НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 732–737

УДК 621.76254.03544.022

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА TiC–Co В ПРОЦЕССЕ СВС-ЭКСТРУЗИИ

© 2020 г. Л. С. Стельмах[1], А. М. Столин[1], П. М. Бажин[1, *]

[1]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: olimp@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 24.05.2019 г.
После доработки 28.08.2019 г.
Принята к публикации 01.11.2019 г.

Теоретически и экспериментально исследуется изменение размера зерна материала на основе карбида титана с кобальтовой связкой в зависимости от его размещения в камере прессформы, матрицы и по длине выдавленного образца после СВС-экструзии. Экспериментально установлено, что средний размер зерна в материале, синтезированном без внешних нагрузок составляет 4.9 мкм, при объемном уплотнении в пресс-форме он уменьшается до 3.8 мкм, а при экструдировании материала происходит значительное измельчение среднего размера зерна до 2 мкм, что согласуется с теоретическими результатами. Установлено, что в основной части выдавленного стержня распределение по размерам зерна вдоль радиуса и по длине стержня является однородным.

Ключевые слова: СВС-экструзия, зеренная структура, измельчение, горение, высокотемпературное сдвиговое деформирование

DOI: 10.31857/S0002337X20070155

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в области исследования металлокерамических материалов различного назначения является изучение возможностей измельчения зеренной структуры в условиях сочетания процессов горения с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов синтеза, которое реализуется в технологическом процессе СВС-экструзии [1]. Управление этим процессом предоставляет широкие возможности для регулирования структурообразования материалов.

В последние годы изучению влияния высокотемпературного сдвигового деформирования и условий нагрева на структуру и свойства металлокерамических материалов в процессе СВС-экструзии посвящено большое количество работ. Установлен ряд интересных экспериментальных результатов: образование текстур деформации, формирование наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала, которое регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонентов в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием и высокими скоростями охлаждения в условиях СВС-экструзии и т.д. [2]. Экспериментально показано, что, прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу при синтезе, можно существенным образом влиять на размер зерна, морфологию и взаимное расположение зерен во всем объеме [1–3]. В [4, 5] приведены результаты теоретического и экспериментального исследования процессов формирования и эволюции интерметаллического соединения Ni_3Al в процессе его высокотемпературного синтеза.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование зеренной структуры сплава на основе карбида титана с кобальтовой связкой, полученного методом СВС-экструзии. При этом важно было найти ответы на следующие вопросы:

на какой стадии – синтеза, уплотнения или выдавливания через формующую матрицу при СВС-экструзии – происходит формирование зеренной структуры и измельчение зерна;

существует ли однородность структуры по длине и по радиусу выдавленного образца.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кратко сущность метода СВС-экструзии заключается в следующем (рис. 1). Порошковая заготовка помещалась внутрь пресс-формы (рис. 1), находящейся в рабочем контейнере пресса. Порошки предварительно просушивались, переме-

