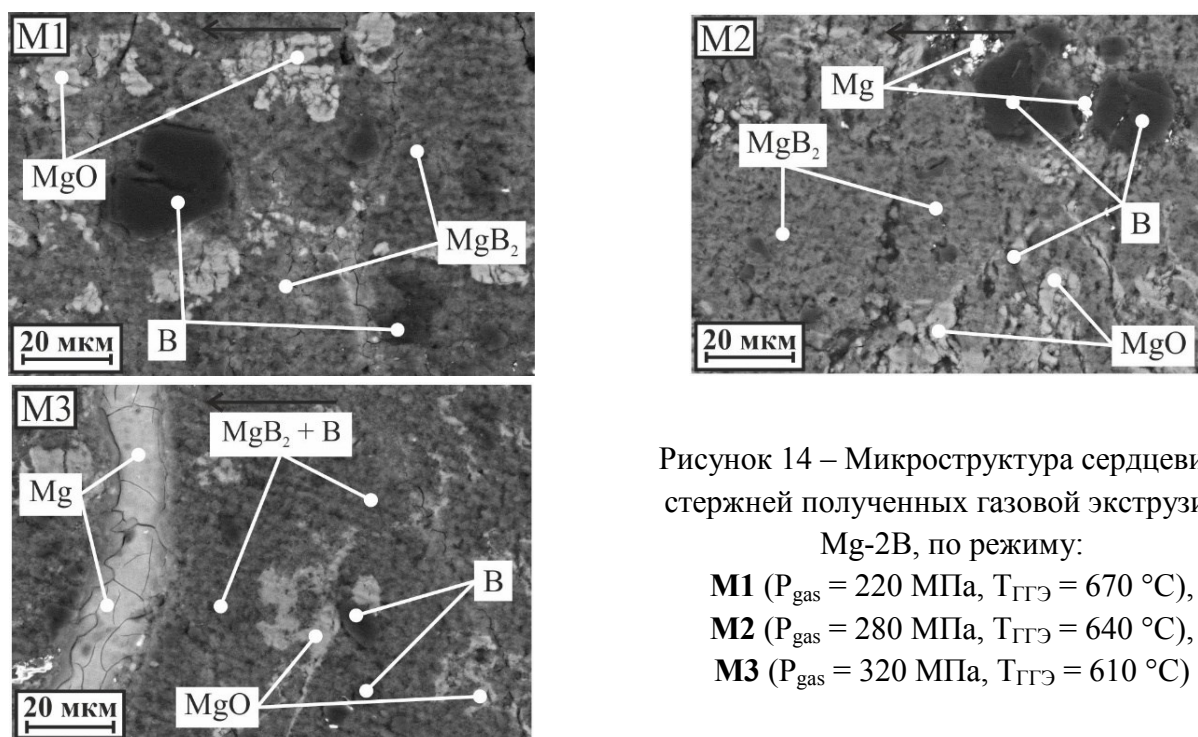


Рисунок 14 – Микроструктура сердцевины стержней полученных газовой экструзией

Mg-2B, по режиму:

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

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

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

Однако при анализе бора электронный микроскоп работает на пределе своих возможностей, поэтому содержание бора в точке или области носит полуколичественный характер.

В стержнях M3 обнаружено накопление магния между оболочкой и сердцевиной с образованием переходного слоя, что указывает на перетекание легкоплавкой компоненты системы

(Mg-B). Также обнаружены полосы магния – каналы, по которым могло проходить перетекание расплава. Такое накопление магния было обнаружено только в стержне М3. В сердцевине стержней М1 – М3 содержание бора в областях, соответствующих MgB_2 , высокое и соответствует области существования фазы MgB_4 . 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. При более высоких температурах начала газовой экструзии содержание фазы MgB_4 должно повыситься достаточно для обнаружения рентгеновскими методами. Однако фаза MgB_4 не была обнаружена ни в одном из стержней. Исходя из этого можно сделать вывод, что в сердцевине стержней содержатся MgB_2 , MgO и В, в М2 также обнаружены частицы Mg. В М3 Mg обнаружен в виде полос шириной 20 мкм и переходного слоя на границе «сталь-сердцевина».

