

Федеральное агентство по образованию  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

*А.И. Рудской*

# НАНОТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ



Санкт-Петербург  
«Наука»  
2007

УДК 621.771/620.18

ББК 34.39

Р 83

Рецензенты:

академик РАН *Ю.С.Васильев*,

д-р хим. наук, проф. СПбГПУ *С.Е.Александров*

**Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии.**— СПб.: Наука, 2007.— 186 с.

ISBN 978-5-02-025312-4

В книге рассмотрены технологические особенности получения нанопорошков с использованием различных нанотехнологий, в частности, газофазный синтез наноразмерных частиц для получения однокомпонентных нанопорошков, легированных металлических нанопорошков, карбидных и оксидных наночастиц, применение метода термического разложения солей для получения нанопорошков на основе дисперсно-упрочненных сплавов  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  и на основе вольфрама, а также получение наноразмерных порошков путем диспергирования.

Рассмотрены проблемы и технологические решения при реализации процесса РКУ-прессования. С использованием методов математического моделирования исследовано влияние основных технологических параметров процесса (геометрии канала и условий контактного трения) на распределение деформаций в заготовке и однородность структуры металла. Рассмотрены технологические условия получения субмелкозернистых и наноструктурных материалов на основе алюминия.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся проблемами нанотехнологий в металлургии с использованием методов интенсивной пластической деформации и порошковой металлургии.

© Рудской А.И., 2007

© СПбГПУ, 2007

© Издательство «Наука», 2007

ISBN 978-5-02-025312-4

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                          | 5         |
| <b>1. Технологические особенности получения нанопорошков .....</b>                                                      | <b>9</b>  |
| 1.1. Газофазный синтез наноразмерных частиц .....                                                                       | 10        |
| 1.1.1. Однокомпонентные наночастицы (Fe, Ni, W) .....                                                                   | 13        |
| 1.1.2. Легированные металлические наночастицы<br>(Fe-Co, Ni-Cu) .....                                                   | 28        |
| 1.1.3. Карбидные частицы, полученные путем реакции<br>с атмосферой несущего газа .....                                  | 33        |
| 1.2. Метод термического разложения солей .....                                                                          | 39        |
| 1.2.1. Получение дисперсно-упрочненных сплавов Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                  | 40        |
| 1.2.2. Нанопорошковый сплав WC-10Co .....                                                                               | 43        |
| 1.3. Получение наноразмерных порошков путем<br>диспергирования .....                                                    | 45        |
| <b>2. Структура и свойства нанопорошков, особенности<br/>их компактирования .....</b>                                   | <b>49</b> |
| 2.1. Магнитные свойства наночастиц на основе железа .....                                                               | 49        |
| 2.2. Особенности компактирования наноструктурированных<br>материалов методами порошковой металлургии .....              | 61        |
| 2.2.1. Компактирование неагломерированных нанопорошков ....                                                             | 61        |
| 2.2.2. Компактирование сплавов Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                  | 67        |
| 2.2.3. Особенности процесса спекания и механические<br>свойства сплавов WC-Co .....                                     | 72        |
| <b>3. Нанотехнологические аспекты металлических материалов<br/>в условиях интенсивной пластической деформации .....</b> | <b>77</b> |
| 3.1. Структура и механические свойства .....                                                                            | 77        |
| 3.1.1. Чистые металлы .....                                                                                             | 77        |

|                                                                                                                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.2. Стали и сплавы .....                                                                                                                                                  | 79         |
| 3.2. Основные методы интенсивной пластической деформации ...                                                                                                                 | 83         |
| 3.2.1. Деформация кручением под высоким давлением .....                                                                                                                      | 90         |
| 3.2.2. Всесторонняя ковка .....                                                                                                                                              | 94         |
| 3.2.3. Пакетная прокатка в режимах термомеханической<br>обработки .....                                                                                                      | 95         |
| 3.2.4. Технологические процессы изготовления сверхтонких<br>(5–30 мкм) вакуумноплотных фольг и пленок .....                                                                  | 100        |
| 3.2.5. РКУ-прессование как метод получения объемных<br>СМК- и НК-материалов .....                                                                                            | 105        |
| <b>4. Исследование механики процесса получения ультрамелкозернистых<br/>металлических материалов в условиях равноканального углового<br/>прессования .....</b>               | <b>113</b> |
| 4.1. Конечно-элементный анализ механики РКУ-прессования ...                                                                                                                  | 113        |
| 4.1.1. Влияние геометрии канала .....                                                                                                                                        | 114        |
| 4.2. Влияние контактного трения .....                                                                                                                                        | 140        |
| 4.2.1. Установившаяся стадия процесса .....                                                                                                                                  | 142        |
| 4.2.2. Оценка неравномерности деформированного состояния ...                                                                                                                 | 151        |
| 4.2.3. Сравнительный анализ результатов численного<br>моделирования .....                                                                                                    | 154        |
| 4.3. Расчетно-экспериментальное исследование процесса<br>РКУ-прессования .....                                                                                               | 155        |
| 4.3.1. Инструмент для РКУ-прессования .....                                                                                                                                  | 156        |
| 4.3.2. Материал для РКУ-прессования .....                                                                                                                                    | 157        |
| 4.3.3. Анализ кинематики течения материала в канале (экспе-<br>риментальные исследования влияния различных смазок<br>на кинематику течения металла при РКУ-прессовании) .... | 158        |
| 4.3.4. Энергосиловые параметры .....                                                                                                                                         | 165        |
| 4.3.5. Анализ деформированного состояния. Эксперименталь-<br>ные исследования деформированного состояния<br>металла при РКУ-прессовании .....                                | 169        |
| 4.3.6. Исследование структуры и свойств металла после<br>РКУ-прессования .....                                                                                               | 172        |
| Библиографический список .....                                                                                                                                               | 178        |



## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в мире наблюдается огромный интерес к субмикрокристаллическим (СМК) и нанокристаллическим (НК) материалам. Этот интерес обусловлен тем фактом, что измельчение структуры материала позволяет решить важную проблему материаловедения — получение материалов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми на этой основе физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Существует значительное количество методов физико-химического воздействия на металлические материалы в процессах кристаллизации, деформации, термической обработки, приводящих к измельчению структуры. Тем не менее, традиционные технологии производства металлических материалов дают крупнозернистое строение, поскольку в большинстве из них используются температуры обработки, при которых возникающие мелкие зерна нестабильны.

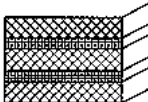
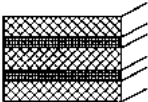
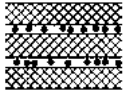
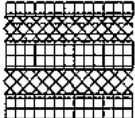
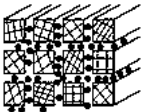
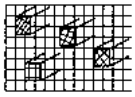
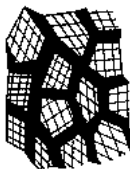
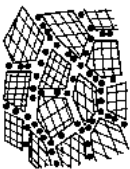
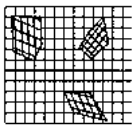
Впервые термин “нанокристаллические материалы” был введен Г. Глейтером [1]. Главный акцент сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как базе для существенного изменения свойств твердых тел. По оценкам, приведенным в [2, 3], доля поверхностей раздела в общем объеме материала должна составлять примерно 50 % и более. Размер зерен в СМК и НК материалах лежит в пределах 10–100 межатомных расстояний. Согласно определению, дан-

ному авторами [3], для СМК и НК зеренной структуры среднее расстояние между границами зерен должно быть меньше, чем 1000 нм во всех направлениях. Таким образом, из-за большой протяженности границ, а также из-за существенных особенностей строения СМК- и НК-материалы представляют собой и своеобразный поликристалл, состоящий из двух фаз: зеренной и зернограницной. При этом зернограницная фаза включает в себя не только границу, но и некоторую приграничную относительно нее зону [4]. Чем больше протяженность границ и менее неравновесно их состояние, тем большее влияние оказывает зернограницная фаза на свойства мелкозернистого материала в целом.

Металлические наноматериалы можно классифицировать по химическому составу, форме кристаллитов и расположению границ раздела (см. таблицу). По этим параметрам они делятся на слоистые, волокнистые и равноосные, для которых соответственно толщина слоя, диаметр волокна или зерна обычно меньше 100 нм. По химическому составу кристаллитов выделяют четыре группы наноматериалов. Для наиболее простого варианта химический состав кристаллитов и границ раздела одинаков — это, например, слоистые поликристаллические полимеры или чистые металлы с НК равноосной структурой. Вторая группа представляет наноструктурные материалы с кристаллитами различного химического состава, в частности, многослойные структуры. Для материалов третьей группы химический состав зерен и границ раздела различен. Материалы, в которых наноразмерные компоненты структуры (слои, волокна или равноосные кристаллиты) диспергированы в матрице сплава другого химического состава, составляют четвертую группу.

К настоящему времени разработано большое количество методов получения объемных наноструктурных материалов. Среди них — методы порошковой металлургии, в частности, консолидации ультрадисперсных порошков, полученных газовой конденсацией в атмосфере инертного газа [5, 6] или плазмохимическим методом [6], аэрозольным [7] и химическим синтезом

## Классификация наноматериалов по структуре

| Форма кристаллитов | Химический состав кристаллитов                                                    |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                    | Состав кристаллитов и границ одинаков                                             | Состав кристаллитов различен                                                      | Состав границ и кристаллитов различен                                             | Кристаллиты диспергированы в матрице различного состава                           |
| Слоистая           |  |  |  |  |
| Волокнистая        |  |  |  |  |
| Равноосная         |  |  |  |  |

[8], а также измельчением порошков в шаровой мельнице [9, 10]. Данные методы явились основой для развития технологий, связанных с совершенствованием структуры и свойств НК материалов. Вместе с тем, до сих пор существуют проблемы в развитии данных методов, связанные с сохранением остаточной пористости при компактировании, с загрязнением образцов при подготовке порошков или их консолидации, а также с практическим использованием этих материалов.

Пластическая деформация является эффективным средством формирования структуры металлов. В процессе деформации внутри материала идут необратимые изменения его кристаллического строения: повышается плотность дислокаций, возрастает концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки, возможно образование ячеистой структуры. В совокупности эти изменения ведут к образованию определенной дислокационной структуры, характеризующейся типом, плотностью и пространственным распределением несовершенств кристаллического строения [11].

Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются совокупностью параметров исходного структурного состояния материала, температурно-скоростными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации.

Большой вклад в развитие исследований, связанных с модификацией физико-механических свойств наноматериалов методами интенсивной пластической деформации и компактирования (наночастицами), внесли работы И.В. Горынина и В.В. Рыбина [12, 13].

В настоящее время теоретический и практический интерес представляет изучение особенностей структурообразования в области больших пластических деформаций. Это открывает значительные перспективы для создания СМК- и НК-материалов.

Автор данной работы не претендует на полное обобщение всех нанотехнологий, применяемых в металлургии для получения СМК и НК материалов. В книге предпринята попытка обобщения существующих данных о технологиях производства этих материалов, а также приведены результаты исследований, проводимых на факультете технологии и исследования материалов Санкт-петербургского государственного политехнического университета с его участием.

Особую благодарность автор выражает сотрудникам СПбГПУ, факультета технологии и исследования материалов профессорам О.В. Толочко, Ю.И. Рыбину, Г.Е. Коджаспирову, Н.Г. Колбасникову, А.М. Золотову, ассистенту Р.А. Паршикову и другим сотрудникам, оказавшим большую помощь при подготовке к изданию этой книги.

## **1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ**

90-е годы XX века характеризовались значительным ростом числа исследований, посвященных технологиям химического синтеза наночастиц — твердых частиц, имеющих размеры до 100 нм. Благодаря специфическим особенностям, таким как внутренние напряжения, квантовые эффекты, высокий уровень избыточной свободной энергии, наночастицы находят все более широкое практическое применение в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности.

В настоящее время все большее внимание уделяется наноразмерным порошковым материалам, предназначенным для последующего получения из них изделий методами порошковой металлургии. Свойства порошковых изделий существенным образом зависят от метода получения и свойств исходных порошков.

Основными факторами, определяющими комплекс свойств наночастиц при одинаковом химическом составе, являются их размер, форма и состояние поверхности. В зависимости от уровня этих факторов состояние наночастиц может существенно меняться, и частицы могут дополнительно приобретать или терять те или иные практически полезные характеристики.

В данной главе обобщены основные исследованные нами методы получения наноструктурированных порошковых матери-

алов, а также исследования их структуры, морфологии, фазового и химического составов и некоторых свойств. В работе сделана попытка обобщить собственные экспериментальные данные по химическому синтезу металлических наночастиц (Fe, Co, W, Fe-Co и др.), керамических (карбидных, оксидных, нитридных) и композиционных (WC-Co) наночастиц, обращая особенное внимание на проблемы, возникающие при их производстве.

### **1.1. Газофазный синтез наноразмерных частиц**

Сравнительный анализ технологий химического синтеза нанопорошковых материалов показывает, что в настоящее время технология аэрозольного синтеза (метод химической конденсации пара) является одной из наиболее многообещающих, так как позволяет получать наночастицы практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов, сделать процесс их производства непрерывным с возможностью его применения в промышленных масштабах, а также экологически чистым и малоотходным.

На рис. 1.1 приведена общая схема экспериментальной установки для получения наночастиц методом химической конденсации пара. Исходным продуктом для получения наночастиц является некое летучее, обычно летучее металлоорганическое химическое вещество, “прекурсор” (1), который в жидком или твердом состоянии подается в термостат (2), где испаряется при некоторой заданной достаточно низкой температуре. Пары прекурсора захватываются потоком несущего газа и попадают в реактор (3), нагретый до более высокой, чем термостат (2), температуры. В реакторе происходит пиролиз паров прекурсора с образованием пересыщенного пара требуемого компонента (например, металла), дальнейшей конденсацией пересыщенного пара с образованием наночастиц из этого вещества. Также в реакторе могут происходить и химические реакции паров

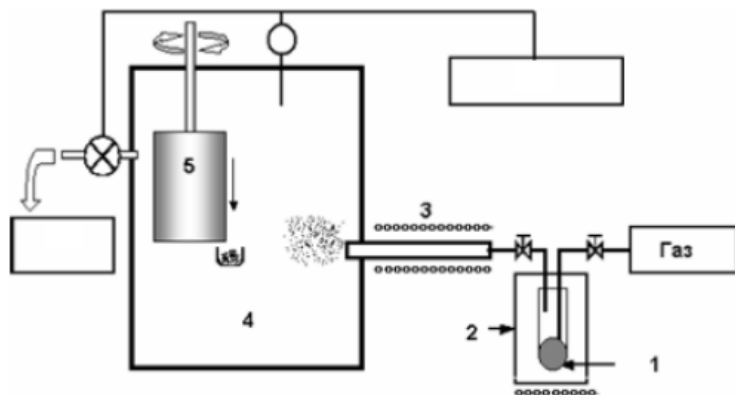


Рис. 1.1. Схема установки для получения наночастиц методом аэрозольного синтеза

компонента с газовой фазой или паров нескольких компонентов между собой, коалисценция уже образовавшихся частиц и др. Частицы в виде аэрозоли попадают в рабочую камеру (4) с контролируемым давлением. Частицы могут быть собраны с помощью электростатических ловушек или с поверхности вращающегося диска, охлаждаемого жидким азотом (5), или просто со дна и со стенок внутреннего пространства рабочей камеры.

Основные параметры, регулируемые в процессе получения нанопорошка данным методом и влияющие на форму, средний размер, фазовый и химический состав частиц порошка — концентрация исходного металлсодержащего вещества в газовой фазе, время нахождения газовой смеси в горячей зоне реактора, температура разложения, тип используемых газов.

Физико-химические характеристики исходного вещества должны отвечать, как минимум, двум требованиям: 1) вещество должно иметь достаточно высокую упругость паров при относительно низких температурах и 2) разлагаться при более высоких температурах с образованием атомов металла. Такими веществами могут быть, например, карбонилы или ацетилацетонаты,

которые и использовались для синтеза наноразмерных порошков в настоящей работе.

При получении наночастиц проводятся предварительные эксперименты по изучению скорости испарения исходных веществ при различных температурах термостата (2) и скоростях несущего газа. Для контроля скорости испарения исходные вещества были помещены в специальный сменный картридж. Определялось изменение веса картриджа с испаряемым веществом до и после эксперимента. Скорость испарения рассчитывалась как результат деления изменения веса картриджа на время эксперимента. Известные расходы газов и исходного металлоорганического вещества используются в качестве исходных данных для расчета концентрации паров “прекурсора” в газовой фазе.

Отметим, что использование системы, состоящей из двух независимых испарителей, оборудованных для подачи жидкого и твердого вещества, позволяет одновременно испарять различные исходные вещества, учитывая их термодинамические характеристики, и осуществлять относительно точный контроль концентрации вещества в газовой фазе. При получении мультикомпонентных наночастиц, как, например, сплава Fe-Co, проводился оценочный расчет необходимой концентрации компонентов в газовой смеси для получения заданного химического состава частиц, исходя из которого, выбираются условия испарения обоих веществ.

Влияние параметров процесса синтеза, таких как температура печи, скорость и тип газа, оказывают существенное влияние на распределение температур внутри реактора, и расчет или мониторинг должен быть произведен непосредственно для условий синтеза. Для оценки температурного поля реактора нами была использована коммерческая программа StreamWise Computational Fluid Dynamics. Исходными данными для расчета являются температура стенок и геометрические размеры реактора, а также расход газа и состав газовой смеси в реакторе. Еще до начала этой работы для ряда температур и скоростей потока был произведен расчет, подобный расчету, представленному в работе [14].



### **1.1.1. Однокомпонентные наночастицы (*Fe, Ni, W*)**

В качестве примера рассмотрим получение наночастиц на основе железа в условиях динамического вакуума по методике, описанной в работах [15, 16]. В качестве исходного вещества для синтеза был использован пентакарбонил железа (ПКЖ) —  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . При этом с помощью микронасоса осуществлялась дозированная подача жидкого ПКЖ в термостат, где при температуре 150 °С происходило его испарение. В рабочей камере и в реакторе (рис. 1.1) с помощью форвакуумного насоса создавался вакуум порядка  $10^{-2}$  Па. После откачки в течение 2–3 часов открывался вакуумный кран, и в систему подавался несущий газ с небольшим постоянным расходом (обычно 200 см<sup>3</sup>/мин) для поддержания давления. Использовался постоянный поток газа, подаваемый через испаритель с поддерживаемым заданным расходом. Температура реактора разложения варьировалась в интервале 300–1100 °С.

Непосредственно после синтеза частицы были пирофорны. При заполнении рабочей камеры после эксперимента атмосферным воздухом происходило их спонтанное самовозгорание. Поэтому непосредственно после синтеза проводилась пассивация (контролируемое окисление) частиц в атмосфере аргона с содержанием кислорода порядка  $10^{-4}$  об. % в течение 2 часов.

В результате таких экспериментов были получены неагломерированные наночастицы железа ОЦК-модификации со средним размером в диапазоне от 6 до 30 нм, с нормальным и логнормальным распределением по размерам в зависимости от параметров процесса. Форма частиц близка к сферической.

Характерные микрофотографии частиц приведены на рис.1.2. Видно, что частицы имеют структуру нанокapsул и состоят из металлического сердечника, заключенного в оболочку, которая эпитаксиально связана с сердечником [17]. На рис.1.3 изображены характерные рентгенограммы для частиц со средним размером по распределению 19, 12 и 8 нм.