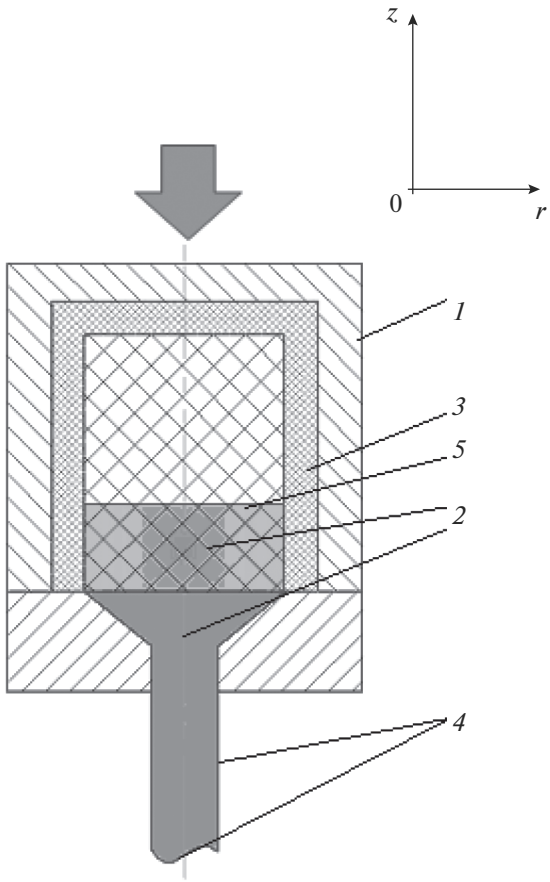

Рис. 1. Геометрические области, в которых решаются уравнения для СВС-экструзии: *1* – пресс-форма, *2* – образец, *3* – оболочка (теплоизолятор), *4* – границы выдавленной части образца с воздухом и направляющим калибром, *5* – движущийся по образцу фронт горения.

шивались в шаровых мельницах, из них изготавливались цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 27, высотой 30 мм с относительной плотностью 0.65, теплоизолированные асбестовой тканью толщиной 1.5 мм. С помощью поджигающего устройства (вольфрамовой спирали) инициировалась волна горения. После заданного времени задержки, необходимого для прохождения волны горения и высвобождения газов из пресс-формы, происходило экструдирование продуктов синтеза плунжером пресса через формующую матрицу диаметром 3 мм при сравнительно небольших давлениях ($P < 50$ МПа). В результате за десятки секунд были получены практически беспористые длинномерные стержни (рис. 2) длиной до 180 мм. После СВС-экструзии неизбежно остается пресс-остаток.

В качестве объекта исследования был выбран композиционный материал на основе карбида титана в кобальтовой матрице TiC + Co (70% TiC + + 30% Co). Для синтеза образца выбранного состава были использованы исходные порошки титана (45 мкм, 99.1%), сажи (1 мкм, 99.1%) и кобальта (45 мкм, 99.35%) в следующих соотношениях (мас. %): 52.5Ti, 17.5C, 30 (Co).

Представляет интерес выявление качественных изменений в структуре материала, обусловленных различными способами СВС-технологии: СВС без приложения давления, прессование и экструзия [3]. Эти технологические способы отличаются различным напряженным состоянием материала; физико-механическими процессами, влияющими на структурообразование продукта и поведением материала при деформировании.

Для определения размеров зерен карбида титана были получены 3 вида образцов: образец 1 – после СВС без внешних нагрузок; 2 – пресс-остаток; 3 и 4 – образцы, взятые из середины и края экструдированного стержня диаметром 3 мм. Для образца, синтезированного без внешних нагрузок, средний размер зерен составлял 4.9 мкм. При этом максимальный размер зерна составил 8.5 мкм, а примерно 40–45 об. % имеют зерна размерами более 5 мкм. В материале имеются поры и дефекты, которые концентрируются в основном по межзеренным границам карбида титана (рис. 3а).

Пресс-остаток после СВС-экструзии представляет материал, который объемно уплотнен, но не экструдирован. В данном случае под действием нормальных напряжений материал уплотнился и за счет приложенного внешнего давления, средний размер зерен карбида титана уменьшился до 3.8 мкм. Также снизились и размеры самых круп-

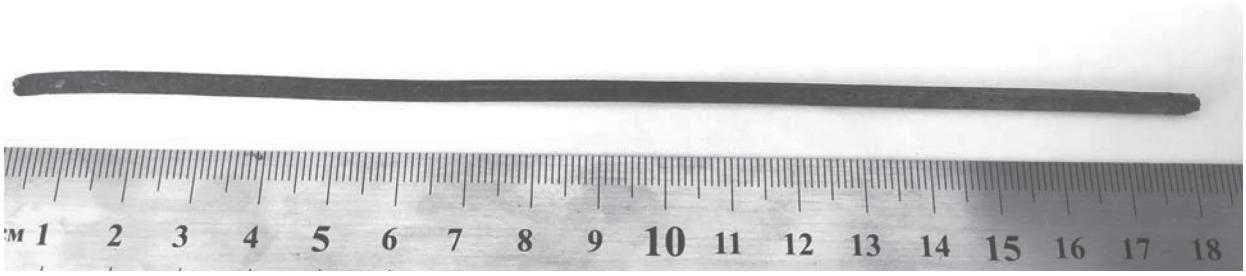

Рис. 2. Фото стержня, полученного СВС-экструзией.