Наибольшей критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_C), равной 38 К, обладает сердцевина стержня М1, где больше всего сверхпроводящей фазы (таблица 3). В стержнях М2 и М3 T_C ниже и равна 32 и 33 К соответственно.

Пятая глава посвящена исследованию применимости никелевых и железных нанопорошковых компактов, пассивированных новым способом, для консолидации методом горячей газовой экструзией. Выбор никеля и железа объясняется наличием исследований по консолидации нанопорошков никеля и железа, однако в этих исследованиях пассивация проводилась в потоке аргона более 2 часов.

Исследованием саморазогрева пиррофорных и пассивированных компактов определялось оптимальное время пассивации нанопорошковых компактов никеля и железа. Температура саморазогрева определялась съемкой процесса на тепловизор. 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. Поведение нанопорошковых компактов никеля, выдержанных менее 15 мин, и железа, выдержанных менее 25 мин, не отличалось от пиррофорных компактов. Компакты никеля и железа, выдержанные от 20 и от 30 мин соответственно разогревались менее 50 °С (компакты из никеля менее 50 °С, железа – менее 30 °С). Низкая температура саморазогрева указывает на пассивацию нанопорошковых компактов.

Для подтверждения пассивации компактов с сохранением химической активности были проведены эксперименты по принудительному инициированию окисления. Нанопорошковые компакты с низкой температурой нагрева (до 50 °С) поджигали вольфрамовой спиралью. Локальный нагрев инициировал распространение волны горения по образцу. Линейная скорость горения нанопорошковых компактов никеля и железа совпадает и равна ~3 мм/с. Воспламенению вольфрамовой спирали подвергались и компакты после саморазогрева, но реакции в компактах не наблюдалась. Таким образом, при нахождении бюксов с нанопорошковыми компактами на воздухе более 20 мин, проходит их пассивация с сохранением реакционной способности.

Далее был проведен РФА компактов после горения и пассивации. Центральные и поверхностные области в каждом компакте анализировались отдельно. Полученные дифрактограммы представлены на рисунке 15. Цифрами 1 и 2 обозначены дифрактограммы сгоревшего компакта с поверхностной области и центра соответственно, 3 и 4 обозначены дифрактограммы пассивированного компакта так же с поверхностных областей и центра. Как видно из рисунка 15, в сгоревших компактах содержание оксидов в поверхностной области существенно выше, чем в центре. Результаты РФА свидетельствуют о поверхностном взаимодействии нанопорошковых компактов с воздухом при саморазогреве.

В пассивированных компактах никеля не обнаружен NiO (кривые 3,4 на рисунке 15а). Пики NiO появляются в компактах после саморазогрева. В пассивированных компактах из железа пики

Fe_2O_3 обнаруживаются как в центре, так и в поверхностных областях (кривые 3, 4 на рисунке 15б). Такое же содержание Fe_2O_3 обнаружено в центре сгоревшего компакта. Таким образом, процесс пассивации происходит во всем объеме компакта, в отличие от окисления при саморазогреве.