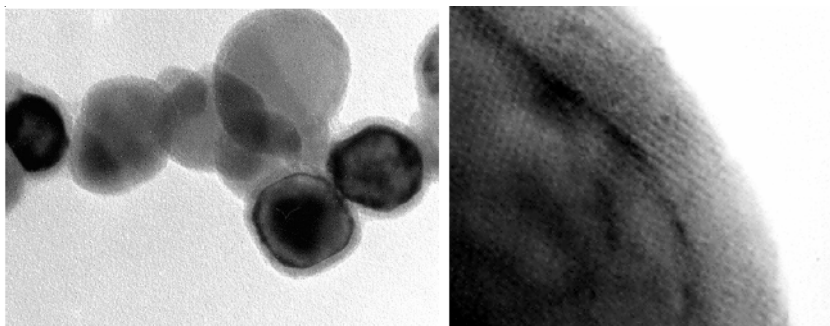


Рис. 1.2. Микрофотография частицы железа в оксидной оболочке и строение межфазной границы между оболочкой и сердечником

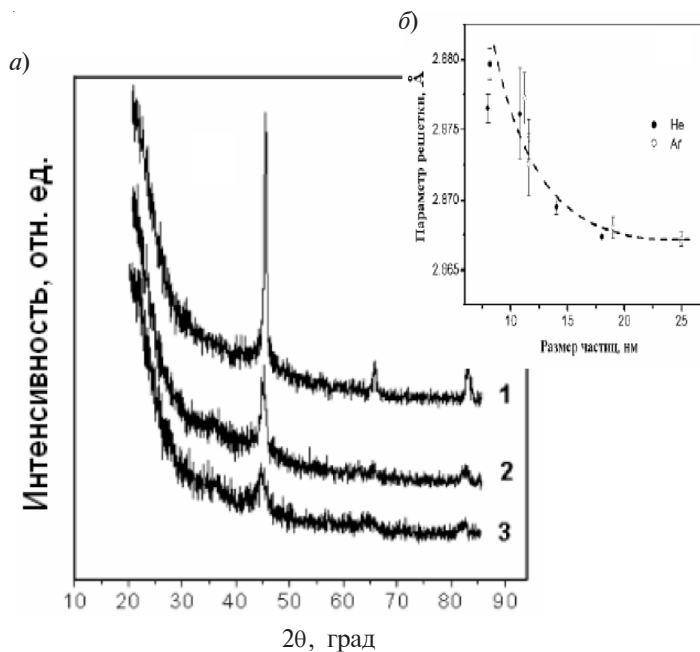


Рис. 1.3. Рентгенограммы образцов порошка (а) с размерами частиц 19 (1), 12 (2), 8 (3).

На вставке (б) показано изменение параметра решетки альфа-железа в зависимости от размера частиц

При размере частиц менее 8 нм исчезают рефлексы от металлической фазы, а на месте возможных пиков железа присутствует гало, характерное для аморфной фазы. Параметр кристаллической решетки для таких частиц рассчитать невозможно, и более информативными являются результаты просвечивающей электронной микроскопии.

Фазовый состав наночастиц среднего размера более 8 нм соответствует твердому раствору на основе ОЦК- железа, оксидной или карбидной фаз по результатам рентгеновского анализа не обнаруживается. Изменение параметра кристаллической решетки в зависимости от размера частиц представлено на рис. 1.3,б. Параметр кристаллической решетки существенно увеличивается при уменьшении размера частиц. Расчеты параметра элементарной ячейки показывают, что значение параметра решетки частиц размером более 25 нм в пределах погрешности эксперимента равно табличному значению параметра решетки чистого железа ( $a_{\text{(bcc-Fe)}} = 2,8664 \text{ \AA}$ ), а для частиц размером 8 нм он больше приблизительно на 0,5 %.

Это может быть объяснено тем, что кристаллографические плоскости ОЦК-железа сердечника когерентно связаны с плоскостями оксидной оболочки (состоящей, по данным Мессбауэровской спектроскопии, преимущественно из магнетита [18]), а межплоскостное расстояние элементарной ячейки ОЦК-железа материала сердечника меньше, чем соответствующее ему расстояние у магнетита, составляющего оболочку сердечника, следовательно, в этом случае возникают растягивающие напряжения, искажающие кристаллическую решетку  $\alpha\text{-Fe}$ .

Кривые распределения размеров частиц представлены на рис. 1.4. При низких температурах реактора распределение частиц по размерам описывается нормальной функцией Гаусса (кривая 1), средний размер частиц — от 8 нм. Это свидетельствует о том, что образование наночастиц происходит в результате абсорбции атомов железа на выпавших кластерах [19]. С увеличением среднего размера частиц функция распределения становится более асимметричной и уже для частиц размером 19 и 25

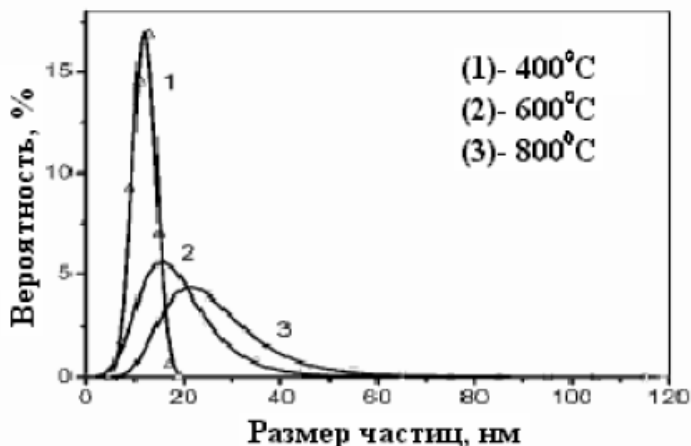


Рис. 1.4. Кривые распределения по размерам наночастиц, полученных в вакууме с использованием аргона в качестве несущего газа

нм, полученных при более высокой температуре, функция распределения по размерам описывается логнормальным законом.

Рис. 1.5 показывает данные рис.1.4 в координатах вероятность — размер частиц и вероятность — логарифм размера частиц.

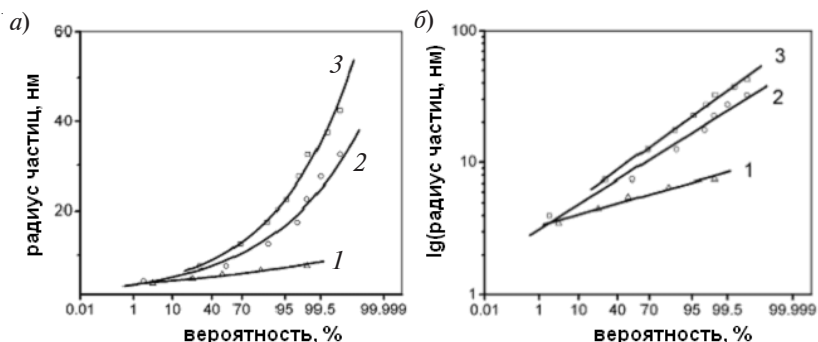


Рис. 1.5. Данные рис.1.4, представленные в координатах вероятность — размер частиц (а) и вероятность — логарифм размера (б). Прямые линии — результат описания экспериментальных данных по методу наименьших квадратов

Для частиц, полученных при температурах до 400 °С, распределение размеров более близко к нормальному (коэффициент корреляции с прямой линией 0,93 и 0,99 для логнормального и для нормального распределения, соответственно).

Другой характеристикой синтеза является тип газа. При использовании в качестве несущего газа Ar средний размер частиц порошка больше, чем в He, при одной и той же температуре реактора, как показано на рис.1.6.

Представленные на рис.1.7 результаты электронной дифракции показывают, что фазовые составы частиц разного размера фактически не отличаются — в обоих случаях наблюдаются размытые кольцевые рефлексы от сердечника и оксидной оболочки, хотя в случае более мелких частиц они сильно размыты, а на частицах размером 19 нм наблюдаются отдельные точечные рефлексы ОЦК-фазы железа. Рентгеновский фазовый анализ показывал присутствие на дифрактограммах рефлексов только от кристаллического ОЦК-железа, при размере частиц менее 15 нм наряду с рефлексами ОЦК-железа наблюдались следы оксидной фазы, частицы размером менее 8 нм были рентгеноаморфны.

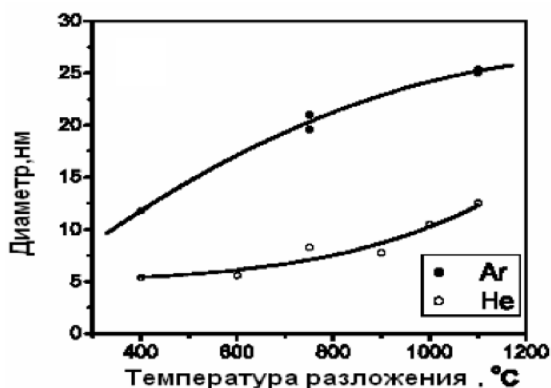


Рис. 1.6. Зависимость среднего размера частиц от температуры реактора и типа газа

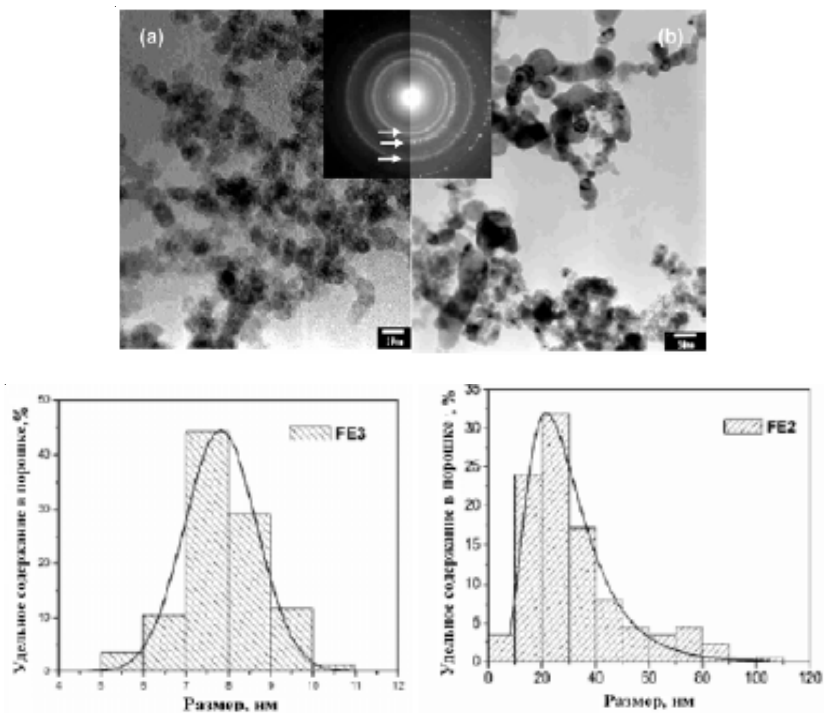


Рис. 1.7. Микрофотографии (а), электронограммы (б) и распределения по размерам, соответствующие образцам нанопорошка железа со средним размером частиц 8 и 28 нм

Характерной особенностью полученного железного порошка являются чрезвычайно низкая сыпучесть и насыпная плотность порядка 0,012 г/см<sup>3</sup>. При более подробном рассмотрении с использованием электронной микроскопии видно, что происходит объединение частиц в непрерывные “нити”, это, вероятно, связано со стремлением ферромагнитных наночастиц минимизировать свою магнитную энергию. Это подтверждает тот факт, что при диспергировании агломераций порошка на воздухе или в жидкости они легко распадаются даже без применения ультразвукового воздействия.

Результаты химического анализа показывают, что содержание углерода в наночастицах не превышает 0,1 % и зависит в основном от температуры реактора разложения. Содержание кислорода зависит от среднего размера частиц и изменяется в интервале от 2 до 14 вес. % при уменьшении среднего размера частиц от 30 до 10 нм, соответственно.

### ***Синтез наночастиц на основе железа при атмосферном давлении***

Одним из основных недостатков представленного метода получения наночастиц является то, что процесс проводится в условиях вакуума. С целью совершенствования процесса синтеза наночастиц, а именно: изучения возможности массового производства нанопорошков в ходе непрерывного процесса синтеза, нами было проведено изучение возможности синтеза наночастиц при атмосферном давлении в реакторе вертикального типа [20–22].

Схема процесса получения нанопорошка при атмосферном давлении соответствует описанной выше, отличием являются отсутствие вакуума и использование в ходе синтеза двух газовых потоков: несущего газа и разгоняющего газа, который подается с большим расходом непосредственно в реактор разложения.

На рис. 1.8 приведен пример расчета газовых потоков в горизонтальном реакторе при использовании газовой смеси  $\text{CO-N}_2$  при максимальной температуре стенок реактора 1216 °С.

Результаты газодинамических расчетов газа внутри реактора показали, что только использование вертикального расположения реактора обеспечивает ламинарный поток газовой смеси (рис. 1.9) и линейную зависимость времени нахождения паров исходного вещества в реакционной зоне от расхода несущего газа.

Таким образом, основной конструкционной особенностью установки, сконструированной для проведения дальнейших исследований, явилось использование проточного реактора вертикального типа, а также наличие двух зон нагрева по длине реактора и системы независимых испарителей.

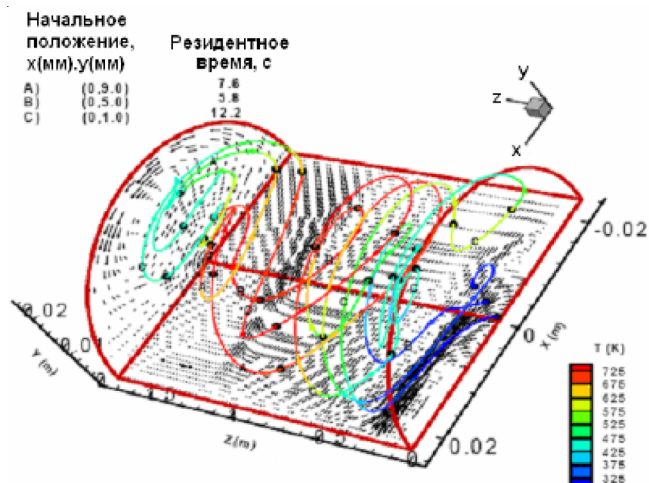


Рис. 1.8. Схема движения (температура и траектория) газа внутри реактора при его горизонтальном положении

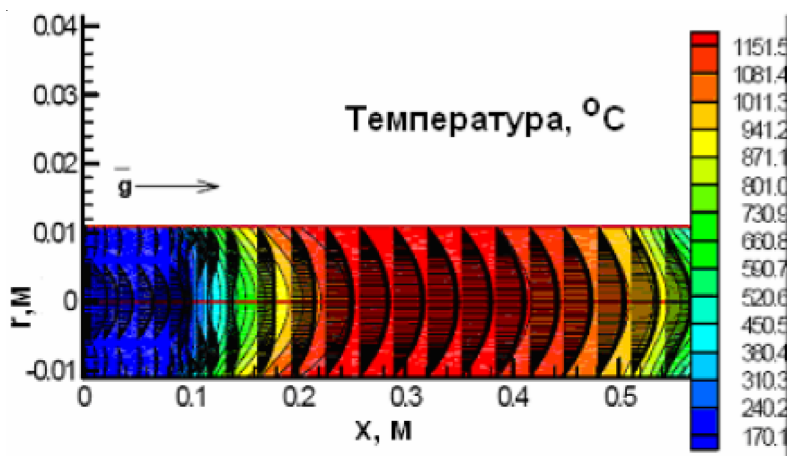


Рис. 1.9. Схема распределения температур (справа) и векторы скорости газа внутри реактора при его вертикальном положении



Первичный анализ структуры и оценка размеров частиц полученного порошка проводились методом РСА (рентгеноструктурного анализа). Сравнительный анализ показал, что расчет по рентгенограммам дает погрешность порядка 20 %. Однако это позволяет проводить оценку структуры и состава порошка, как это и делалось для установления влияния режимов получения.

Основными параметрами синтеза были температура реакции разложения, скорость разгоняющего газа, скорость и температура испарения карбонила. В работе выявлено влияние их на изменение таких параметров синтеза, как концентрация паров карбонила в газовой фазе, температура и время реакции разложения, что в свою очередь определяет средний размер и структуру частиц.

С увеличением расхода разгоняющего газа (He) одновременно изменяются два параметра процесса синтеза: это концентрация паров в потоке газа и время их нахождения в зоне разложения. Поэтому независимо исследовалось влияние концентрации металлсодержащих паров на размер частиц (рис. 1.10,б,в) при одинаковых расхода разгоняющего газа, а также изменение размеров частиц с изменением скорости He в зависимости от температуры при постоянном расходе несущего газа Ar и, как следствие, постоянной концентрации паров карбонила в зоне испарения, равной 0,018 об. % (рис. 1.10,а).

С увеличением концентрации карбонила в газе уширение пиков от основных линий железа на рентгенограммах уменьшается, что в соответствии с уравнением Шеррера [23] говорит об увеличении среднего размера частиц. При малых концентрациях карбонила в газовом потоке (как видно на графиках, до 0,03 объемных процента) изменения величины уширения происходят в наиболее значительной степени. С увеличением температуры в реакторе разложения размер частиц увеличивается; вероятно, это связано с тем, что рост частиц происходит уже не только за счет поатомного присоединения, но и в процессе коагуляции уже образовавшихся кластеров [20].

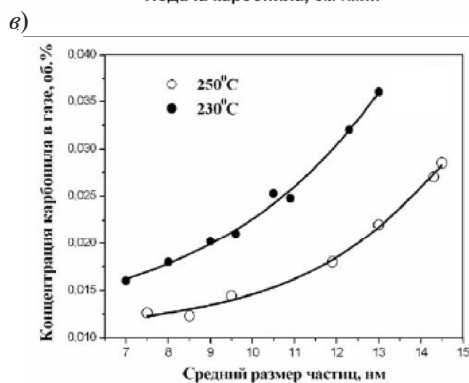
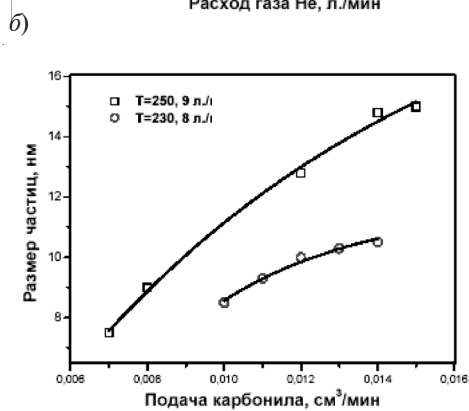
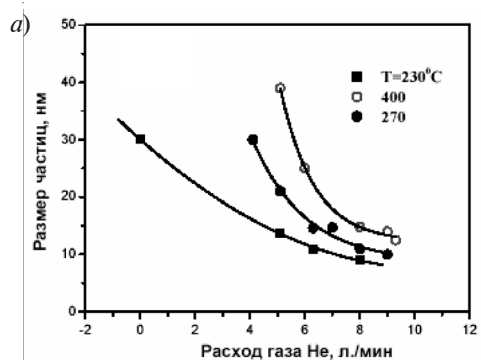


Рис. 1.10. Влияние экспериментальных параметров на средний размер частиц

По результатам рентгенофазового анализа при увеличении температуры синтеза и концентрации карбонила в газовой фазе наблюдается образование в структуре фаз цементита и аустенита, начинающееся при температурах 600 и 900 °С, соответственно. При увеличении температуры до 1100°С частицы состоят из ГЦК- и ОЦК-железа в соотношении приблизительно 2:1, при этом размер частиц увеличивается приблизительно до 0,2 мкм при постоянных других параметрах. Содержание углерода в частицах меняется от 6,67 до 0,05 мас. % в зависимости от температуры, достигая максимума при 600 °С.