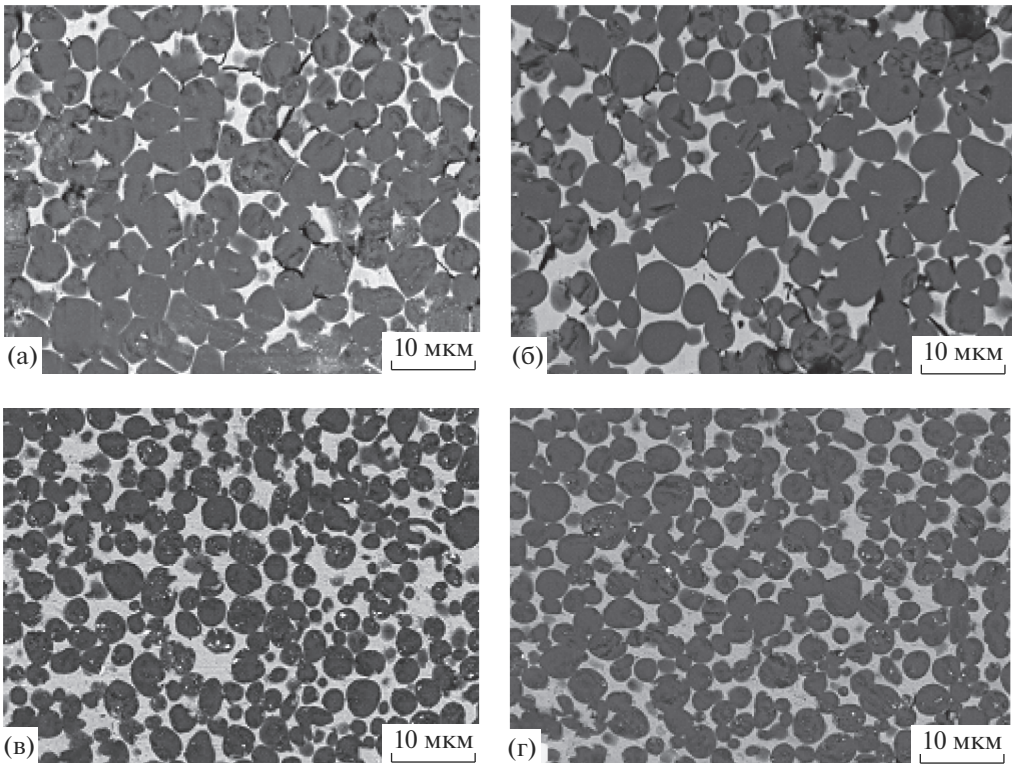

Рис. 3. Характерный вид микроструктуры полученных образцов: а – после СВС без внешних нагрузок, б – пресс-остаток после СВС-экструзии, в – середина экструдированного стержня, г – край (низ) экструдированного стержня.

ных зерен – до 7.4 мкм, а объемное содержание зерен размерами менее 5 мкм составило 25–30%. При этом количество дефектов и пор уменьшилось (рис. 3б). Самое большое измельчение зерен наблюдается в материале, который был экструдирован через формующую матрицу диаметром 3 мм. В результате был получен стержень длиной 200 мм. За счет нормальных и радиальных напряжений материал при экструзии подвергся высоким степеням деформации (0.99), что привело к значительному измельчению зерен: их средний размер снизился до 2 мкм, а максимальный размер зерна карбида титана составил 5.7 мкм. При этом содержание зерен размерами более 5 мкм составило 5–10 об. %. Следует отметить, что размер зерен в образцах 3 и 4 практически идентичен, что говорит о равномерности их распределения по длине стержня (рис. 3в, 3г). Также можно отметить, что в материале после экструзии за счет высоких степеней деформации (0.99) отсутствуют поры и дефекты.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Ранее были разработаны математические модели тепловых режимов процесса СВС-экструзии [6], обоснована применимость этих моделей для конкретных практических рекомендаций и прогноза возникновения проблемных ситуаций в технологической практике. Эти модели позволяют исследовать температурные поля в материале образца, находящегося в цилиндрической пресс-форме, теплоизоляторе и экструдированном стержне в зависимости от различных технологических параметров процесса (температуры горения, времени задержки, скорости плунжера пресса, температуры подогрева различных зон оборудования и т.п.).