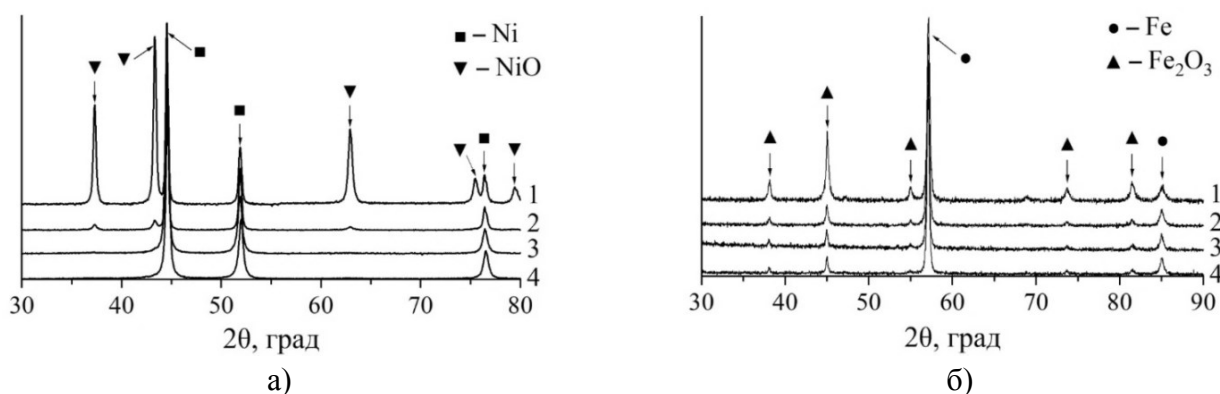


Рисунок 15 – Рентгеновские дифрактограммы нанопорошковых компактов из а) никеля и б) железа после саморазогрева и пассивации

В следующем этапе исследований была определена термостабильность пассивированных компактов из нанопорошков. Для этого были взяты три компакта с одинаковыми условиями пассивации, один из которых был отправлен на РФА (I), два других проходили термообработку в печи в воздушной атмосфере. Второй компакт выдерживался 60 мин при температуре 110 °С (II), третий – 30 мин при 180 °С (III). После термообработки компакты так же были отправлены на РФА. Дифрактограммы компактов никеля и железа представлены на рисунке 16.

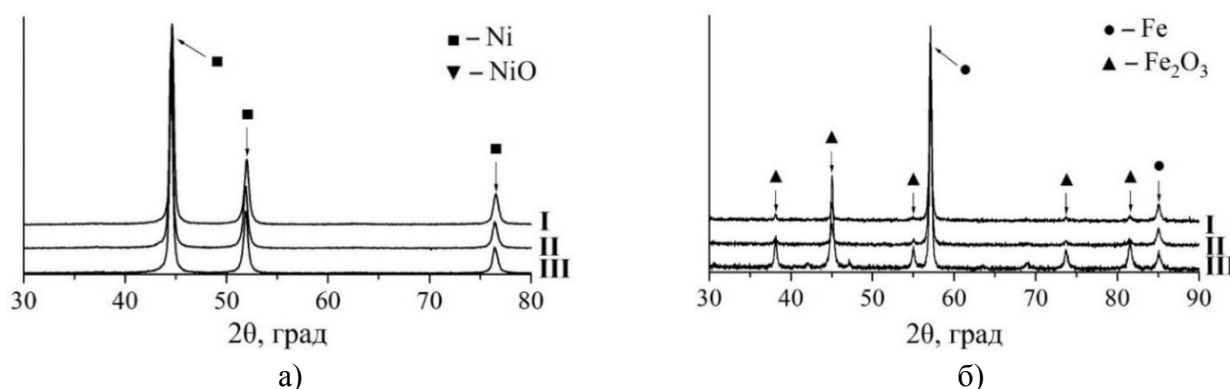


Рисунок 16 – Рентгеновские дифрактограммы компактов из нанопорошков: а) никеля и б) железа, где I – пассивированный компакт, II и III – пассивированные компакты после термообработки при 110 и 180 °С соответственно.

При нагреве пассивированных компактов до 110 °С изменений в фазовом составе не было обнаружено, что указывает на возможность безопасного хранения компактов без особых температурных условий. При нагреве до 180 °С в нанопорошковых компактах никеля окисления не наблюдается. Компакты из железа окисляются, возрастает интенсивность пиков Fe_2O_3 .