На рис. 1.11 представлены электронно-микроскопические фотографии частиц, полученных при относительно низких температурах разложения ПКЖ (до 400 °С). Частицы не агломерированы, но объединены в непрерывные нити, как уже отмечалось, благодаря магнитным свойствам материала. Однако при диспергировании в жидкой среде или на воздухе наночастицы легко

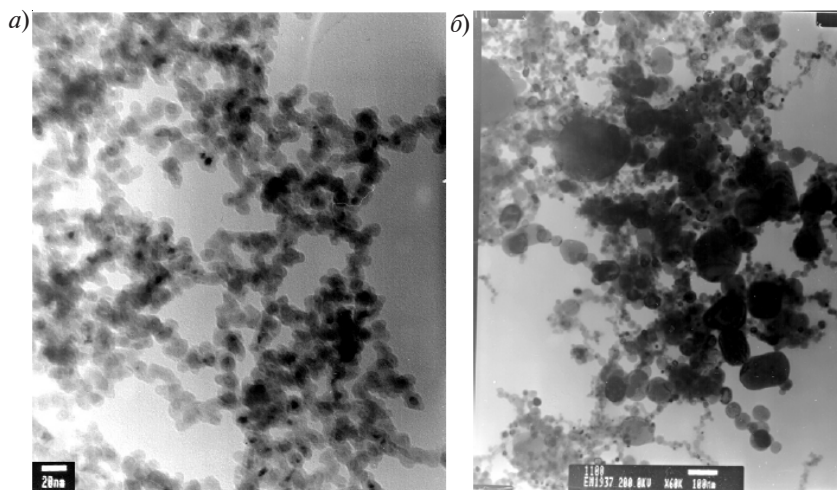


Рис. 1.11. Наночастицы на основе железа с нормальным (а) и логнормальным (б) распределением, соответственно, полученные при температурах до 400 °С

разъединяются, а при дополнительном окислении порошка его сыпучесть значительно улучшается, структура и химический состав сердечника при этом не нарушаются. Структура отдельных частиц представляет собой металлическое ядро и оксидную оболочку, полученную после пассивации поверхности (как описано выше). Распределение таких частиц может также быть нормальным или логнормальным в зависимости от параметров и синтеза и, как результат, от среднего размера частиц. Агломерация частиц не происходит благодаря относительно низким температурам реактора, хотя увеличение концентрации карбонила и времени его прохождения через реакционную зону может привести к коагуляции отдельных частиц. Исходя из геометрических особенностей реактора, было рассчитано, что в случае неагломерированных частиц время нахождения частиц при температуре разложения не превышает  $10^{-3}$  секунд при расходе газа порядка 8 л/мин. В этих условиях на размер частиц влияет только концентрация паров ПКЖ.

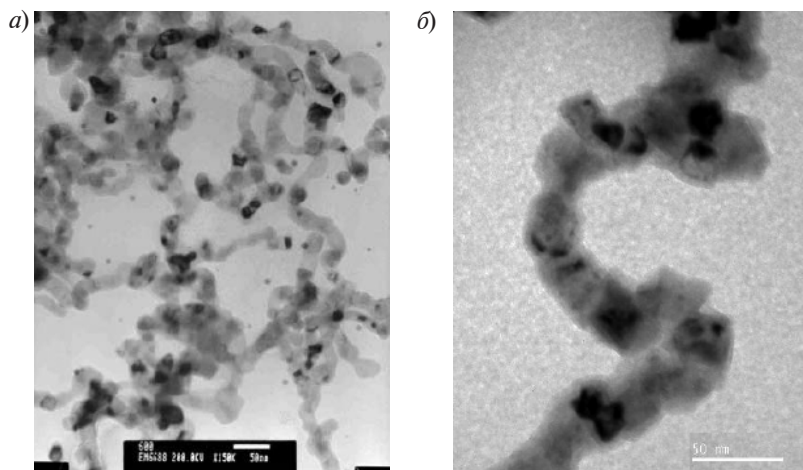


Рис. 1.12. Наночастицы, полученные при температурах 500 и 600 °С. Микрофотографии иллюстрируют образование непрерывных цепочек

При повышении температуры/времени нахождения частиц в реакторе в точках контакта происходит объединение частиц в цепочки, как показано на рис. 1.12. Структура порошка представляет собой волокна, которые могут иметь диаметр от 15 до 70 нм в зависимости от концентрации ПКЖ в газовой фазе. Процесс напоминает процесс спекания порошков и происходит при температурах выше 400 °С для частиц со средним размером от 15 нм. При этом оксидные оболочки частиц также объединяются. Отметим, что отдельные частицы при этом также могут присутствовать в структуре.

На рис. 1.13 показан следующий температурный этап формирования частиц при увеличении температуры и времени реакции. Известно, что структура волокон (или стержней) нестабильна и

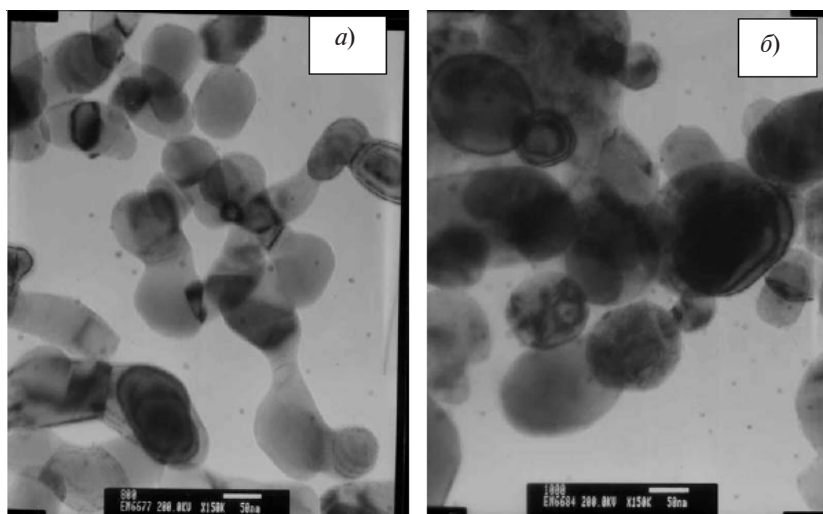


Рис. 1.13. Микрофотографии наночастиц на основе железа (а). Частицы среднего размера 70 нм, полученные при температуре реактора 800 °С. Фазовый состав частиц — твердый раствор на основе ОЦК-железа. Частицы среднего размера 100 нм (б), полученные при температуре реактора 1000 °С. Фазовый состав частиц — твердый раствор на основе ОЦК- и ГЦК-железа

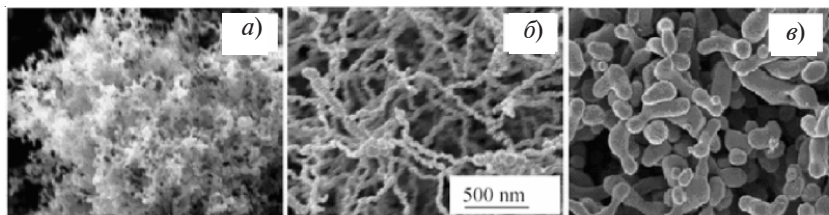


Рис.1.14. Микрофотографии SEM образцов нанопорошка, синтезированных при температурах 350 (а), 500 (б) и 900 °С (в)

они распадаются в ряд сферических образований с интервалом между ними больше  $2\pi R$ , где  $R$  — радиус столбика [24].

В исследованных случаях при увеличении температуры/времени реакции происходит также распад волокон на отдельные частицы, которые со временем приобретают сферическую форму. Размер этих новых частиц определяется размерами исходной структуры волокон и лежит в интервале 40–200 нм. Начало образования новых частиц наблюдается при температурах 800 °С и выше. Отметим, что изменение температуры в интервале от 800 до 1100 °С на размер этих частиц практически не влияет.

Обобщенная схема формирования частиц в зависимости от температуры синтеза при постоянных других параметрах представлена на рис.1.14.

### ***Сравнение структуры частиц, полученных в вакууме и при атмосферном давлении в среде инертного газа***

Изучение закономерностей формирования частиц при варьировании экспериментальных параметров позволило определить температурно-временную область, в которой происходит образование неагломерированных частиц на основе альфа-железа с формой, близкой к сферической. В дальнейшем проводилось изучение свойств именно таких частиц. Фазовый состав, изученный методом мессбауэровской спектроскопии, в пределах погрешности эксперимента соответствует составу частиц, полученных в вакууме.

Изучение распределения частиц по размерам представлено на рис. 1.15 и в табл. 1.1. Из сравнения ширины распределения частиц видно, что частицы, полученные в вертикальном реакторе при атмосферном давлении, имеют более узкое распределе-

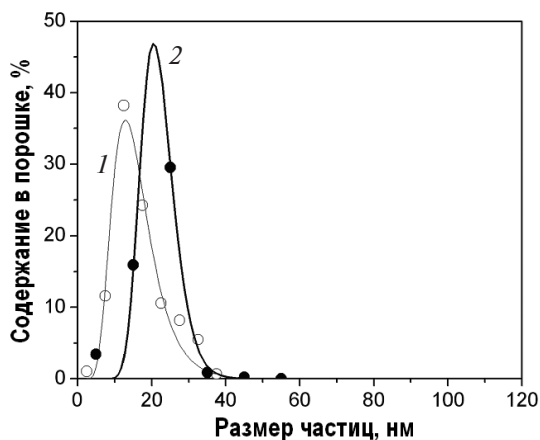


Рис. 1.15. Распределения по размерам наночастиц, полученных в вакууме (кривая 1) и при атмосферном давлении (кривая 2)

Таблица 1.1

**Характеристики образцов, полученных при разных условиях синтеза**

| Номер образца | Атмосфера | Функция       | Средний размер, нм | Ширина распределения, нм |
|---------------|-----------|---------------|--------------------|--------------------------|
| 1             | Ag+He     | Логнормальная | $21 \pm 3$         | 13,6                     |
| 2             | Ag+He     | Логнормальная | $16 \pm 4$         | 14                       |
| 3             | Ag+He     | Логнормальная | $15 \pm 3$         | 11,2                     |
| 4             | Ag+He     | Нормальная    | $8,1 \pm 0,2$      | 3,3                      |
| 5             | Вакуум    | Логнормальная | $25 \pm 5$         | 21                       |
| 6             | Вакуум    | Логнормальная | $18 \pm 7$         | 16,2                     |
| 7             | Вакуум    | Нормальная    | $11,8 \pm 0,2$     | 4,7                      |

ние по размерам по сравнению с частицами, полученными в вакууме с горизонтальным типом реактора. Это особенно ярко проявляется при размерах частиц более 15 нм.

Это связано с высокими скоростями прохождения газового потока через реактор, что препятствует прогреву газового потока, поэтому минимальная температура начала образования частиц выше. Нагрев трубчатого реактора обеспечивается посредством печи, температура стенок максимальна и достаточно высокая, из-за этого вблизи стенок активно идет процесс коагуляции в том числе и мелких частиц, выделившихся в центре потока, так как он турбулентный.

Таким образом, одним из важнейших преимуществ данного процесса является то, что он позволяет проводить синтез как в условиях вакуума, так и без него. Нами особое внимание уделялось разработке режимов получения нанопорошка с ультрамалым размером частиц, заданного химического и фазового состава, в условиях атмосферного давления, что упрощает техническое оснащение процесса и увеличивает производительность. При этом структура и фазовый состав частиц остаются практически неизменными при значительном сужении распределения размеров частиц.

### ***1.1.2. Легированные металлические наночастицы (Fe-Co, Ni-Cu)***

Для синтеза легированных наночастиц системы железо-кобальт из независимого испарителя по системе газовых трубок в реактор подавался пар карбонила кобальта ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ), и затем происходило совместное разложение (пиролиз) паров  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Состав наночастиц (соотношение железа и кобальта), получившихся в результате синтеза, контролировался методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Испарение металлсодержащих веществ производилось раздельно, при различных температурах и скоростях несущего газа аргона. Таким образом, контролируя скорость испарения одного



из компонентов, например, карбонила железа, можно изменять содержание железа в газовой фазе и, как следствие — соотношение Fe/Co в частицах, что должно позволить варьировать содержание кобальта в частицах во всем диапазоне концентраций от 0 до 100 %.

По данным электронной микроскопии, структура полученных наночастиц системы железо-кобальт практически не отличается от исследованных ранее частиц на основе железа [18]. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 30 нм. Рис. 1.16 показывает типичную морфологию частиц железо-кобальт. Частицы имеют форму, близкую к сферической, и состоят из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации. Толщина оксидной оболочки в основном не превышает 2–4 нм, как и для чистого железа. При увеличении содержания кобальта более 30 мас. % наблюдаются дефекты типа двойников, которые полностью отсутствуют в структуре частиц на основе чистого железа, как показано на рис. 1.17. Сплавы железо-кобальт при высоких температурах име-

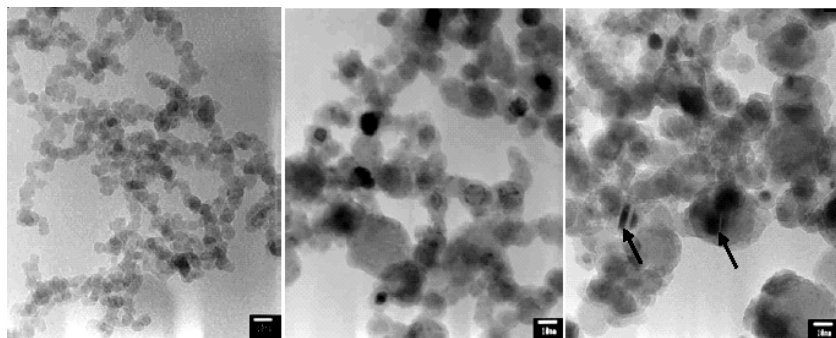


Рис. 1.16. Микрофотографии наночастиц сплавов железо-кобальт. Стрелкой показаны дефекты, характерные для наночастиц с высоким содержанием кобальта (шкала соответствует 10 нм)

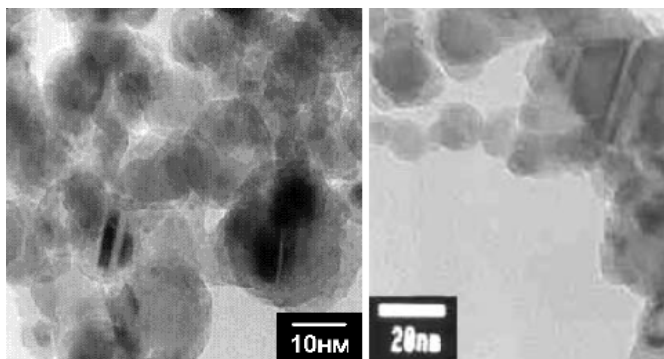


Рис. 1.17. Дефекты типа двойников  
на микрофотографиях наночастиц системы Fe-Co

ют ГЦК кристаллическую решетку [25]. При уменьшении температуры происходит фазовое превращение ГЦК→ОЦК (Fe-Co), что делает возможным появление двойников в структуре сплава при охлаждении наночастиц.

На диаграмме состояния сплавов системы Fe-Co имеются три области существования твердых растворов: ОЦК Fe-Co ( $\alpha$ -фаза), ГЦК Fe-Co ( $\gamma$ -фаза), высокотемпературная ОЦК-модификация ( $\delta$ -фаза) и B2 упорядоченная  $\alpha'$ -фаза. ОЦК-фаза стабильна при содержании кобальта до 78 ат. %.

При получении легированных наночастиц методом газофазного синтеза максимальное содержание кобальта в частице не превышало 54 ат. %, так как скорость испарения карбонила кобальта намного ниже, чем карбонила железа и температура в реакторе разложения не превышала 700 °С. В соответствии с диаграммой состояния полученные частицы состоят в основном из ОЦК твердого раствора кобальта в железе, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Также по рис. 1.18 видно, что при увеличении температуры реактора размер частиц существенно увеличивается. Однако при увеличении содержания кобальта в частицах размером 20–40 нм и при содержании кобальта выше 40 % обнаруживаются следы фазы ГЦК (рис. 1.19). При

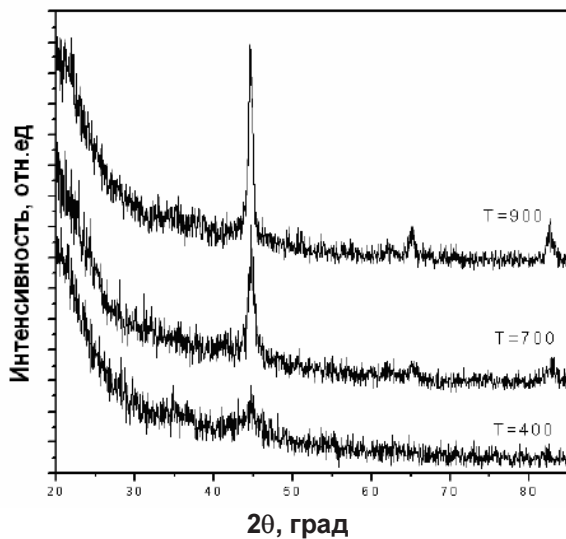


Рис. 1.18. Дифрактограммы наночастиц Fe-Co, полученных при различных температурах

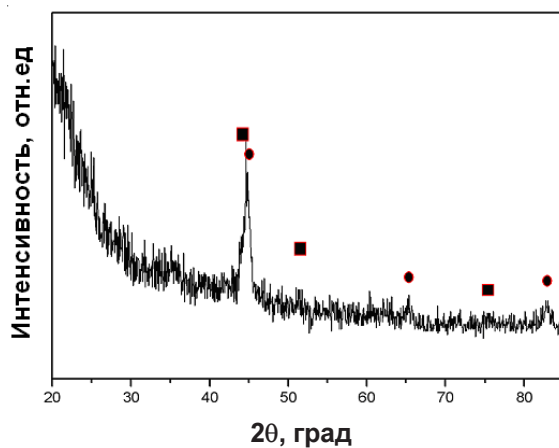


Рис. 1.19. Фазовый состав наночастиц с содержанием кобальта 40 %.  
 ■ — ГЦК-фаза, ● — ОЦК-фаза

этом не наблюдается следов упорядоченной фазы Fe-Co или гексагональной фазы на основе кобальта.

Следы В2 упорядочения на рентгенограммах также отсутствуют, что можно объяснить малой относительной интенсивностью сверхструктурных линий, однако результаты мессбауэровской спектроскопии также подтверждают полное отсутствие упорядоченной фазы.

Размер наночастиц, а также содержание кобальта контролировались параметрами процесса синтеза: расходом несущего газа, температурой испарения, резидентным временем в реакторе и температурой разложения паров карбониллов. В табл. 1.2 представлены экспериментальные данные среднего размера частиц и содержания кобальта в зависимости от скорости несущего газа. Средний размер частиц, определенный по их площади поверхности БЕТ-методом (в предположении, что частицы имеют сферическую форму и их плотность равна  $6 \text{ г/см}^3$ ) лежит в диапазоне 5–11 нм. Исследование частиц для этих же образцов методом ПЭМ-микроскопии показало размеры в диапазоне 6–14 нм.

Изучение влияния параметров на размер частиц показывает аналогию с процессом получения наночастиц на основе железа. Увеличение концентрации паров прекурсора в газовой фазе, температуры и времени реакции пиролиза приводит к увеличению среднего размера частиц.

Таблица 1.2

**Площадь поверхности, размер частиц и содержание кобальта  
в наночастицах при изменении параметров синтеза**

| Расход газа<br>Ar, см <sup>3</sup> /мин | Площадь поверхности,<br>м <sup>2</sup> /г | Средний размер, нм |     | Содержание<br>Co, мас. % |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|-----|--------------------------|
|                                         |                                           | ПЭМ                | БЕТ |                          |
| 10                                      | 208,8                                     | 6                  | 4,8 | 16                       |
| 30                                      | 131,3                                     | 10                 | 7,6 | 33                       |
| 50                                      | 108,3                                     | 12.1               | 9,2 | 38                       |
| 70                                      | 90,9                                      | 14                 | 11  | 50                       |

### ***1.1.3. Карбидные частицы, полученные путем реакции с атмосферой несущего газа***

Наночастицы в системе железо-углерод были синтезированы в проточном реакторе путем пиролиза пентакарбонила железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) в атмосфере монооксида углерода ( $\text{CO}$ ), который использовался в качестве несущего газа и источника углерода.

Монооксид углерода перед использованием подвергался очистке от паров воды и углекислого газа пропусканием через концентрированную серную кислоту и раствор  $\text{KOH}$ , соответственно. Эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Атомарный углерод образуется в результате реакции диспропорционирования монооксида:



Энтальпии всех химических реакций приведены для  $600^\circ\text{C}$  и были получены на основе базы данных термодинамических величин, представленных в коммерческой компьютерной программе  $\text{F}^*\text{A}^*\text{C}^*\text{T}$ . [26]

Кинетика диспропорционирования монооксида углерода была изучена на установке, детально описанной в [27]. В качестве катализатора были использованы наночастицы железа, синтезированные по схожей методике в атмосфере аргона, имеющие средний размер 40 нм.