В результате численного решения двумерной тепловой задачи с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями определялось температурное поле $T = T(r, z, t)$, являющееся функцией двух координат r и z и времени t (относительно угловой координаты существует симметрия) в образце, теплоизоляторе, выдавливаемой (экструдированной) части материала, прогнозировалась длина изделия (L).

Согласно [6], численно исследуется система дифференциальных уравнений [1] для теплоизолятора (асбеста) (рис. 1, область *3*):

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \nabla^2 T_1 = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right)$$

и материала образца (рис. 1, область *2*), находящегося в пресс-форме и экструдированном стержне:

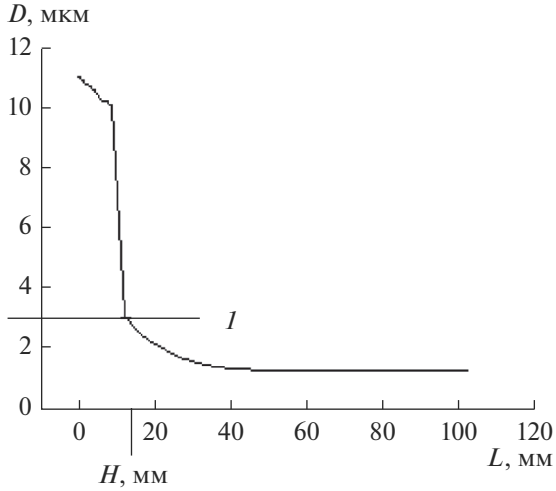

Рис. 4. Распределение размера зерен (D) в камере (от 0 до H) и стержне (от H до L) (прямая *1* разделяет камеру и экструдированный стержень).

$$c\left(\frac{\partial(\rho T_2)}{\partial t} + f(\rho, z)\frac{\partial T_2}{\partial z}\right) = \lambda_2(\rho)\nabla^2 T_2.$$

В зависимости от стадии процесса функции $f(\rho, z)$, $\lambda_2(\rho)$, входящие в дифференциальные уравнения, имеют следующие значения:

$$f(\rho, z) = \begin{cases} 0\,(\text{горение, задержка}) \\ \dfrac{\rho U_n z}{H_0}(\text{компактирование}), \\ \dfrac{Q}{\pi R^2(z)}(\text{экструзия}) \end{cases}$$

$$\lambda_2(\rho) = \\ = \begin{cases} \lambda_0\,(\text{горение, задержка}) \\ \lambda_0\left(\dfrac{\rho_0(1 - U_n t/H_0)}{\rho_0}\right)^k (\text{компактирование}). \\ \lambda_k\,(\text{экструзия}) \end{cases}$$

Дифференциальные уравнения, начальные и граничные условия приводили к безразмерному виду и решали методом конечных разностей, используя метод прогонки в однослойных областях и метод сквозной прогонки в двухслойных областях.

Когда часть материала, находящаяся в профилирующей матрице и расположенная непосредственно над ее отверстием, теряла “живучесть”, т.е. способность к пластическому деформированию, и закупоривала выходное отверстие, выдавливание прекращалось. Полученная длина (L) – ордината нижней границы образца – и являлась искомой длиной изделия. В результате численного исследования получены графики полей температур в образце, теплоизоляторе и экструдированном стержне, а также их длина.

Поскольку рост зерна экспоненциально зависит от температуры, информация о температурных полях в ходе синтеза, прессования и формования материала может оказаться весьма полезной для исследования кинетики роста зерен в конечном продукте синтеза в зависимости от температуры, которая, согласно [7], описывается следующим уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{D^h},$$

где $D = D(r, z, t)$ – текущий размер (диаметр) зерна продукта горения, являющийся функцией координат r и z и времени t, k_0 – предэкспонент, E – энергия активации роста зерна, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, h – показатель степени, по величине близкий к единице.