Из исследований пассивации нанопорошков следует, что нанопорошки никеля, пассивированные выдержкой бюксов с компактами на воздухе, показывают высокую термостабильность, а при работе с пассивированными нанопорошковыми компактами железа и их подготовке к ГГЭ необходимо соблюдать осторожность и не перегревать. При недостаточном охлаждении матрицы или нагревателя возможно самовоспламенение компактов.

Шестая глава посвящена разработке основ методики оценки давления внутри пор стержней, полученных газовой экструзией порошков и порошковых смесей. При газовой экструзии в стержнях возможно образование пор с газами высокого давления. Поры и давление газа в порах сильнее всего влияют на механические свойства материалов. Поэтому было решено разработать методы расчета и оценки давления газов внутри пор стержней, полученных газовой экструзией и порошковой металлургией.

Вначале было рассчитано давление газов в поре по шлифу стержня, полученного горячей газовой экструзией спека нанопорошков никеля. За основу была взята формула для расчета критического размера поры:

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

где, $R_{кр}$ – критический размер поры, α – коэффициент поверхностного натяжения материала, $\sigma_{0,2}$ – предел текучести материала, P_g – давление газа в поре и P_0 – внешнее давление при обработке материала.

Горячая газовая экструзия нанопорошков никеля проводилась под давлением (P_0) 400 МПа и температуре ~ 900 °С. Значения α и $\sigma_{0,2}$ были взяты при температурах близких к 900 °С ($\alpha = 1,86$ Н/м и $\sigma_{0,2} = 60$ МПа). Наименьший диаметр поры стержня был равен 220 нм ($R_{кр} = 110$ нм). Используя эти значения, было рассчитано, что давление газа в поре составляет 97 МПа.

Для определения давления газов внутри поры, не нарушая целостности материала, было выведено уравнение из перемещения внешней и внутренней стенок полого толстостенного шара, модели поры, при воздействии на нее некоторого внешнего изостатического давления. Схема шара представлена на рисунке 17.

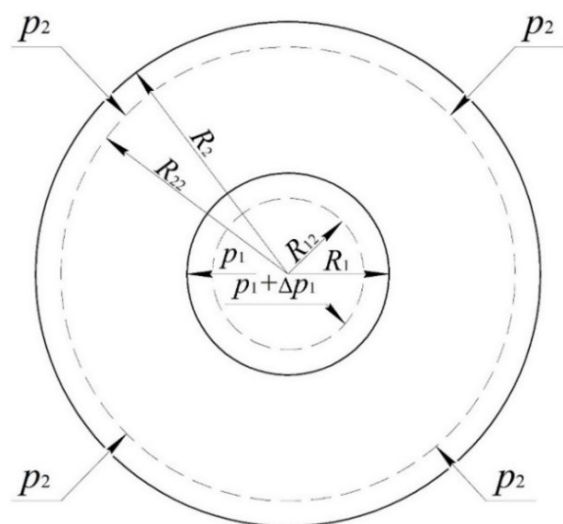


Рисунок 17 – Схема для расчета давления газа внутри поры

Радиус шара R_2 можно измерить, а радиус поры R_1 можно вычислить через объем, массу и плотность шара, поэтому R_1 и R_2 считаются известными. При приложении внешнего давления p_2 внутренний и внешний радиусы шара меняются на R_{12} и R_{22} . При этом меняется и давление газа внутри шара (поры). Во время воздействия внешнего давления p_2 можно измерить внешний радиус шара R_{22} , поэтому он также считается известным. Формула для расчета давления газа в поре выводится из перемещений внутренней и внешней стенок шара. Окончательный вид формулы выглядит следующим образом:

$$p_1 = \frac{\Delta p_1 R_{12}^3}{R_1^3 - R_{12}^3} \quad (4)$$

где, Δp_1 – давление, обусловленное изменением внутреннего объема поры от действия внешнего давления p_2 . Формула (4) приближенная, поскольку форма реального тела, как правило, не шарообразна, а произвольна (как и нагрузка).