Образование свободного углерода происходит по реакции (1.1), которая не происходит в газовой фазе; для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитической поверхности. На рис. 1.20 полученные экспериментально кинетические кривые для реакции диспропорционирования монооксида углерода сравниваются с термодинамическими данными: температурной зависимостью свободной энергии  $\Delta G$  и равновесным содержанием  $\text{CO}$  в газовой фазе. При атмосферном давлении реакция (1.1) протекает при температурах, меньших чем  $900^\circ\text{C}$ , и при более высоких температурах равновесие сдвигается влево. При температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  эта реакция также практически не

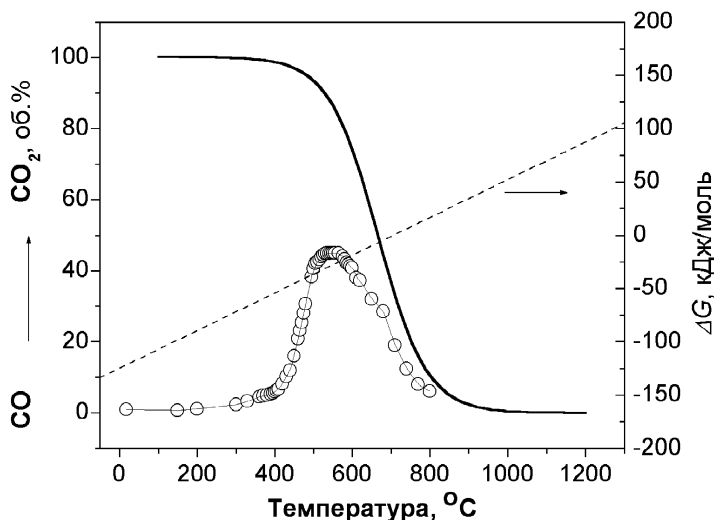


Рис. 1.20. Термодинамические и кинетические данные для реакции диспропорционирования монооксида углерода.  $\Delta G$  — энергия Гиббса,  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  — объемное содержание диоксида углерода в газовой фазе. Сплошная кривая — равновесный состав газовой фазы,  $\circ$  — экспериментальные кинетические данные по составу газовой фазы

протекает из-за кинетических причин. Приемлемая скорость диспропорционирования достигается при температурах 400–800 °С.

### ***Получение наночастиц системы железо-углерод***

При проведении эксперимента варьируемыми параметрами являлись расход несущего газа и температура реактора. Микрофотографии и результаты рентгенофазового анализа полученных частиц представлены на рис. 1.21 и 1.22, соответственно. При самых низких температурах опыта получены неагломерированные частицы на основе  $\alpha$ -железа (т. е. модификации железа, имеющей ОЦК-кристаллическую решетку) в виде капсул размером 15–30 нм (рис. 1.21, в), заключенные в оболочку из аморфного углерода [28, 29]. При увеличении температуры опыта

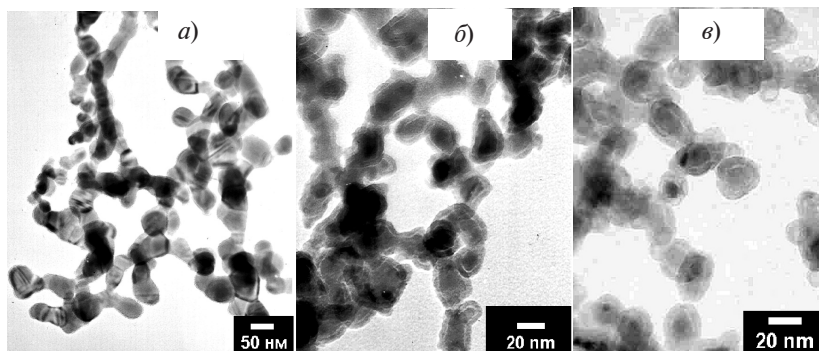


Рис. 1.21. Микрофотографии частиц, полученных при температуре 600 °C: *a* — расход газа  $Q = 400 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; *б* —  $Q = 1600 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ ; *в* —  $Q = 4000 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$

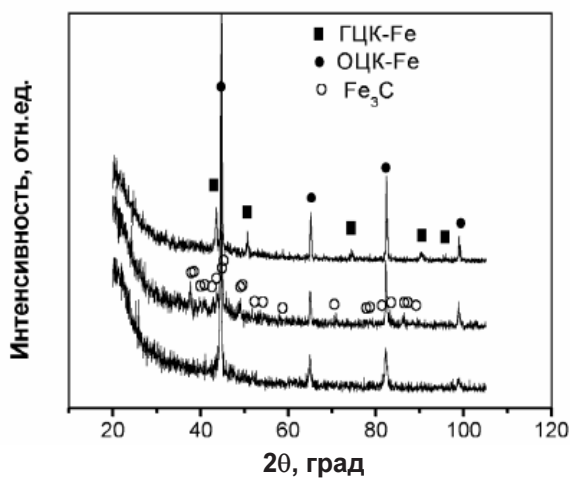


Рис. 1.22. Характерные дифрактограммы наночастиц разного фазового состава

размеры частиц увеличиваются, и в структуре появляется существенное количество цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). При температурах 700–900 °C частицы состоят целиком из цементита.

При увеличении расхода несущего газа происходит уменьшение размеров частиц и уменьшение доли цементита в структуре, что связано с уменьшением времени пребывания частиц при повышенных температурах в печи.

При температурах выше 900 °С рентгеновский фазовый анализ показывает появление при определенных условиях опыта метастабильного твердого раствора на основе ГЦК-модификации железа ( $\gamma$ -железа). Размеры частиц существенно увеличиваются. Экспериментальные результаты показывают присутствие обеих кристаллических фаз при  $t = 1100$  °С. Это можно объяснить тем, что процесс образования наиболее устойчивой фазы лимитирован кинетически, а время нахождения потока в реакторе ограничено.

Таблица 1.3

**Фазовый состав полученных наночастиц в зависимости от температуры реактора, состава и расхода несущего газа**

| Температура, °С | Расход СО, л/мин | Фазовый состав                      | Размер частиц, нм |
|-----------------|------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 400             | 0,4              | ОЦК Fe+Fe <sub>3</sub> C<br>(следы) | 20–50             |
|                 | 0,8              | ОЦК Fe                              | 15–35             |
| 500             | 0,4              | Fe <sub>3</sub> C                   | 20–100            |
|                 | 0,8              | ОЦК Fe+Fe <sub>3</sub> C            | 20–70             |
|                 | 1,6              | ОЦК Fe                              | 15–50             |
| 600             | <1,6             | Fe <sub>3</sub> C                   | 15–100            |
|                 | 2,8              | ОЦК Fe+Fe <sub>3</sub> C            | 15–55             |
|                 | 4                | ОЦК Fe                              | 14–30             |
| 700             | 0,4–2,4          | Fe <sub>3</sub> C                   | 50–170            |
| 900             | 0,4–0,8          | Fe <sub>3</sub> C                   |                   |
| 1000            | 0,8              | Fe <sub>3</sub> C                   |                   |
| 1100            | 0,4–0,8          | ОЦК + ГЦК Fe + Fe <sub>3</sub> C    | 40–350            |
|                 | 2,4              | Fe <sub>3</sub> C                   | 30–150            |



В таблице 1.3 показано влияние экспериментальных параметров на размер и фазовый состав полученных частиц. Видно, что при одинаковой концентрации паров железа в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора и расхода монооксида углерода.

Существенным отличием наночастиц железа, полученных при использовании монооксида углерода в качестве несущего газа, является отсутствие связи между материалом сердечника и оболочкой (рис. 1.23, б, в). Это также проявляется в уменьшении параметра кристаллической решетки при уменьшении размера частиц, что легко объяснить поверхностным натяжением, ведущим к появлению сжимающих напряжений в материале сердечника.

На рис. 1.24 представлено сравнение значений параметра кристаллической решетки в зависимости от размера частиц,

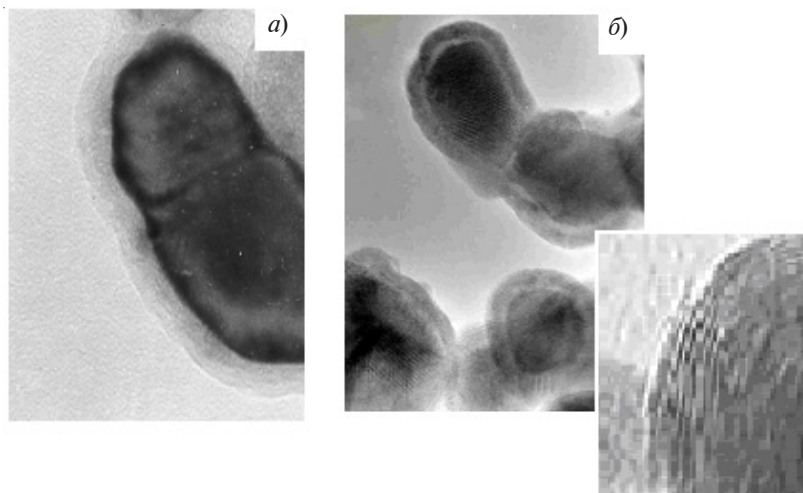


Рис. 1.23. Микрофотографии наночастиц, полученных в атмосфере инертного газа (а) и монооксида углерода (б).

На вставке показано строение оболочки из графита, расстояние между слоями составляет 3,5523 Е

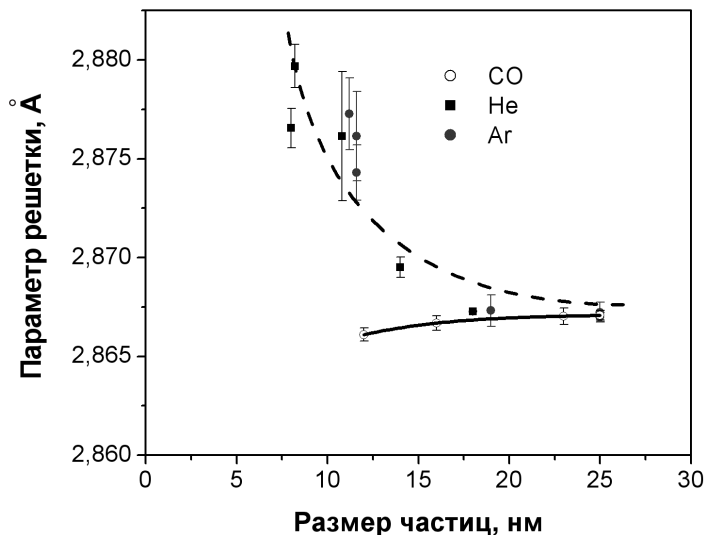


Рис. 1.24. Зависимость параметра решетки железа от размера и состава оболочки

полученных в атмосфере инертного газа с последующей пассивацией (Ar или He), с параметром кристаллической решетки частиц, полученных в атмосфере CO. Видно, что в отличие от оксидной оболочки, которая растет эпитаксиально сердечнику, графитовая не связана с сердечником и формируется в результате осаждения углерода на частицу. Параметр решетки при этом уменьшается, что может быть связано с появлением сжимающих напряжений в приповерхностной области частицы, а в случае более мелких размеров — и по всему объему. На вставке рис. 1.23 показано, что оболочка наночастиц полученных в атмосфере CO имеет слоистую структуру с межплоскостным расстоянием 3,5523 Å, что соответствует межплоскостному состоянию кристаллического графита.

В результате такого рода анализа понятно, что для совершенствования процесса аэрозольного синтеза наночастиц необходимо решение как минимум нескольких отдельных взаи-

мозависимых проблем. Это (I) инженерные проблемы, связанные с организацией непрерывной подачи прекурсоров и их смешиванием непосредственно перед процессом испарения, а также с удалением из рабочей камеры продуктов реакции, (II) газодинамические проблемы организации течения газов в реакторе, (III) массо- и теплоперенос, (IV) выбор исходных химических компонентов, кинетика и механизм взаимодействия между ними, (V) материаловедческие проблемы изучения структуры полученных наночастиц, их свойств и фазовых превращений в ходе их дальнейшей обработки. Поэтому необходимы усилия специалистов разного профиля — химиков, физиков, инженеров, материаловедов — для их совместного участия в дальнейшем развитии этой технологии.

## **1.2. Метод термического разложения солей**

Этим методом могут быть получены агломерированные металлические порошки, имеющие внутренний размер зерен менее 100 нм [30]. В целом метод состоит из нескольких стадий: 1) приготовление раствора водорастворимых солей, содержащих требуемые металлические компоненты — обычно нитратов, карбонатов и т.д.; 2) спрейная сушка водного раствора горячим воздухом, в результате которой образуется исходный порошок; 3) окислительный отжиг с целью разложения солей, удаления летучих компонентов и получения соответствующих оксидов — оксидный порошок может являться конечным продуктом, например, при получении ферритов или ВТСП керамики; 4) восстановление или другая обработка оксидного порошка с целью получения металлического или композиционного порошка требуемого фазового и химического состава.

К достоинствам метода можно отнести относительную простоту, отсутствие механического воздействия на материал и вследствие этого высокую чистоту металла сплава, гомогенное распределение легирующих компонентов. Рассмотрим возможности применения метода на примере получения порошков

дисперсно-упрочненных сплавов  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  и твердого сплава системы WC-Co.

### **1.2.1. Получение дисперсно-упрочненных сплавов $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$**

В данной работе приведены основные результаты по получению этим методом порошковых дисперсно-упрочненных сплавов системы  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  — материалов, имеющих высокую твердость и прочность при повышенных температурах, электропроводность и эрозионную стойкость. Такой комплекс свойств обуславливает применение этих материалов в качестве электродов контактной сварки, скользящих электрических контактов и др.

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

- 1) приготовление 50%-ного водного раствора солей, содержащих  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2) спрейная сушка водного раствора горячим воздухом;
- 3) окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов;
- 4) восстановление оксидного порошка водородом.

При приготовлении исходного раствора соотношение концентраций солей в водном растворе рассчитывалось в соответствии с требуемым содержанием металлических компонентов получаемого сплава. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 1.4.

Спрейная сушка проводилась путем распыления водного раствора на вращающийся диск при расходе раствора 80 г/мин и скорости вращения диска до 11000 об/мин.

На рис. 1.25,а представлена наиболее типичная микрофотография частиц исходного порошка, полученного после спрейной

Таблица 1.4

**Составы сплавов  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$**

| Номер образца                         | C1    | C2    | C3    | C4    | C5    | C6    | C7    |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Состав, вес.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,204 | 0,416 | 0,563 | 0,716 | 0,848 | 1,120 | 1,680 |

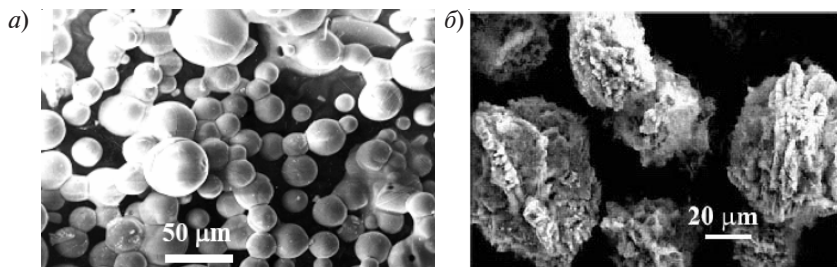


Рис. 1.25. Микрофотографии частиц порошка, полученного после спрейной сушки раствора (а), и после низкотемпературного восстановления (б)

сушки раствора. Частицы диаметром 20–80 мкм имеют округлую форму, зачастую внутри полученных частиц наблюдаются пустоты, образование которых может быть объяснено внутренней усадкой капель в процессе сушки. После спрейной сушки частицы рентгеноаморфны.

Температура термической обработки исходных частиц определялась по данным термогравиметрического анализа. На кривых ТГА наблюдаются две участка уменьшения массы образца: при температуре 100–120 °С происходит выделение избыточной влаги, и при температуре 230–250 °С происходит разложение солей и образование оксида меди. При температурах, превышающих 250 °С, не происходит никаких превращений, связанных с изменением веса материала. Также по данным рентгеновского анализа при нагреве выше этой температуры порошок целиком состоит из оксида меди.

Такое исследование позволило определить температуру термической обработки с целью гарантированного получения оксидного порошка — 400 °С, 3 часа. Затем проводилось его восстановление при температуре 200 °С в течение 2 часов. Частицы после восстановления имеют дендритную структуру. Стадии получения порошка показаны на рис. 1.25.

Для того, чтобы определить размер и фазовый состав частиц оксида алюминия, восстановленный порошок был растворен в

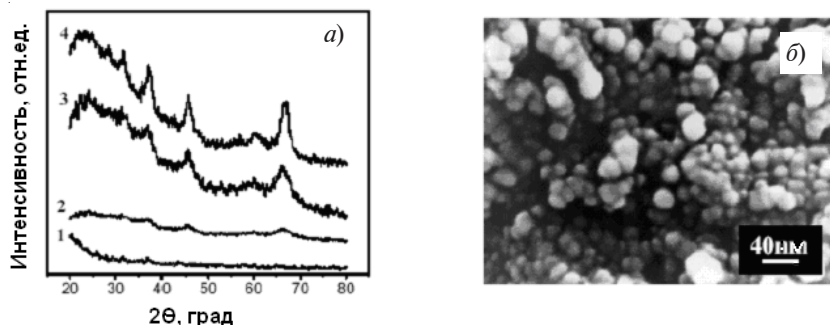


Рис. 1.26. Дифрактограммы (а) и характерная микрофотография (б) упрочняющих частиц оксида алюминия, полученные после двойной термической обработки порошка при 400 °С, 3 часа+700 °С, 0,5 часа (1); 400 °С, 3 часа+750 °С, 0,5 часа (2); 400 °С, 3 часа+850 °С, 0,5 часа (3 и б); 400 °С, 3 часа+900 °С, 0,5 часа (4)

20%-ном растворе азотной кислоты. Фотографии полученного осадка и результаты рентгеновского фазового анализа представлены на рис. 1.26. Размер частиц окиси алюминия, по данным РЭМ, составлял 20–25 нм.

По результатам рентгеновского анализа после термообработки порошки при 400 °С в течение 3 часов осадок оксида алюминия имеет аморфную структуру (рис. 1.26, кривая 1). Структура оксида алюминия была сформирована путем второй термической обработки исходного порошка. Из рис. 1.26 видно, что  $\gamma$ -модификация оксида алюминия начинает формироваться только при повторной термической обработке оксидного порошка при 750 °С. В результате такого рода экспериментов окончательно была установлена двухступенчатая термическая обработка оксидного порошка: 1) 400 °С, 3 часа для удаления избыточной влаги и для полного разложения солей и 2) обработка при 850 °С в течение 30 минут для формирования необходимой структуры частиц окиси алюминия.

Метод термического восстановления солей позволяет получить композиционные порошковые материалы  $\text{Cu}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , состоящие из агломерированных частиц размером 20–80 мкм с

внутренним размером частиц оксида алюминия 20–30 нм. Метод получения обуславливает высокую чистоту медной матрицы и равномерное распределение упрочняющих частиц оксида алюминия.

### ***1.2.2. Нанопорошковый сплав WC-10Co***

В настоящее время твердые сплавы системы карбид вольфрама — кобальт широко используются в качестве инструментальных материалов. Обычный метод их получения — прессование и спекание предварительно приготовленных порошков. Свойства полученных изделий существенным образом зависят от метода получения исходных порошков. В связи с широким практическим использованием твердых сплавов целый ряд методов был предложен для синтеза порошков данной системы (например, [30, 31]). Одним из наиболее многообещающих методов является термическое восстановление солей, содержащих вольфрам и кобальт, с последующим проведением реакции вольфрама с углеродом [32].