Предполагается, что при переходе материала из камеры в калибр через профилирующую матрицу происходит уменьшение размера зерна в зависимости от степени деформации [8]:

$$D_\varepsilon = \frac{D}{A^{1/3}(\varepsilon/\varepsilon_к)^{2/3}},$$

где ε – степень деформации: $\varepsilon = (r_0^2 - r_1^2)/r_0^2$; r_0, r_1 – радиусы образца и стержня после экструзии соответственно; $\varepsilon_к$ – критическая деформация, при которой происходит образование зародыша рекристаллизации ($\varepsilon_к = 0.1$); A – коэффициент формы площади границ исходного зерна ($4\pi/3 < A < 6$).

В расчетах использовались следующие данные для образца 70% TiC + 30% Co: давление на плунжере пресса $P = 10^8$ Па, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 5.79$ г/см^3, начальная плотность образца $\rho_0 = 3.01$ г/см^3, теплоемкость $c = 829.5$ Дж/(кг K), коэффициент теплопроводности $\lambda_0 = 10–30$ Вт/(м K), энергия активации роста зерна $E = 70–130$ кДж/(моль K), начальная высота заготовки $H_0 = 30–60$ мм, диаметр заготовки $d_1 = 13.5$ мм, угол конуса профилирующей матрицы $2\alpha = 120°–180°$, температура горения $T_г = 2100$ K, температура формования $T_ж = 1590$ K, скорость плунжера пресса $U_п = 20–60$ мм/с, скорость горения $U_г = 12$ мм/с, диаметр калибра $d_2 = 1.5–10$ мм, толщина асбеста на матрице и в отверстии $\delta = 0–1.5$ мм.

Расчеты показали, что распределение зерен по размерам в материале, находящемся в камере и расположенном над отверстием профилирующей матрицы, неравномерное по высоте пресс-формы (рис. 4).

Перед отверстием профилирующей матрицы в камере средний размер зерна равен 11 мкм, а на выходе из камеры происходит его измельчение:

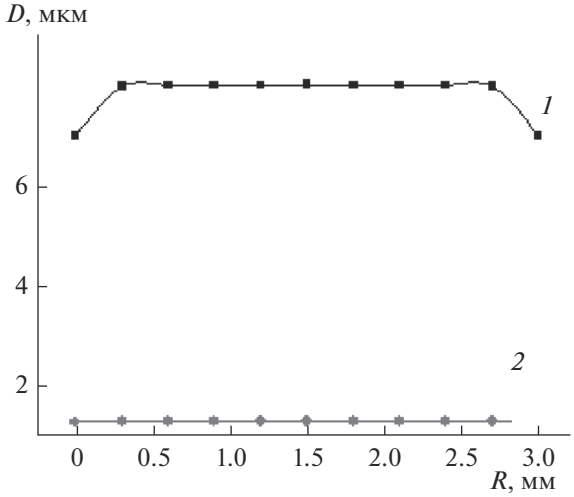

Рис. 5. Распределение зерен по размерам (*D*) вдоль радиуса (*R*) экструдированного стержня для степени деформации 0.95: *1* – верх экструдированного стержня, *2* – центральная и нижняя части стержня.

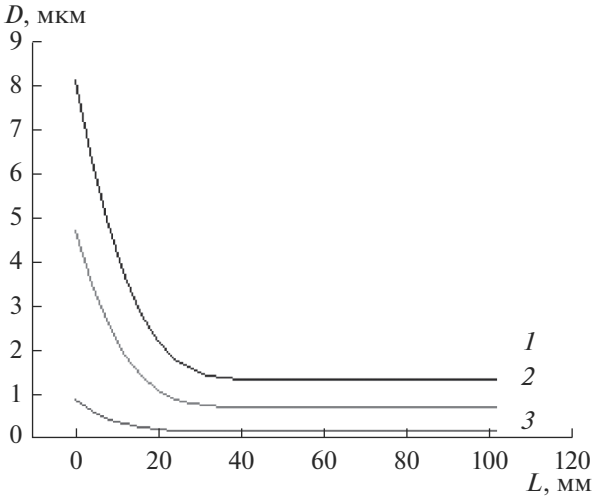

Рис. 6. Распределение размеров (*D*) зерен по длине экструдированного стержня (*L*) для различных значений начального размера зерна: 10 (*1*), 5 (*2*), 1 мкм (*3*).