Наличие пор с некоторым давлением может влиять на механические свойства изделия. Метод расчета позволяет оценить давление внутри пор в зависимости от внешнего давления. Знание зависимости позволит подобрать оптимальный режим обработки давлением для повышения или понижения давление газа.

Далее было оценено максимально возможное давление внутри стабильной сферической поры. Для вывода уравнения максимального давления в поре было использовано решение Г. Ляме задачи о напряженно-деформированном состоянии материала около сферической полости радиуса R с внутренним давлением P_i , подверженном действию внешнего давления P_o , в бесконечной среде. Учтено давление Лапласа P_L , действующее по направлению от материала в пору. Напряжение в материале вокруг поры можно представить как сумму давления газов в поре P_g и давления Лапласа.

С учетом четвертой теории прочности (теория наибольшей удельной потенциальной энергии формоизменения), было получено выражение для эквивалентного напряжения $\sigma_{э.кв.}$. Если

действующие в материале эквивалентные напряжения $\sigma_{\text{экв}}$ превышают заданные допустимые напряжения $[\sigma]$ материал начинает пластически деформироваться. В качестве допустимого напряжения $[\sigma]$ был принят предел текучести материала $\sigma_{0,2}$.

Был рассмотрен изотермический случай и отсутствие внешнего давления P_0 . Исходя из этого, было получено выражение для расчета максимально возможного давления газа в поре $P_{g \text{ max}}$ радиусом R :

$$P_{g \text{ max}} = \frac{2\alpha}{R} + \frac{2}{3}\sigma_{0,2} \quad (5)$$

Уравнение (5) – это критерий начала пластической деформации на поверхности поры. На рисунке 18 представлены графики зависимости максимального давления газа в поре $P_{g \text{ max}}$ от радиуса поры R в никеле и железе при температуре 900 °С, построенные по формуле (6). Свойства материалов, использованные в расчете, и расчетные данные максимального давления в поре представлены в таблице 4.

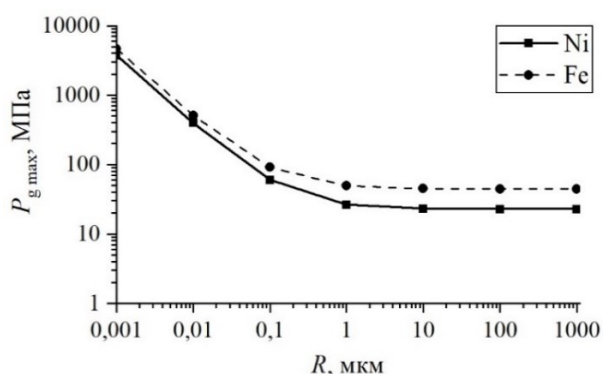


Рисунок 18 – Графики зависимости максимального давления газа в поре $P_{g \text{ max}}$ от радиуса поры R

Из графиков видно, что с уменьшением размера пор давление газа в них может значительно увеличиться. Для пор менее 1 нм классический подход к поверхностному натяжению не работает, поэтому графики построены от 1 нм.

Из литературы известно, что увеличение давления прессования от 0,4 до 1 ГПа (т.е. увеличение исходной плотности) приводит к падению их скорости спекания и усадки при температуре 890 °С в 4 раза. Согласно рисунку 18, подобную зависимость можно объяснить тем, что высокое давление газа внутри пор (около 100 МПа для пор размером около 1 мкм) тормозит процесс зарастания пор.