Однако во время спекания изделий из нанопорошков размер зерна карбида вольфрама может увеличиваться более чем в 10 раз, также возможен их аномальный рост. Для предотвращения этого к смеси исходных порошков добавляются карбиды переходных металлов (V, Ti, Ta, Cr и др.) в качестве ингибиторов роста зерен [33, 34]. Нами было проведено исследование влияния добавок ингибиторов на структуру твердого сплава и его прочность при испытании на изгиб, а также размера зерна карбида вольфрама на твердость.

Порошок карбида вольфрама с добавками ингибиторов был получен путем термического разложения солей. В качестве ингибитора роста зерна были использованы добавки карбидов тантала и ванадия в соотношении 50–50 вес. %.

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

1. Приготовление 50%-ного водного раствора солей, содержащих соответствующие металлические компоненты: метаволь-

фрамат аммония  $((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})4\text{H}_2\text{O})$  и нитрат кобальта  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , а также в зависимости от требуемого состава — хлориды тантала и ванадия.

2. Спрейная сушка водного раствора горячим воздухом.

3. Окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов.

4. Восстановление оксидного порошка водородом.

5. Термическая обработка оксидного порошка в атмосфере монооксида углерода с получением композиционного порошка карбидов и кобальта.

Далее порошок подвергался размолу в шаровой мельнице с последующей термической обработкой материала в смеси газов  $\text{CO}-\text{CO}_2$  для удаления избыточного углерода. После каждого этапа получения порошка проводился контроль его структуры и фазового состава рентгеновским методом. Микрофотографии частиц порошка твердого сплава после восстановления и после размолу в шаровой мельнице представлены на рис. 1.27.

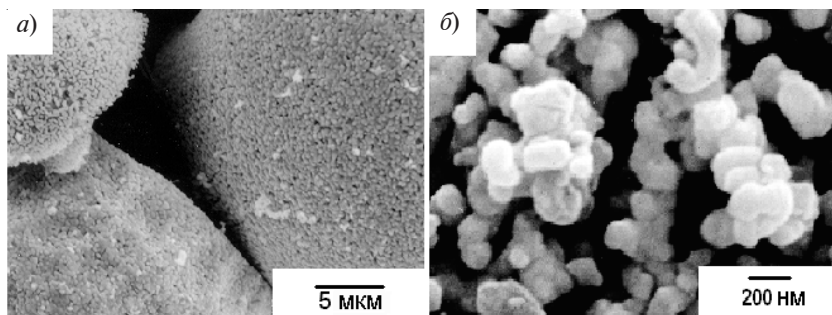


Рис.1.27. Микрофотографии частиц порошка  
твердого сплава WC -10 %Co

В результате процесса термического разложения солей был получен агломерированный порошок размером 30–60 мкм с внутренним размером частиц не более 150 нм (рис. 1.27,а).



### 1.3. Получение наноразмерных порошков путем диспергирования

Диспергирование в настоящее время является одним из широко распространенных способов получения высокодисперсных порошков, суспензий, эмульсий, аэрозолей [35]. Для разрушения твердых тел до необходимых размеров используют разные способы механического воздействия в зависимости от требований, предъявляемых к продукту измельчения (гранулометрический состав, форма частиц, реакционная способность), а также от свойств измельчаемого тела. При этом вещество подвергается переменным механическим нагрузкам, что наблюдается при измельчении твердых тел в различного рода мельницах, при трении, в растворах под действием ультразвука [36].

При диспергировании с атомно-молекулярной точки зрения можно выделить три основных этапа деформации. Первый — разупорядочение решетки, появление новых структурных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций). В пределе сильное разупорядочение может привести к аморфизации вещества без разрушения кристалла. Второй этап — подвижность структуры, обусловленная ослаблением внутренних напряжений, приводящим к размножению и движению дислокаций, возникновению и росту трещин и т.п. Наконец, третий этап — это структурная релаксация, связанная с перемещением или гибелью дефектов, стремлением системы вернуться в равновесное состояние. Эти процессы, как правило, экзотермичны [37].

На рис. 1.28 представлены характерные дифрактограммы сплава на основе железа при увеличении времени помола в вибромельнице (при помоле использовались шары из твердого сплава). При увеличении времени помола до 25 часов наблюдается значительное уширение рентгеновских линий, особенно на малых углах (рефлекс от плоскостей (110) альфа-железа).

В общем случае размер частиц порошка оценивается по уравнению Шерера:  $D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \Theta}$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения,

$\beta$  — ширина дифракционного максимума, измеренная на половине высоты (в радианах),  $\Theta$  — угол дифракции. Однако величина  $D$  может трактоваться как оценочная для размера частиц порошка только для наноразмерных материалов, а в общем случае  $D$  характеризует величину областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей в материале образца. При использовании этого метода погрешность составляет более 40 %, и измеренный таким образом размер частиц обычно существенно занижен. Это связано как с вкладом в общее уширение пика инструментального уширения и дублетности  $K_\alpha$  серии, так и с вкладом микронапряжений II рода.

Однако на основе рентгеновских данных можно оценить вклад размерного фактора в общее уширение линий на дифрактограмме после разделения физических и инструментальных факторов. Инструментальный фактор был учтен путем вычета из общего уширения соответствующих линий эталонного образца, в качестве которого был использован микронный порошок железа, отожженный в вакууме. Разделение физических факторов проводилось по методике, описанной в [38].

Диаметр областей когерентного рассеяния был рассчитан по формуле  $D = 0,94\lambda / m \cos \Theta$ , где  $m$  — уширение, вызванное дисперсностью, а  $\lambda$  — длина волны  $K_{\alpha_1}$  излучения. Результаты расчета показаны на рис. 1.28,б.

Однако сравнение микрофотографий относительно пластичных металлических порошков до и после помола (рис. 1.29) показывает, что в целом существенного уменьшения размера частиц не происходит, появляется лишь фракция наночастиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. В целом частицы приобретают форму пластинок толщиной 1–2 мкм, т.е. уширение рентгеновских линий в данном случае вызвано увеличением областей когерентного рассеяния (ОКР) вследствие фрагментации частиц.

Для хрупких материалов возможно получение частиц размером менее 100 нм. На рис. 1.30 представлена микрофотография частиц  $\text{LaB}_6\text{-ZrO}_2$ , полученных путем размолла микронного по-

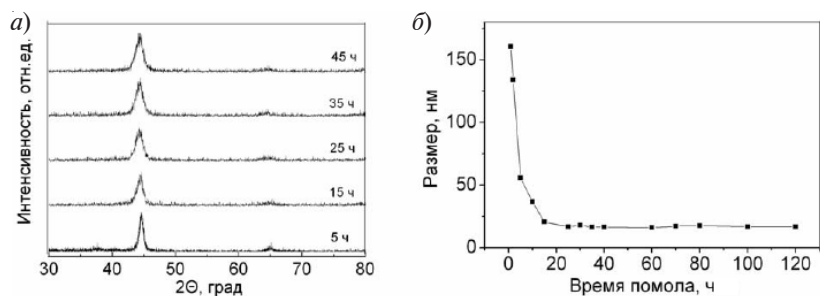


Рис. 1.28. Дифрактограммы сплава на основе железа при увеличении времени помола (а) и расчет соответствующих размеров частиц по уравнению Шерера (б)

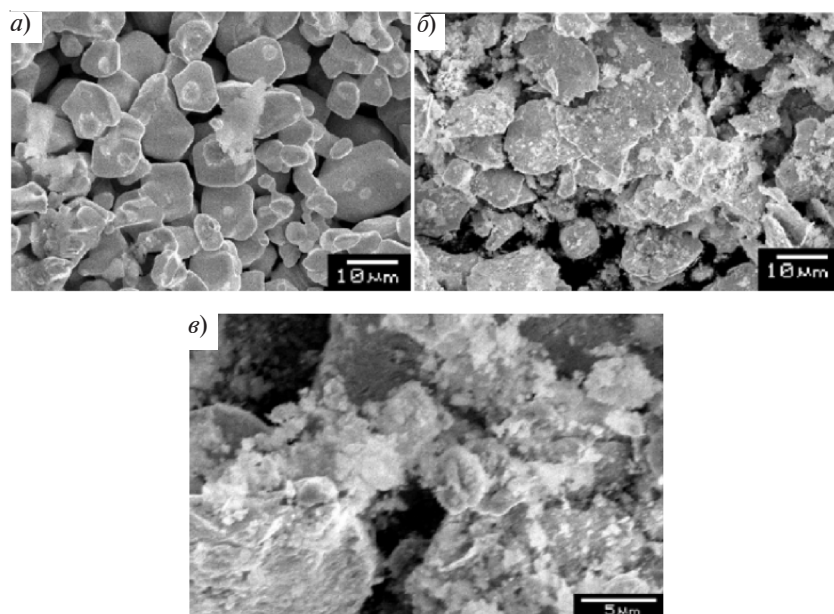


Рис. 1.29. Микрофотографии металлического порошка до (а) и после помола в вибромельнице в течение 40 часов (б и в)

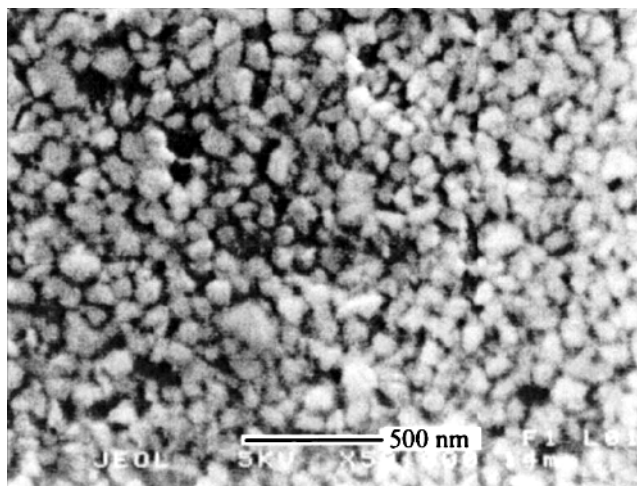


Рис.1.30. Микрофотография порошка  $\text{LaB}_6\text{-ZrO}_2$ , полученного путем диспергирования в шаровой мельнице

рошка гексаборида лантана в шаровой мельнице с использованием мелящих тел из диоксида циркония [39].

В итоге можно заключить, что при механическом воздействии на относительно пластичные металлические порошки уширение рентгеновских линий происходит в основном за счет уменьшения областей когерентного рассеяния при фрагментации относительно крупных частиц порошка. Вероятно, существует предел механического разрушения твердых тел, препятствующий в ряде случаев получению ультрадисперсного материала [21]. Это может быть связано как с существенным ростом прочностных характеристик материалов при уменьшении размеров зерна по уравнению Холла—Петча, так и с высоким уровнем поверхностной энергии частиц размером менее 20 нм, ведущим к их агломерации даже при сравнительно слабых внешних воздействиях.

## **2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ, ОСОБЕННОСТИ ИХ КОМПАКТИРОВАНИЯ**

### **2.1. Магнитные свойства наночастиц на основе железа**

На базе анализа структуры и распределения размеров в этой главе обсуждены результаты обобщения экспериментальных данных по изучению характеристик магнитного гистерезиса наночастиц железа в оксидной оболочке среднего размера от 6 до 75 нм, синтезированных методом химической конденсации пара [40]. В настоящее время исследования, посвященные методам получения ферромагнитных наноматериалов, а также изучению их структуры и свойств, привлекают все большее внимание. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа — магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), однако металлические наночастицы на основе железа являются, несомненно, более перспективным материалом для использования их в качестве магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др. [41–43].

Наночастицы были получены методом химической конденсации пара по обычной методике, подробно описанной в предыдущем разделе. Ввиду пирофорности свежеполученных частиц их поверхность подвергалась пассивации (медленному окислению) в атмосфере инертного газа, содержащего до  $10^{-4}$  об. % кислорода.

По данным электронной микроскопии (см. рис. 1.2), частицы имели сферическую форму и состояли из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации и состоящей из магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), эпитаксиально связанного с кристаллической решеткой сердечника [44].

На рис. 2.1 и 2.2 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности и коэрцитивной силы частиц от их размеров. На рис. 2.2 в качестве значений размеров частиц по оси абсцисс приведены максимумы распределения частиц по их массам. Если для малых частиц положение максимумов распределения масс и размеров практически совпадают, то при увеличении размеров, когда распределение становится лог-нормальным, наблюдаются существенные различия — распределение масс частиц смещено в сторону больших размеров.

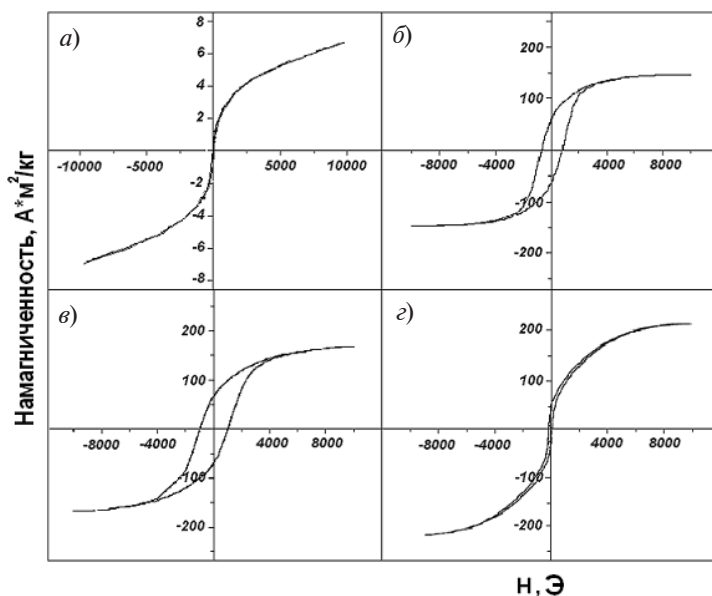


Рис. 2.1. Петли гистерезиса наночастиц размером:  
а — 7 нм; б — 13 нм; в — 24 нм; з — 75 нм

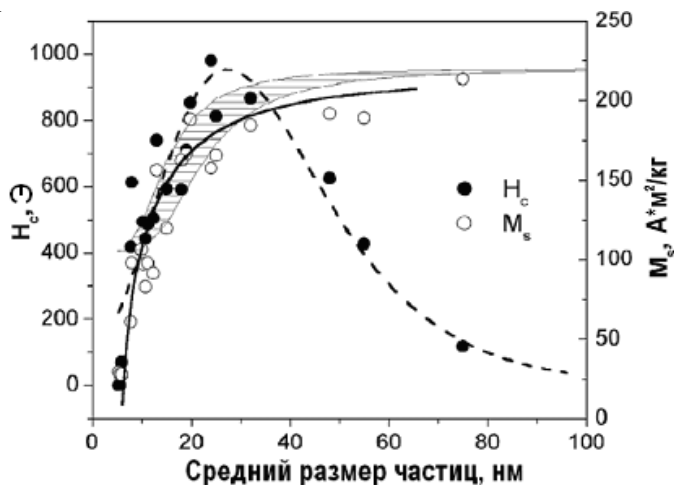


Рис. 2.2. Зависимость коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и намагниченности насыщения ( $M_s$ ) от среднего размера частиц. Заштрихованная область показывает рассчитанные значения намагниченности насыщения для железных частиц в оксидной оболочке толщиной 2–3 нм

Максимальное значение намагниченности до  $215 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  имеют частицы среднего размера 75 нм. Эта величина практически достигает теоретического значения намагниченности компактного чистого ОЦК-железа ( $\sim 225 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ). При уменьшении размеров частиц индукция насыщения уменьшается, однако ее уменьшение находится в хорошем соответствии со значениями индукции, рассчитанной в предположении о том, что удельная намагниченность насыщения порошка аддитивно складывается из свойств железа и магнетита ( $\sim 90 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ). На рис. 2.2 рассчитанные значения намагниченности представлены в виде заштрихованной области, учитывающей некоторую неопределенность в толщине оксидных оболочек наночастиц, которая может колебаться в интервале 2–3 нм.

Существенные различия между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются, когда максимум распределе-

ния размеров достигает 10–12 нм и менее. В этой области размеров в общую намагниченность материала начинает вносить вклад заметно увеличивающаяся доля суперпарамагнитных частиц размером менее 6–7 нм, измеренная намагниченность которых не превышает 10 А·м<sup>2</sup>/кг. Однако отметим, что в использованном экспериментальном диапазоне измерительных полей намагниченность насыщения для суперпарамагнитных частиц не достигается.

Полученная размерная зависимость коэрцитивной силы подтверждает теоретическую зависимость: при уменьшении размера частиц она достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля [45]. Считается, что максимум коэрцитивной силы соответствует максимальной доле однодоменных частиц. Экспериментально определенная наибольшая величина коэрцитивной силы (до 1000 Э) наблюдается при среднем размере частиц 20–25 нм (при этом средний диаметр металлического сердечника не менее 14–19 нм).

Размер домена в магнитных материалах пропорционален фактору:  $A^{1/2}/M_s$ , где  $A$  и  $M_s$  — константа обменной энергии и теоретическая максимальная намагниченность, соответственно [41]. В отличие от ферритов или редкоземельных материалов обменная энергия металлического железа мала, что ведет к размеру домена, не превышающему 10 нм [46]. Однако максимальное значение коэрцитивной силы, полученное экспериментально, соответствует размеру частиц, существенно превышающему 10 нм, т.е., вероятно, максимум коэрцитивной силы определяется взаимодействием между металлом сердечника и оксидной фазой либо взаимодействием между частицами. Отметим также, что значение коэрцитивной силы, полученное при исследовании однодоменных сферических частиц магнетита [45], существенно (в 3–4) раза меньше. Дальнейшее уменьшение размеров ведет к быстрому падению коэрцитивной силы практически до нуля из-за увеличения доли суперпарамагнитных частиц. При среднем размере частиц менее 7 нм порошок становится полностью суперпарамагнитным, что подтверждается также результатами Мессбауэровской спектроскопии.



Мессбауэровские спектры были получены на пропускание для идентификации фаз, содержащих железо; в качестве источника использовался изотоп  $\text{Co}^{57}$  в родиевой матрице [47]. Съемка спектров производилась при 298 К. Так как исследования проводились при комнатной температуре, это следует учитывать при количественном анализе полученных данных (делать поправку на фактор  $F$ , характеризующий смещение температуры Дебая для ультрамалых частиц в область более низких температур, а также на разницу температур Дебая для различных фаз). Для анализа фазового состава проводилось сравнение экспериментально определенных значений изомерного сдвига (IS) и квадратурного расщепления относительно эталона (химически чистое  $\alpha$ -железо) с табличными данными и данными работ [48, 49]. Характерные спектры для исследованных частиц приведены на рис. 2.3.

Спектры частиц среднего размера 6 нм характеризуются двумя дублетными линиями. Дублет с параметрами  $\text{IS} = 0,18$  мм/с и

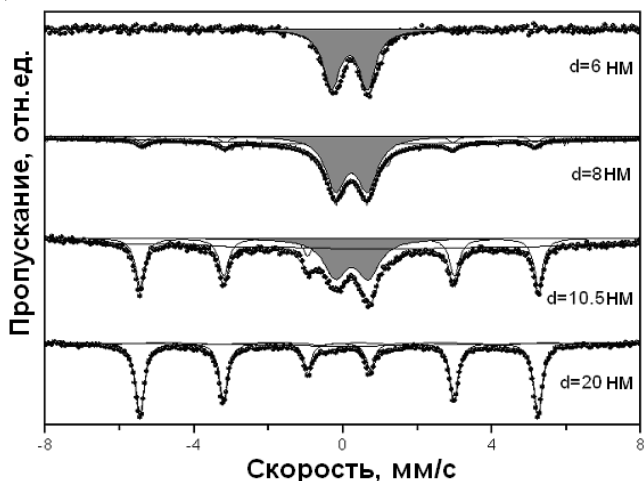


Рис. 2.3. Мессбауэровские спектры железа в ультрамалых частицах с различными диаметрами ( $d = 6\text{--}20$  нм)

$QS = 0,96$  мм/с соответствует состоянию атомов железа  $Fe^{3+}$  в количестве 86,3 %. Второй дублет характеризует присутствие атомов железа в состоянии  $Fe^{2+}$ . Такие дублетные линии характерны как для любой магнитонеупорядоченной фазы железа [48], так и для ультрадисперсного магнетита, обладающего суперпарамагнитными свойствами [49]. Параметры дублетов позволяют сделать вывод о том, что часть атомов  $Fe^{3+}$  формирует фазу  $\gamma$ -FeOОН на поверхности частиц, а оставшаяся часть атомов железа образует фазу нестехиометричного магнетита в суперпарамагнитном состоянии [49], расположенного ближе к центру частиц. В частицах полностью отсутствует доля железа в состоянии  $Fe^0$ .