при переходе материала из камеры в калибр через профилирующую матрицу, диаметр отверстия которой равен 3 мм, величина зерна меняется от 7.7 до 3 мкм. На большей части стержня размер зерен меньше 3 мкм, а начиная с 21 мм и до края стержня распределение по размерам зерен равномерное по длине и по радиусу и их размер составляет менее 2 мкм (рис. 4). Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 3в, 3г).

На рис. 5 представлено распределение зерен по размерам (*D*) вдоль радиуса (*R*) экструдированного стержня. Уменьшение среднего размера зерен по радиусу наблюдается в поперечном направлении от центра к периферии лишь в верхней части экструдированного стержня (рис. 5, зависимость *1*), в центральной и нижней частях стержня измельчения зерна не происходит и распределение по размерам зерен вдоль радиуса и по длине стержня является однородным. Причинами этого могут служить как быстрое остывание поверхностных слоев, в результате чего рост зерна замедляется, так и особенности напряженного состояния при сдвиговом деформировании, при котором реализуется механический процесс перемешивания материала.

На рис. 6 представлено распределение зерен по длине стержня для различных начальных значений размера зерен (от 10 до 1 мкм). Видно, что чем больше начальный размер зерна, тем крупнее зерна в стержне. Если начальный размер зерна менее 5 мкм (рис. 6), то основная часть стержня имеет размер зерен менее 1 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально показано, что при СВС-экструзии, сочетающей действие сдвиговых деформаций и давления, реализуется эффект измельчения зерна, обусловленный действием растягивающих напряжений и сдвиговых деформаций.

Экспериментально установлено, что средний размер зерна в материале, синтезированном без внешних нагрузок, составляет 4.9 мкм, при объемном уплотнении в пресс-форме он уменьшается до 3.8 мкм, а при экструдировании материала происходит значительное уменьшение среднего размера зерна до 2 мкм, что согласуется с теоретическими результатами.

Теоретически установлено, что уменьшение среднего размера зерен по радиусу происходит в поперечном направлении от центра к периферии лишь в верхней части экструдированного стержня, в центральной и нижней частях стержня измельчения зерна не происходит и распределение по размерам зерен вдоль радиуса и по длине стержня является однородным, что подтверждается экспериментальными результатами.

Установлено, что, в отличие от СВС без приложения давления, при СВС-экструзии реализуется механический процесс перемешивания материала, что обеспечивает более высокую степень однородности процесса структуро- и фазообразования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят академика В.М. Иевлева за внимание к работе и полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Столин А.М., Бажин П.М.* Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 1–13.
2. Технологическое горение / Под ред. Алдошина С.М., Алымова М.И. Глава 15. Столин А.М., Бажин П.М. Современные направления практического использования высокотемпературного сдвигового деформирования порошковых материалов в технологии СВС. 2018. С. 372–394.
3. *Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И.* Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 9–10. С. 1–13.
4. *Sheng L.Y. et al.* Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Ni_3Al/Al_2O_3 Composite During Self-Propagation High-Temperature Synthesis and Hot Extrusion // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 555. P. 131–138.
5. *Овчаренко В.Е., Лапшин О.В., Чудинов В.А., Колобова Е.Г.* Эволюция зеренной структуры интерметаллического соединения при экструзии интерметаллида в процессе его высокотемпературного синтеза под давлением // Физическая мезомеханика. 8 Спецвыпуск. 2005. С. 65–68.
6. *Stolin A.M., Stel'makh L.S.* Mathematical Modeling of SHS compaction/Extrusion: An Autoreview // J. SHS. 2008. V. 13. № 1. P. 53–70.
7. Физическое металловедение. Фазовые превращения. Металлография / Под ред. Кана Р. М.: Мир, 1968. 490 с.
8. *Штремель М.А., Лизунов В.И., Шкатов В.В.* Преобразование зерна при первичной рекристаллизации // Металловедение и термическая обработка металлов. 1984. № 6. С. 2–5.