Таблица 4 – Свойства материалов при 900 °С и максимальное давление газа в поре

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

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 $T_{ГЭ} \sim 730$ °С и давления газа в камере $P_{\text{gas}} \sim 200$ МПа. Для повышения низкотемпературной прочности композиционного стержня необходимо наличие в интерметаллидной сердцевине пластичных Ni и Al, что достигается при экструзии с $T_{ГЭ} \sim 600$ °С и $P_{\text{gas}} \sim 400$ МПа. Установлено, что сердцевины стержней, полученных при $P_{\text{gas}} \sim 200$ 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 $T_{ГЭ} \sim 600$ °С и $P_{\text{gas}} \sim 400$ 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 NiAl_3 на границе контакта зерен никеля и алюминия, после плавления алюминия образуется слой из Ni_2Al_3 на поверхности никеля, дальнейшее растворение никеля приводит к образованию NiAl и Ni_3Al и снижению содержания Ni_2Al_3 , 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 $T_{\text{ГТЭ}} \sim 730$ °С и давлении газа в камере $P_{\text{gas}} \sim 200$ МПа содержание фазы NiAl в среднем повышается на $\sim 10\%$ и на $\sim 40\%$ при $T_{\text{ГТЭ}} \sim 650$ °С и $P_{\text{gas}} \sim 300$ 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-2B в стальной оболочке, совмещенная с экзотермическим синтезом сверхпроводящей фазы MgB_2 . Все стержни после газовой экструзии подверглись деформации 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 $T_{\text{ГТЭ}} \sim 610$ °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 $P_{\text{gas}} \sim 220$ МПа и температуре начала экструзии $T_{\text{ГТЭ}} \sim 670$ °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-B является $P_{\text{gas}} \sim 220$ МПа и $T_{\text{ГТЭ}} \sim 670$ °С.

6. Экспериментально установлено, что пассивация нанопорошковых компактов проходит при их выдержке на воздухе от 20 мин. и более внутри бюксов 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 ГТЭ 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.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. **Галиев, Ф.Ф.** Высокотемпературная газовая экструзия реакционноспособной порошковой смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ / Ф.Ф. Галиев, И.В. Сайков, М.И. Алымов, В.Д. Бербенцев, А.В. Гултин, В.И.

- Бугаков, Н.В. Сачкова, С.В. Коновалихин // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 489. – № 4. – С. 358-361. DOI: 10.31857/S0869-56524894358-361;
- Galiev, F.F.** High-Temperature Gas Extrusion of a Reactive Ni + Al Powder Mixture / F.F. Galiev, I.V. Saikov, V.D. Berbentsev, A.V. Guluytin, V.I. Bugakov, N.V. Sachkova, S.V. Konovalikhin, M. I. Alymov // Doklady Physics. – 2019. – Vol. 64. – P. 446-448. DOI: 10.1134/S1028335819120024.
2. **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. DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107317.
3. Алымов, М.И. Тепловая стабильность компактных образцов из пирофорного нанопорошка никеля после пассивации / М.И. Алымов, Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, Р.А. Кочетков, В.А. Зеленский, И.Д. Ковалев, А.С. Щукин, Н.М. Рубцов, **Ф.Ф. Галиев** // Неорганические Материалы. – 2021. – Т. 57. – № 4. С. 372-378. DOI: 10.31857/S0002337X21040011; 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. DOI: 10.1134/S0020168521040014.
4. Алымов, М.И. Исследование пассивации компактных образцов из пирофорных нанопорошков железа при их взаимодействии с воздухом / М.И. Алымов, Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, Р.А. Кочетков, Н.И. Абзалов, Н.М. Рубцов, И.Д. Ковалев, В.А. Зеленский, **Ф.Ф. Галиев** // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 79-87. DOI: 10.15372/FGV20210307; 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. DOI: 10.1134/S0010508221030072.
5. 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. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-40-43.
6. **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. Berbetsev, O.D. Boyarchenko, I.V. Saikov, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2023. – V. 32. – P. 150-156. DOI: 10.3103/S1061386223020036.
7. 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. DOI: 10.30791/1028-978X-2023-6-80-84.
8. **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. DOI: 10.30791/0015-3214-2023-4-65-73.
9. 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. DOI: 10.30791/1028-978X-2023-9-83-88.

Ноу-Хау

«Способ получения длинномерных композиционных стержней совмещением экзотермической химической реакции синтеза и горячей газовой экструзии» № 1-2024 от 12 марта 2024 г.