В Мессбауэровском спектре ультрамалых частиц Fe с размером 8 нм наблюдается магнитная составляющая: секстет с магнитным расщеплением  $H_{\text{eff}} = 33$  Т, что свидетельствует о появлении доли (6 %) ферромагнитного  $\alpha$ -Fe в частице. Очевидно, эта доля атомов формирует сердечник в силу того, что образовавшаяся пленка оксидов и гидроксидов затрудняет доступ кислорода в глубь частицы. Также наличие в частицах сердечника и оболочки подтверждают данные электронной микроскопии.

Параметры дублета свидетельствуют о присутствии в оболочке частиц  $\gamma$ -FeOОН, при этом его доля уменьшилась до 38 %. Сигнал от атомов железа, находящихся в магнитонеупорядоченном состоянии, может быть описан сильно уширенным синглетом. Последнее связано, вероятно, с тем, что при окислении ультрамалых частиц оксидная пленка представляла собой рыхлую, дефектную фазу, в которую впоследствии свободно проникли азот, углекислый газ и другие газы из воздуха, а также монооксид углерода, образовавшийся при пиролизе пентакарбонила железа.

При увеличении размера частиц до 12 нм доля секстета резко увеличивается, и содержание атомов  $Fe^0$  достигает 27 %. Появление в спектре второго секстета с магнитным полем 47,0 Т подтверждает формирование в оболочке магнитной фазы нестехиометрического магнетита ( $Fe_3O_4$ ). Отсутствие синглета указывает на то, что окисленная оболочка имеет уже более упоря-

доченную по сравнению с мелкими (менее 8 нм) частицами уплотненную структуру, в которую затруднен доступ реагентов из атмосферного воздуха.

Дальнейшее увеличение размеров частиц не приводит к существенным изменениям фазового состава, однако увеличиваются доля секстета  $\alpha$ -Fe и относительное количество магнетита в оболочке. При размере частиц 20 нм немагнитные состояния железа практически полностью исчезают. Содержание атомарного Fe достигает  $\sim 67 \pm 2 \%$ . Два других секстета соответствуют ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , формирующим подрешетки магнетита, соотношение их площадей 2:1 свидетельствует о стехиометричности фазы.

Обобщение результатов исследования фазового состава наночастиц представлено на рис. 2.4 в виде зависимости процентного соотношения количества атомов железа, находящихся в

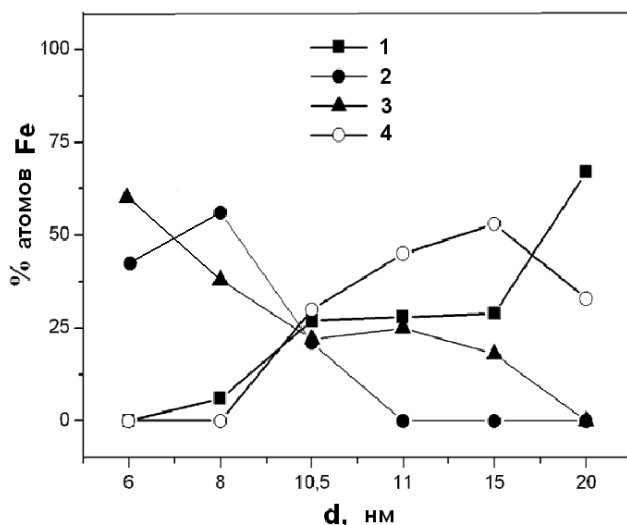


Рис. 2.4. Изменение фазового состава в зависимости от размеров наночастиц на основе железа:  
 1 — секстет  $\text{Fe}^0$ ; 2 — магнитонеупорядоченные фазы;  
 3 —  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 4 — секстет  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

различных состояниях, от среднего размера частиц. Совместный анализ полученных данных и распределение частиц по размерам позволяют утверждать, что частицы размером менее 6 нм практически полностью окислены и в пределах погрешности эксперимента не содержат металлической фазы. Оболочка из кристаллического магнетита формируется только при увеличении их размеров более чем на 10 нм.

Если в первом приближении рассматриваемые частицы считать сферическими, то на базе полученных данных можно рассчитать отношение долей масс металлического железа и оксида и оценить толщину оболочки, образовавшейся при пассивации частиц. Толщина оксидной оболочки монотонно увеличивается с уменьшением размера частиц от 1,6 до 3 нм. Уменьшение толщины оболочки может быть объяснено лучшим теплоотводом в объем металла для больших частиц.

По полученным данным был произведен расчет удельной намагниченности насыщения в зависимости от среднего размера наночастиц. Принимая во внимание, что намагниченность материала определяют на единицу массы образца, распределение частиц по размерам было уточнено с учетом массы частиц. Учитывая долю атомов, находящихся в ферромагнитном и суперпарамагнитном состоянии (для более мелких частиц), можно рассчитать весовой процент и массовую долю основных соединений железа в частицах.

Данные Мессбауэровских спектров позволили выделить две ферромагнитные составляющие:  $\alpha$ -Fe, как сердечник, и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в основном формирующий оболочку;  $\gamma$ -FeOОН является немагнитной составляющей в оболочке. Полагаем, что оставшаяся доля атомов железа участвует в формировании суперпарамагнитных частиц и аморфной фазы магнетита в оболочке. Для расчета использовались следующие значения максимальной удельной намагниченности отдельных компонентов в поле 10 кЭ: для железа  $M_s = 225 \text{ emu/g}$ , для магнетита  $M_s = 90 \text{ emu/g}$ , для суперпарамагнитной составляющей  $M_s(\text{Fe}) = 8 \text{ emu/g}$ . Для частиц, в спектре которых наблюдался синглет, были рассчитаны два зна-

чения намагниченности, которые могут рассматриваться как крайние. В одном случае считалось, что синглетную линию полностью формируют суперпарамагнитные частицы, а в другом — магнетит в аморфном состоянии. Как видно на рис. 2.5, результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, т.е. анализ магнитных свойств на базе данных Мессбауэровской спектроскопии позволяет довольно точно оценить значения удельной намагниченности для ультрамалых частиц.

Данные по магнитным свойствам наночастиц железа, легированных кобальтом, представлены в работе [50]. На рис. 2.6 и 2.7 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности насыщения частиц при увеличении

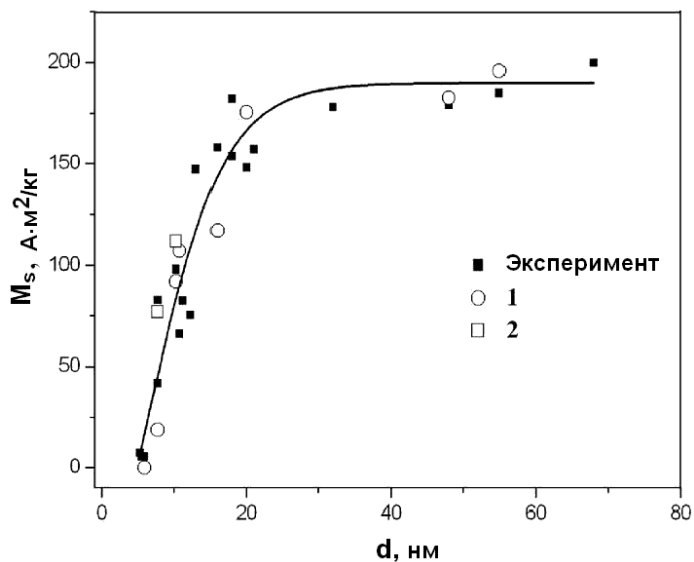


Рис. 2.5. График зависимости максимальной намагниченности наночастиц на основе Fe в оксидной оболочке ( $M_s$ ) от размера ( $d$ ), в поле 10 кА/м. На графике представлены экспериментальные точки и полученные в результате расчета (с учетом, что синглет формируют: 1 — суперпарамагнитные частицы; 2 — аморфный магнетит)

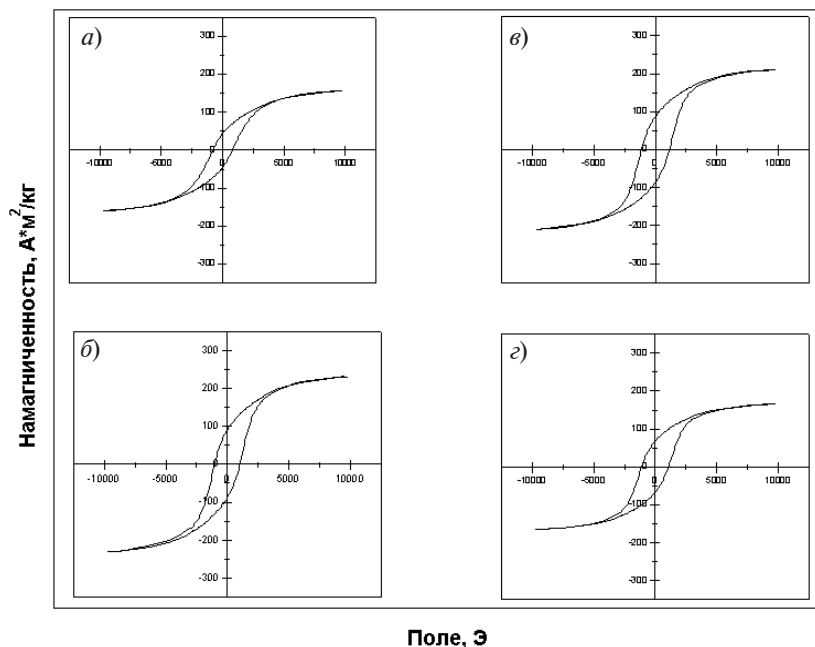


Рис. 2.6. Характерные петли магнитного гистерезиса наночастиц среднего размера 23–25 нм на основе железа (а) и сплавов железо-кобальт при содержании кобальта 31 (б), 43 (в) и 52 (г) вес. %

содержания кобальта. Кривые (1) и (2) на рис. 2.7 соответствуют средним размерам частиц в интервале 11–13 и 23–25 нм. Намагниченность частиц увеличивается при увеличении размера, что связано с уменьшением доли оксидов и вклада суперпарамагнитной составляющей. Максимум намагниченности до  $232 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  наблюдается при 43 вес. % кобальта. Отметим, что максимальное значение намагниченности насыщения превышает соответствующее значение для частиц на основе железа такого же размера более чем в 1,3 раза, а также превышает теоретическое значение для чистого железа.

Несмотря на то, что для массивных образцов легирование железа кобальтом более 30 вес. % существенно уменьшает коэр-

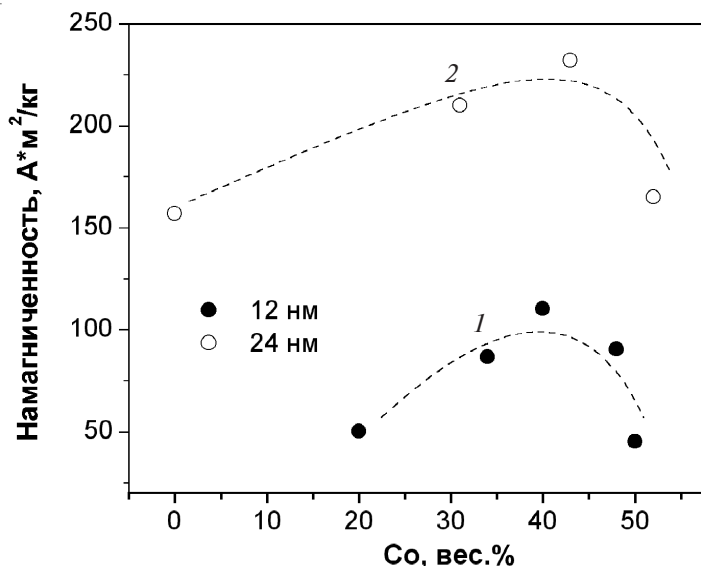


Рис. 2.7. Зависимость намагниченности насыщения наночастиц на основе железа от содержания кобальта. Частицы среднего размера 24 нм (открытые точки) и 12 нм

цитивную силу сплавов (от 2 Э для чистого железа до 0,68 Э для сплава состава 50 % Fe + 50 % Co), значение коэрцитивной силы наночастиц железо-кобальт существенно выше, чем максимальной коэрцитивной силы, наблюдаемой для частиц на основе чистого железа, и достигает 1140 Э (для сплава с 32 % кобальта). Для однодоменных частиц с одинаковой кристаллической решеткой и формой частиц это может быть связано с анизотропией, созданной деформациями кристаллической решетки сплава при легировании, а также с показанными на рис.1.17 дефектами типа двойников, наблюдаемых в частицах сплава железо-кобальт. Полностью суперпарамагнитных частиц в системе железо-кобальт получить не удалось.

Из вышеизложенного следует, что исследование характеристик петли магнитного гистерезиса наночастиц на основе железа

среднего размера 5–75 нм в оболочке из магнетита толщиной 2–3 нм показало, что намагниченность насыщения монотонно увеличивается с увеличением размера частиц и практически достигает максимальной намагниченности для чистого железа в компактном состоянии. Коэрцитивная сила имеет максимум до 1000 Э при размере частиц 20–25 нм. Это значительно превышает размер однодоменных частиц железа. Таким образом, вероятно, высококоэрцитивное состояние определяется в большей степени взаимодействием между металлическим сердечником и оксидной оболочкой. Полностью парамагнитные частицы получены при среднем размере частиц менее 7 нм. При этом максимальный размер частиц по распределению их масс не превышает 10 нм, т.е. для суперпарамагнитных частиц размер железного сердечника должен быть менее 6 нм. Полученные частицы могут быть использованы для создания постоянных магнитов, магнитных жидкостей, а также в качестве магнитных носителей информации.

Полученные результаты показали, что Мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов исследования фазового состава ультрамалых частиц на основе железа. Частицы размером более 19 нм состоят из железного сердечника в оболочке из стехиометричного магнетита. Уменьшение диаметра частиц ведет к понижению стехиометричности продуктов окисления Fe в оксидной оболочке и к увеличению ее толщины. При уменьшении размера частиц до 6 нм и менее наблюдается практически полное окисление частиц и преобладание фазы  $\gamma$ -FeOОН, однако в глубине частиц подтверждается существование доли магнетита. Полученные данные позволяют проводить расчет удельной намагниченности ультрамалых частиц и могут быть использованы при обсуждении магнитных свойств изученных наночастиц с учетом их фазового состава.

Намагниченность насыщения сплавов железо-кобальт достигает максимума при содержании кобальта около 40 вес. %, а затем резко падает. Максимальное значение коэрцитивной силы



(до 1150 Э) имеют частицы среднего размера 23–27 нм, содержащие более 30 вес. % кобальта. Полученные частицы могут быть использованы для создания постоянных магнитов и в качестве магнитных носителей информации.

## **2.2. Особенности компактирования наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии**

В настоящее время растет интерес к получению не только нанопорошковых материалов, но и компактных наноструктурированных материалов в связи с потенциальной возможностью получения уникальных свойств при использовании обычных материалов в наноструктурном состоянии. Избыточная энергия наноразмерных материалов обуславливает существенное уменьшение температур спекания и активацию процесса, что дает потенциальную возможность получения порошковых материалов с наноразмерным зерном и, следовательно, возможность существенного повышения уровня механических свойств. Разработка методов получения объемных нанокристаллических заготовок с равномерной структурой по сечению заготовки, без пор, микротрещин и других дефектов структуры — актуальная задача, решение которой позволит расширить применение наноматериалов конструкционного назначения [51].

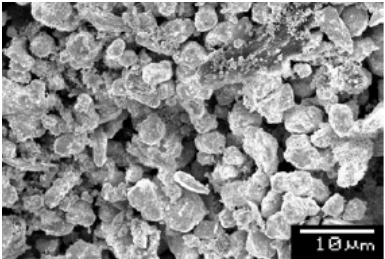
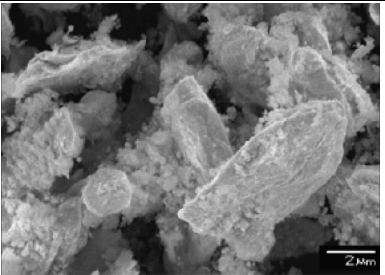
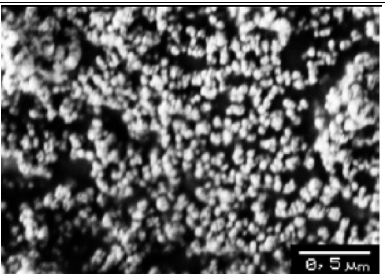
### **2.2.1. Компактирование неагломерированных нанопорошков**

Для предварительных экспериментов были выбраны нанопорошки на основе железа и вольфрама среднего размера от 25 до 250 нм и проведено сравнение основных закономерностей при компактировании этих материалов с коммерческими микронными порошками, а также с микронным порошком после вибропомола в течение 40 часов. Электронные микрофотографии используемых порошков вольфрама приведены в табл.2.1.

Следует отметить низкую насыпную плотность изученных нанопорошков, при уменьшении среднего размера частиц порошка ниже 100 нм ее значение изменяется в интервале 0,5–1 %

Таблица 2.1

**Микрофотографии исследованных порошков вольфрама**

| Порошок                                                  | Размер частиц | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Микрофотография (РЕМ)                                                              |
|----------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| W                                                        | 3–7 мкм       | 5–5,2                                 |   |
| Вольфрам после помола в вибромельнице в течение 40 часов | 0,2–10 мкм    | 3,3–3,5                               |   |
| Наноразмерный порошок W                                  | 10–20 нм      | 0,011–0,015                           |  |

от плотности компактного материала. После помола в вибромельнице частицы вольфрама имеют пластинчатую форму (толщина пластин 1–2 мкм), а также наблюдается достаточно существенная фракция мелких частиц размером 200–500 нм. Примеры основных кривых прессования для нанопорошков на основе железа и вольфрама приведены на рис. 2.8.

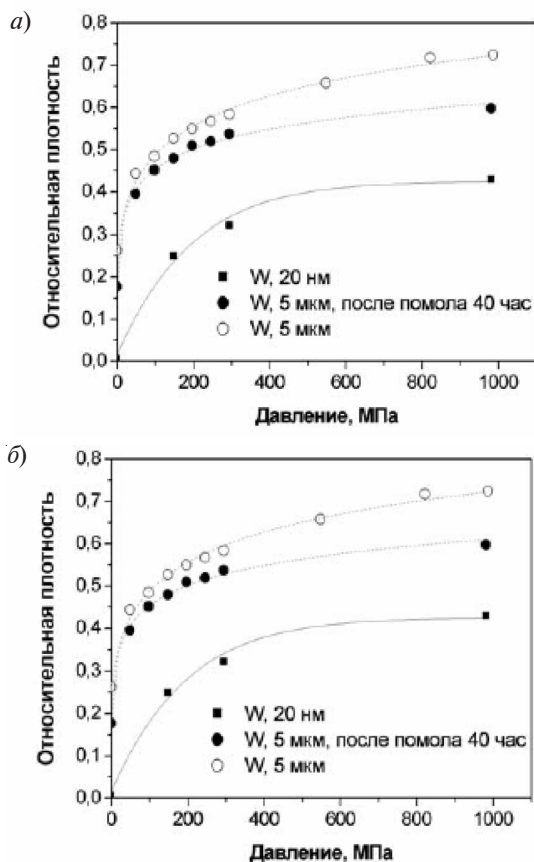


Рис. 2.8. Зависимости относительной плотности прессовок от давления для порошков вольфрама (а) и железа (б)

Отметим, что при увеличении доли мелких частиц в порошке плотность прессовки существенно снижается, а при использовании наноразмерных порошков она обычно не превышает 40–45 % от теоретической и слабо изменяется при увеличении давления прессования. Например, в работе [52] для порошков железа размером 50 и 26 нм плотность прессовки при давлении 2,5 ГПа равна 0,71 и 67 %, соответственно.

Может быть несколько возможных причин низкой плотности прессовок из нанопорошков. Во-первых, при уменьшении размера частиц существенно увеличивается предел текучести материала, т.е. наноразмерные частицы практически не деформируются при обычных давлениях прессования, что подтверждается экспериментально (рис. 2.9). Например, расчет предела текучести ( $\sigma_T$ ) по уравнению Петча–Холла ( $\sigma_T = \sigma_0 + K/\sqrt{d}$ , где  $\sigma_0$  и  $K$  — константы,  $d$  — размер частицы [52]) для железных наночастиц размером 16 и 50 нм дает значения 3274 и 2379 МПа, соответственно. Если частицы недеформируемые, то при условии случайной упаковки монодисперсных частиц известно, что их плотность не может быть более 65 %. Однако, так как порошок

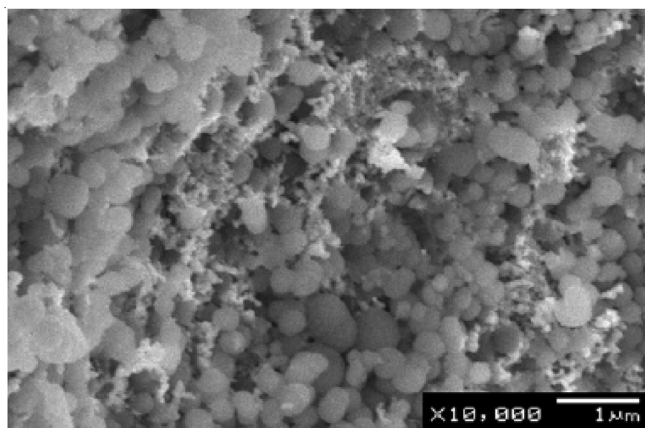


Рис. 2.9. РЭМ микрофотография излома прессовки железного порошка, полученной при давлении 600 МПа

обычно не является монодисперсным, это не может быть единственной причиной столь низких значений плотности прессовок. Другим объяснением может быть большая доля границ, состоящих из оксидов и имеющих более низкую плотность по сравнению с плотностью основного металла, а также содержащих растворенные и адсорбированные газы в поверхностном слое металла.

Эксперименты по спеканию нанопорошковых заготовок показали, что существенная усадка наблюдается при температурах на несколько сотен градусов ниже, чем для микронных порошков. Например, для порошков на основе железа, имеющих средний размер менее 50 нм, по результатам дилатометрических экспериментов процессы спекания происходят в интервале температур 350–500 °С, а для вольфрама — 900–1600 °С. Высокой плотности прессовок после обычного спекания получить не удалось. На рис. 2.10 представлены микрофотографии изломов исходной прессовки (рис. а) и этой же прессовки после спекания в атмосфере водорода при температурах 500 и 600 °С в течение 15 мин (рис. б и в). Во всех проведенных нами экспериментах по простому спеканию нанопорошковых заготовок плотность прессовок после спекания не превышает 70 %.

Это может быть связано с тем, что в структуре прессовки из-за ее низкой исходной плотности сохраняется большое количество пор. Очевидно, что, прессуя обычные порошки, имеющие размер частиц более микрона, можно получить плотность исходной заготовки 0,6 от плотности изделия, и при спекании оно (изделие) получается хорошего качества. При прессовании же нанопорошков плотность заготовки составляет всего 0,25–0,5 от окончательной, и, спекая заготовку, изделие нужной плотности (теоретически — 1) получить просто нельзя, что также отмечено в ряде работ, например, в [51], так как поры исходной заготовки будут являться стоками вакансий при спекании.

Отметим также существенный рост зерна даже при низкотемпературном спекании. При температуре спекания 500 °С раз-

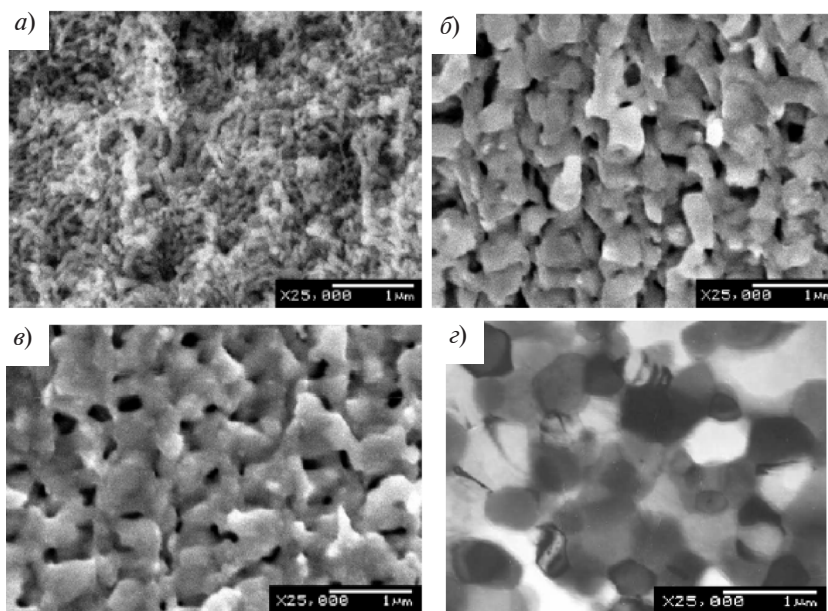


Рис. 2.10. Микрофотография изломов прессованной заготовки из нанопорошка после прессования (*а*), после спекания при температуре 400 °С (*б*) и 500 °С (*в*) в течение 15 мин и микроструктура заготовки после горячего прессования при 600 °С при давлении 25 МПа в течение 30 мин (*г*)

мер зерна увеличился более чем в 10 раз, до 300–400 нм, и, предположительно, это может происходить по механизму, описанному в разделе 1 данной книги: объединение частиц в точках контакта с образованием волокон, с последующим их распадом на более крупные частицы. После этого структура остается стабильной, по крайней мере, до 700 °С. Вероятно, можно добиться увеличения плотности спеченных заготовок путем дальнейшего увеличения температуры, однако это вызовет дальнейший рост зерна.

Возможным методом получения беспористых заготовок с относительно мелкой структурой является горячее прессование.

На рис. 2.10,*г* показана структура сплава железа, полученная путем горячего изостатического прессования при 600 °С и давлении  $P = 25$  МПа в течение 30 мин. Материал имеет плотность более 99 % и размер зерна менее 500 нм.

### 2.2.2. Компактирование сплавов $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

Медь, упрочненная оксидом алюминия, широко используется для различных применений, требующих сочетания высокой электропроводности и механических свойств при повышенных температурах [53]. Нами были изучены основные закономерности компактирования порошковых композиционных сплавов  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  при содержании окиси алюминия до 2,1 об. %. Для получения сплавов использовались композиционные порошки, полученные методом термического разложения солей. Порошок имеет средний размер в интервале от 10 до 60 мкм и дендритную форму (рис. 2.11). Особенностью данного материала является наличие в структуре порошка равномерно распределенной дисперсной окиси алюминия в виде круглых частиц среднего размера до 30 нм.

В целом при увеличении содержания окиси алюминия наблюдалось некоторое уменьшение размера агломератов, ведущее к увеличению насыпной плотности порошка. Например, насып-

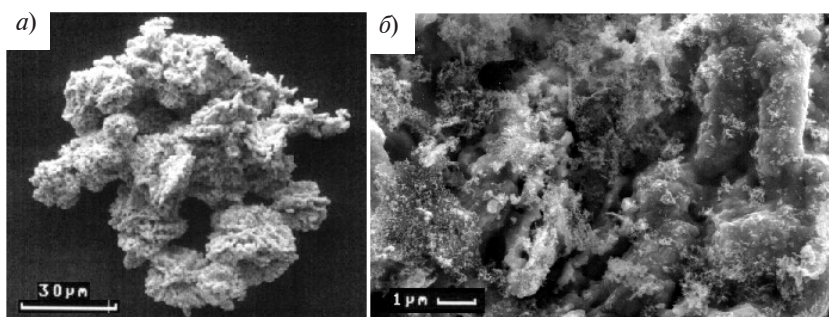


Рис. 2.11. Форма и поверхность частиц порошка  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  после низкотемпературного восстановления

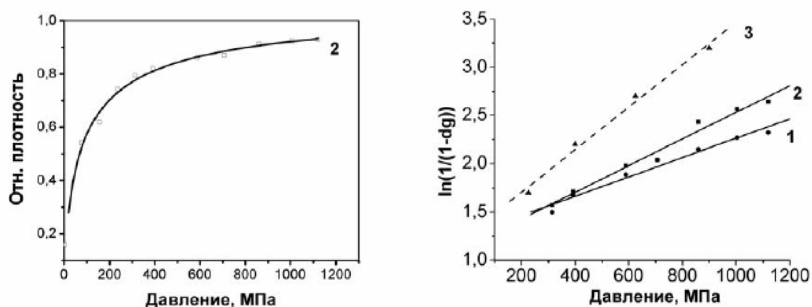


Рис. 2.12. Относительная плотность прессовок  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от давления прессования: 1 — 1,12 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — 0,56 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 — 0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ная плотность порошка с содержанием 0,56 и 1,12 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляла 1,4 и 1,8 г/см<sup>3</sup>, соответственно. На рис. 2.12 показаны зависимости плотности порошковых заготовок от давления прессования для сплава, содержащего 0,56 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и результат описания этой зависимости по уравнению

$$\ln\left(\frac{1}{1-d_g}\right) = K P + A, \quad (2.1)$$

где  $d_g$  — относительная плотность прессовки;  $P$  — давление прессования;  $K$  и  $A$  — константы. Значения констант уравнения приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Параметры уравнения (2.1) и предел текучести образцов  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

| $W_p$ , % Al | $A$             | $K$ , МПа <sup>-1</sup>   | Предел текучести $\sigma_Y = 1/(3K)$ , МПа |
|--------------|-----------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| 0,56         | $1,16 \pm 0,07$ | $(1,37 \pm 0,09) 10^{-3}$ | 240                                        |
| 1,12         | $1,27 \pm 0,06$ | $(9,95 \pm 0,08) 10^{-3}$ | 335                                        |
| Cu           | $1,27 \pm 0,09$ | $(2,2 \pm 0,2) 10^{-3}$   | 151                                        |



Уравнение дает возможность установить стадии процесса компактирования [52]. На первой стадии уплотнение происходит за счет скольжения и перестройки частиц порошка, а затем за счет упругой деформации частиц в точках контакта. Описание второй стадии по уравнению (2.1) дает возможность оценить предел текучести материала порошка. При содержании окиси алюминия 1,12 % предел текучести композиционного материала повышается более чем в 2 раза. При дальнейшем увеличении давления происходят дефрагментация частиц порошка и связанное с наклепом частиц замедление темпа уплотнения материала.

В целом результаты показали, что для данного порошка при давлении выше 300 МПа вторая стадия процесса уплотнения становится преобладающей. Повышение давления до 400 МПа ведет к существенному уплотнению материала вплоть до 80 % от теоретической плотности ( $d_{th}$ ), а затем процесс замедляется. Но материал продолжает медленно уплотняться, т.е., несмотря на присутствие нанодисперсной окиси алюминия, композиционный порошок может достигать высокой плотности при прессовании.

Эксперименты по изотермическому спеканию порошка при температуре 850 °С показали, что плотность материала после спекания ( $d_s$ ) существенно зависит от исходной пористости, т.е. от давления прессования (рис. 2.13). Плотность спеченного материала увеличивается при увеличении давления прессования выше 400 МПа, при больших давлениях прессования плотность спеченных заготовок практически не зависит от давления. При увеличении давления до 1000 МПа плотность на начальных стадиях процесса спекания даже уменьшается, что в сплавах на основе меди при высокой плотности прессовки может быть связано с выходом газов из закрытых пор.

На рис. 2.14 представлены зависимости фактора уплотнения  $DF = (d_s - d_g)/(1 - d_{th})$  от времени спекания для сплава с 0,56 %  $Al_2O_3$ . Аналогичная кривая для сплава с 1,12 % окиси алюминия лежит существенно ниже, т.е. уплотнение при спекании происходит медленнее. Для обоих сплавов уплотнение практически прекращается после 2 часов спекания.

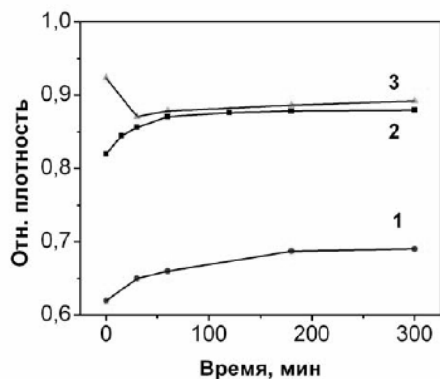


Рис. 2.13. Изменения относительной плотности образцов Cu-0,56 % Al в зависимости от времени спекания после прессования при 156 МПа (1); 380 МПа (2); 1005 МПа (3)

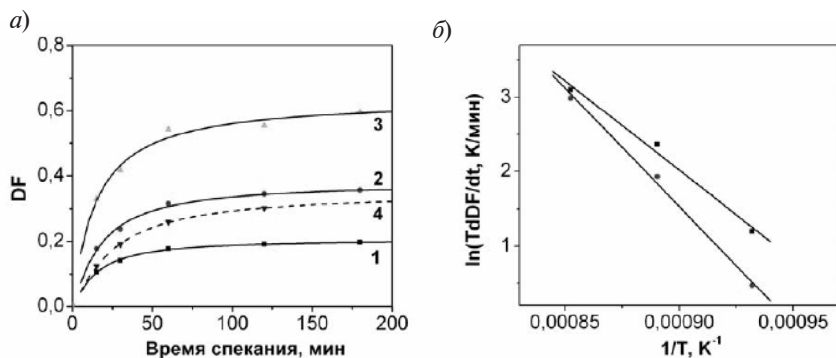


Рис. 2.14. Фактор уплотнения (DF) образцов Cu-0,56 %Al в зависимости от времени спекания после прессования при 156 МПа (1); 380 МПа (2); 1005 МПа (3). Для сравнения приведена кривая уплотнения для образца с 1,12 % окиси алюминия при температуре спекания 900 °С (4), спрессованного при 380 МПа

Результаты экспериментов позволяют оценить энергию активации процесса спекания для полученных порошков. Кажущаяся энергия активации при постоянном факторе уплотнения может быть определена из зависимости  $\ln(TdDF/dt)$ , где  $T$  и  $t$  — температура и время спекания, соответственно, от обратной температуры. На рис. 2.14,б показан пример таких зависимостей для сплава, содержащего 0,56 % Al. При  $DF=0,1$  кажущаяся энергия активации равна  $200 \pm 20$  кДж/моль и увеличивается до 250 кДж/моль при увеличении  $DF$  до 0,15. Для сплава с 1,12 %  $Al_2O_3$  энергия активации  $320 \pm 80$  кДж/моль при  $DF=0,1$ . Эти значения близки значению энергии активации самодиффузии в меди ( $197-207$  кДж/моль [54]).

Отметим, что несколько заниженные значения энергии активации при спекании могут быть объяснены оксидной пленкой, содержащейся на поверхности медных образцов, так как после спекания в атмосфере водорода содержание кислорода в образцах понижалось с 1,5–2 до 0,03–0,08 мас. %.

Таким образом путем простого спекания не удалось получить образцов с высокой плотностью, превышающей 0,9 от теоретической. Компактные образцы были получены путем горячей экструзии при обжатиях 92 %. В результате экструзии были получены образцы в виде стержней диаметром 5 мм с пористостью менее 1,5 % и средним содержанием — 0,03–0,08 вес. %. После полного компактирования размер частиц окиси алюминия, измененный методом малоуглового рентгеновского рассеяния, составлял 25–30 нм.

Электрическое сопротивление для компактных образцов с 0,56 и 1,12 % окиси алюминия составляло  $0,0183 \pm 0,0005$  и  $0,0184 \pm 0,0003$  мкОм·м, а предел прочности — 251 и 376 МПа при относительном удлинении 30 и 27 %, соответственно. Отметим, что предел текучести, измеренный на компактных образцах, имел несколько заниженные значения (204 и 318 МПа), чем определенный по уравнению (2.1) (см. табл. 2.2), вероятно, в связи с некоторым упрочнением частиц порошка вследствие наклепа при компактировании.

При содержании оксида алюминия до 0,2–2,1 вес. % компактные образцы имеют электрическую проводимость не менее 85 % стандарта для чистой меди (95 % для сплава с 1,1 % оксида) и повышенные механические характеристики: твердость до 67 HRB и прочность до 400 МПа. Отметим, что эти образцы не уступают по механическим свойствам промышленным аналогам [55], имея более высокий уровень электропроводности.

### **2.2.3. Особенности процесса спекания и механические свойства сплавов WC-Co**

На рис. 2.15 приведено сравнение зависимостей плотности от времени спекания при температуре 1400 °С для сплава WC-10 % Co, полученного из наноразмерного порошка (200–300 нм), методом термического разложения солей с последующим размолом, и коммерческого микронного порошка среднего размера 1,5 мкм. Для приготовления образцов исходный порошок смешивался с 1 % парафина и компактировался путем одноосного прессования с усилием 300 МПа. Для избежания аномального

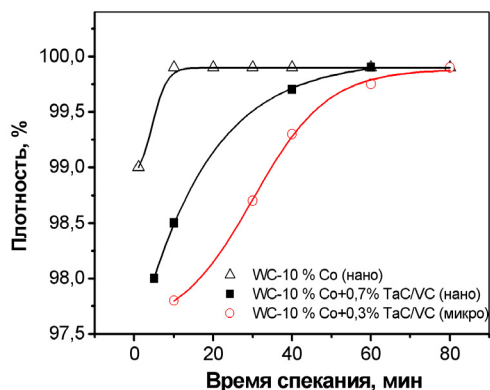


Рис. 2.15. Уплотнение порошкового сплава WC-10 % Co после спекания при 1400 °С

роста зерна при спекании, характерного для твердых сплавов [56], было изучено влияние добавок ингибитора роста зерна, в качестве которого была использована эквимольная смесь кубических карбидов TaC/VC, которые вводились непосредственно на стадии приготовления водного раствора в виде хлоридов, что обеспечивало изначально однородное распределение ингибитора [57].

Изменение плотности материала от времени спекания показывает зависимость, характерную для нанопорошковых материалов вообще — существенное уменьшение времени полного уплотнения материала при уменьшении размера зерна.

Структура сплавов после спекания в зависимости от количества добавок ингибитора представлена на рис. 2.16. Спекание

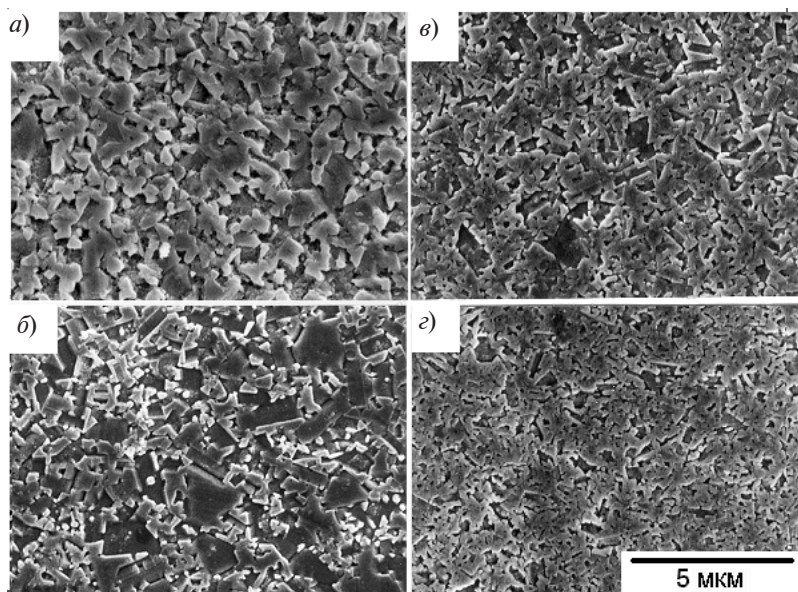


Рис. 2.16. Микроструктура твердого сплава WC-10 % Co после спекания. Размер частиц исходного порошка — 200–300 нм (a) и (б) — без добавок ингибитора и с добавками 0,3 и 0,7 % VC/TaC (в) и (г), соответственно

проводилось при температуре (а)  $T_c = 1350^\circ\text{C}$  в течение  $t_c = 5$  мин; (б)  $T_c = 1350^\circ\text{C}$ ,  $t_c = 40$  мин; (в, г)  $T_c = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t_c = 40$  мин. За счет высокой поверхностной энергии исходных наночастиц твердый сплав, приготовленный из нанокристаллического порошка, склонен к существенному росту зерна даже при относительно невысокой температуре жидкофазного спекания. Однако добавки даже небольшого количества ингибиторов существенно замедляют рост зерен карбида вольфрама, а увеличение количества добавок TaC/VC до 0,7 % ведет к получению высокодисперсной структуры с размером зерна после спекания 500–700 нм, дальнейшее увеличение содержания ингибиторов позволяет получить твердый сплав с размером зерна менее 500 нм.

Влияние добавок ингибитора на механические свойства твердого сплава, полученного в настоящей работе, приведены на рис. 2.17. Для сравнения на этом рисунке также показаны аналогичные зависимости для коммерческого субмикронного порошка W-10 %Co, имеющего средний размер зерна после спекания порядка 3 мкм. Зависимости показывают, что для нанометрических порошков добавки ингибитора оказывают более сильное влияние на механические свойства твердого сплава, чем для коммерческих микрокристаллических материалов.

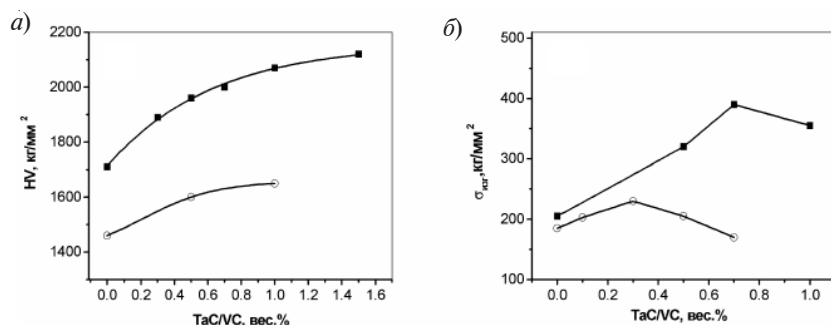


Рис. 2.17. Влияние добавок ингибитора на твердость (а) и прочность (б) твердого сплава WC-10 % Co. Открытые точки показывают значения свойств коммерческого субмикронного сплава

Очевидно, что для изученного твердого сплава отсутствует прямая корреляция между твердостью и прочностью. При увеличении количества ингибитора до 1,5 % твердость сплава растет непрерывно, в то время как зависимость  $\sigma_{\text{изг}}$  от состава имеет максимум. Такое поведение механических свойств связано с тем, что твердость увеличивается благодаря измельчению зерна и уменьшению относительного количества кобальта в структуре, а прочность твердых сплавов определяется не только размером зерна и количеством карбидной фазы, но и пластичностью материала металлической составляющей (связки) и прочностью связи на границе связка — карбид [58].

Максимальная прочность твердого сплава ( $400 \pm 20$  кг/мм<sup>2</sup>) достигнута при содержании ингибитора 0,7 %. Это почти в 1,5 больше, чем значение  $\sigma_{\text{изг}}$  для субмикронного сплава, для которого небольшое повышение прочности наблюдается при существенно меньшем содержании TaC/VC. Большее количество ингибитора, необходимое для получения максимальных свойств в нанопорошковых материалах, вероятно, связано с большей площадью поверхности исходных частиц.

Результаты экспериментов по изучению твердости сплавов WC-10 %Co-X в зависимости от размера зерна карбида вольфрама ( $d$ , нм) описываются уравнением типа Петча—Холла:  $HV = 1000 + 19500d^{-1/2}$ , где HV — макротвердость в кг/мм<sup>2</sup> (рис. 2.18). Несмотря на существенный разброс экспериментальных результатов, значение коэффициента корреляции с прямой (более 0,95) свидетельствует о том, что основной причиной увеличения твердости является уменьшение размера зерен карбида вольфрама.

Таким образом, изучение влияния добавок ингибитора роста зерна на структуру и механические свойства твердого сплава показало, что твердый сплав, полученный из нанометрических порошков, имеет существенно лучшее сочетание механических свойств, чем промышленные твердые сплавы, полученные из порошков с размером частиц менее 1 мкм.

Рост зерна карбида вольфрама в ходе жидкофазного спекания может быть существенно замедлен путем добавок TaC/VC в каче-

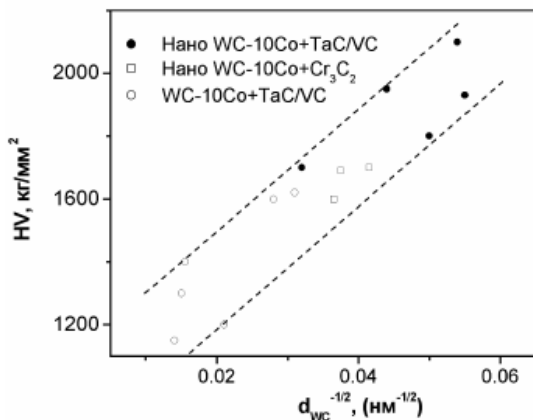


Рис. 2.18. Твердость по Виккерсу сплавов WC-10 %Co-X (HV) в зависимости от размера зерна карбида вольфрама ( $d$ ).  
X — TaC/VC или Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

стве ингибитора роста зерна. При уменьшении размера частиц исходного порошка увеличивается количество TaC/VC, необходимое для получения максимальных свойств твердого сплава.

Для изученных сплавов отсутствует прямая корреляция между твердостью и прочностью. Основным фактором, влияющим на твердость, является размер зерна карбида вольфрама, твердость и размер зерна связаны соотношением типа Петча—Холла, в то время как аналогичная зависимость прочности имеет максимум.



### **3. НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

#### **3.1. Структура и механические свойства**

Получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависят от применяемого метода интенсивной пластической деформации (ИПД), режимов обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала. Физические основы использования теории больших пластических деформаций для объяснения структурной эволюции при формировании субмикроструктурных и наноструктур были описаны в работах В.В. Рыбина, Р.З. Валиева, С.В. Добаткина и других [59–63]. Далее приведены примеры типичных субмикроструктурных и наноструктур, полученных методами ИПД, и обсуждены способы получения минимального размера зерен в различных материалах и данные об эволюции структурообразования в процессе реализации интенсивных деформаций.

К настоящему времени наноструктуры с использованием различных методов ИПД получены в чистых металлах, многих сплавах и сталях, включая интерметаллиды, а также в некоторых полупроводниках и композитах.

##### ***3.1.1. Чистые металлы***

В чистых металлах ИПД кручением обычно приводит к формированию равноосной структуры, средний размер зерен в ко-

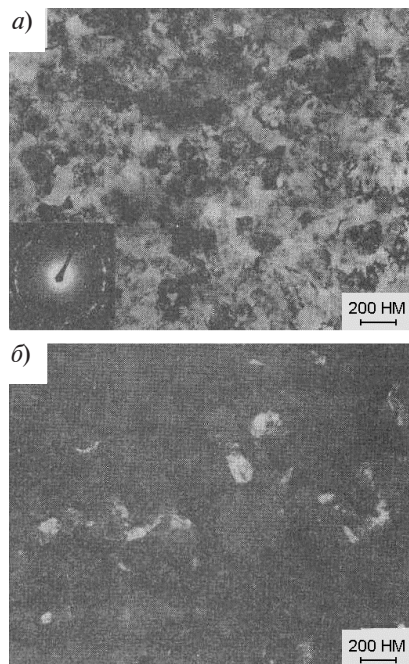


Рис. 3.1. Структуры в Си, подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в электронном микроскопе: *a* — светлопольное изображение совместно с дифракционной картиной; *б* — темнопольное изображение [59]

торой составляет около 100 нм, а РКУ-прессование обеспечивает размер зерен, равный 200–300 нм. На рис. 3.1 показаны типичные микроструктуры Си, подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в просвечивающем электронном микроскопе в светлопольном и темнопольном изображениях, вместе с соответствующей дифракционной картиной [63].

Видно, что интенсивная деформация приводит к формированию в Си однородной ультрамелкозернистой структуры уже

при комнатной температуре. Многочисленные рефлексy на электронограмме, расположенные вдоль окружностей, указывают на большеугловые разориентировки соседних зерен.

Присутствие преимущественно большеугловых границ в структуре металлов после интенсивной деформации было подтверждено также прямыми измерениями разориентировок индивидуальных границ зерен, и это является важной особенностью материалов, подвергнутых ИПД [64–66].

На изображениях структуры Си многие границы зерен видны отчетливо, но они, как правило, не являются прямыми, а искривлены и неровны. Вместе с тем, много также границ, изображения которых плохо определены, а дифракционный контраст в зернах неоднороден и часто изменяется сложным путем, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы зерен.

В армко-Fe и Ti был получен еще более мелкий размер зерен (около 80 нм), при этом увеличился и уровень искажений многих зерен. В этом случае контуры границ становятся настолько размытыми, что размер зерен можно измерить только по темнопольным изображениям.

РКУ-прессование также может приводить к формированию в Си, Ni и Al равноосной ультрамелкозернистой структуры [59]. В Си средний размер зерен оказался 210 нм, при этом установлено, что однородность формирующейся структуры, удлинение зерен, доля большеугловых границ зерен определяются не только степенью деформации, но и в значительной степени геометрией оснастки и режимами прессования. Необходимо также учитывать возможный саморазогрев образцов при РКУ-прессовании, что также оказывает существенное влияние на формирование микроструктуры.

### ***3.1.2. Стали и сплавы***

В сплавах, подвергнутых интенсивным деформациям, конечная структура определяется не только условиями обработки, но

и исходной микроструктурой, а также фазовым составом. В однофазных твердых растворах формирование наноструктуры происходит аналогично чистым металлам, но получаемый размер зерен может быть значительно меньше. В многофазных сплавах существенную роль при измельчении структуры играют природа и морфология вторых фаз. При наличии в исходной структуре сплава частиц вторых фаз, более прочных, чем матрица, при интенсивных деформациях может происходить их дробление, а также растворение вследствие механического легирования, приводящего к образованию пересыщенного твердого раствора.

Интересным примером формирования таких метастабильных состояний является ИПД высокоуглеродистой стали У12 [67]. Исследованная сталь У12 находилась в нормализованном состоянии (рис. 3.2,*а*), имела перлитную структуру, а также содержала избыточный цементит. После ИПД кручением (давление  $P = 6$  ГПа, истинная деформация  $e = 7$ ) произошло формирование чрезвычайно дисперсной структуры с размером зерен только 20 нм (рис. 3.2,*б*) при полном растворении цементита. Полученная наноструктура представляла собой весьма пересыщенный твердый раствор С в  $\alpha$ -Fe.

Метастабильные наноструктурные состояния, связанные с образованием пересыщенных растворов после ИПД, весьма интересны тем, что после нагрева происходит их распад, приводящий к новым необычным свойствам материалов.

В металлокерамических композитах применение метода ИПД также приводит к формированию наноструктур. В частности, одним из способов получения композитов является консолидация металлических и керамических порошков по схеме деформации кручением. Так, в работе [67] подробно исследованы типы наноструктур, полученных консолидацией ИПД микронных порошков Cu и Al и нанопорошков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом были получены объемные образцы нанокompозитов, имеющие средний размер зерен 60 нм в Cu-образцах и 200 нм в Al-образцах и плотность выше 98 %.

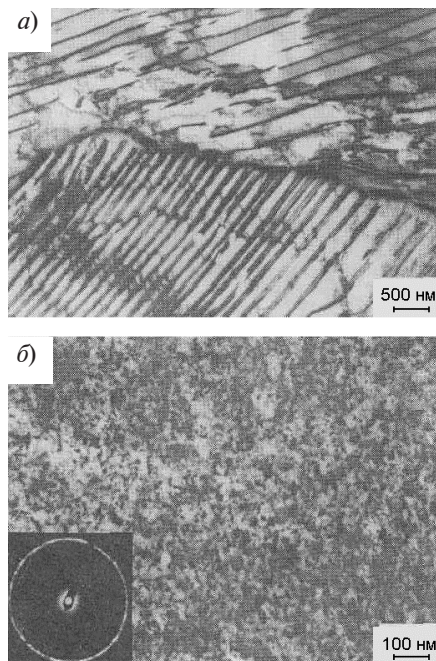


Рис. 3.2. Структура стали Y12 в  
исходно-нормализованном состоянии  
(а) и после ИПД кручением при  
комнатной температуре  
(б —  $P = 6$  ГПа,  $e = 7$ ) [67]

Методы ИПД использовали также для формирования УМЗ структур в монолитных образцах металлокерамических композитов, в которых керамические частицы были равномерно распределены в металлической матрице [68]. В композитах Al6061 + 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al2009 + 15 % SiC интенсивная деформация кручением привела к формированию однородной структуры со средним размером зерен матрицы около 70 нм (рис. 3.3).

Однако керамические частицы не изменили при деформации свою исходную форму и размеры и имели в композите

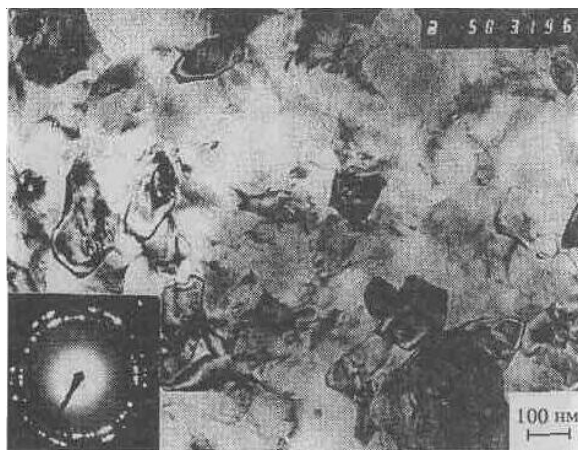


Рис.3.3. Микроструктура композита Al6061+  
+10 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после деформации кручением [68]

Al6061+10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> глобулярную форму и размер от 0,2 до 5 мкм, а в композите Al2009+15 % SiC пластинчатую форму и размер более 10 мкм в длину и до 0,5 мкм в поперечном сечении.

В нашей работе [69] было установлено, что в результате многопроходной пакетной прокатки при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в ультранизкоуглеродистой стали 001ЮТ, использующейся в автомобилестроении, формируется частично субмикrokристаллическая, частично субзеренная структура с размером структурных элементов 0,5–1 мкм. При теплой многопроходной пакетной прокатке в листовом прокате ультранизкоуглеродистой стали 001ЮТ (типа IF) формируется субмикrokристаллическая и субзеренная структура с размером структурных элементов 0,5–1 мкм.

Полученный прокат имеет очень высокие прочностные характеристики, однако удлинение полученных пакетов уменьшилось с 20 до 4–6 %. С увеличением степени деформации при 600 °C предел текучести возрастает и при  $\varepsilon = 1,4$  становится примерно в ~3,6 раза выше, чем в исходном отожженном состоянии. При этом временное сопротивление разрыву возрастает примерно

в 1,7 раза в результате прокатки трехслойного пакета и примерно в 2 раза в шестислойном пакете по сравнению с исходным недеформированным состоянием. Коэффициент нормальной пластической анизотропии снижается при этом незначительно (на ~19 % при 1-проходной деформации и на ~26 % — при 2-проходной деформации).

Как следует из результатов работы [70], размер зерна в результате МПП низкоуглеродистой стали 09Г2С по схеме АПС уменьшился после прокатки 2- и 4-слойного пакетов с 6 до ~5–5,5 мкм, а после 5-го ( $\epsilon = 3,5$ ) — до 2–2,5 мкм. При этом микротвердость наиболее резко — с HV120 до 230–240 возросла после первого прохода и слабо возрастала вплоть до 4-го прохода, затем резко упала после 5-го прохода (до HV160–165), что можно связать с изменением соотношения процессов дислокационного упрочнения и разупрочнения в процессе структурной эволюции при накоплении деформации в условиях данного эксперимента.

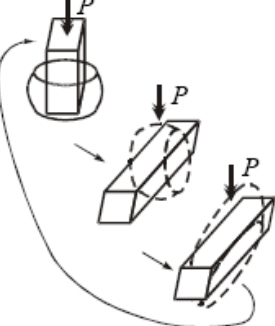
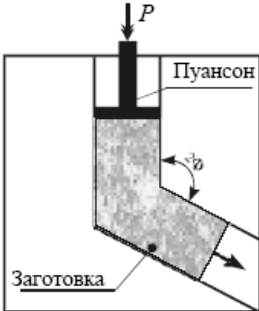
### **3.2. Основные методы интенсивной пластической деформации**

Появились новые процессы обработки давлением, основной целью которых является накопление деформации в заготовках, а не изменение их формы. Эти процессы получили название интенсивная пластическая деформация (ИПД). Поскольку форма заготовки после ИПД практически совпадает с исходной, то имеется возможность многократной обработки заготовок для накопления в них достаточной деформации. Эти процессы могут быть использованы в тех случаях, когда необходимо осуществить большую пластическую деформацию объемных заготовок без существенного изменения формы: при исследовании явлений, происходящих в материалах при больших деформациях; для получения субмелкокристаллического (СМК) и нанокристаллического (НК) материалов; для проработки материалов с литой структурой, для уплотнения порошковых и пористых тел.

Для получения объемных СМК- и НК-материалов сейчас используют целый ряд процессов накопления деформации (табл. 3.1).

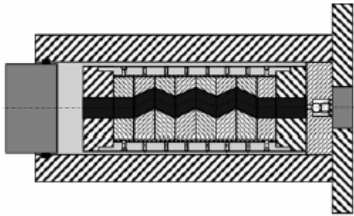
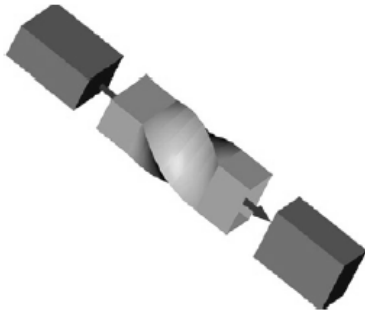
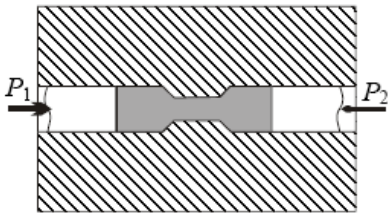
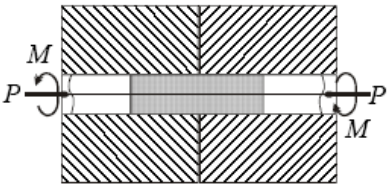
Таблица 3.1

**Процессы накопления деформации, используемые  
для обработки объемных заготовок**

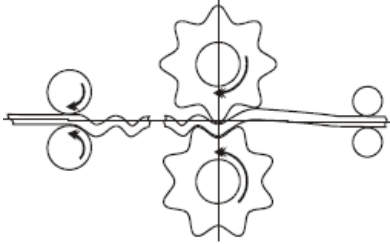
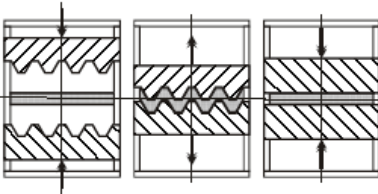
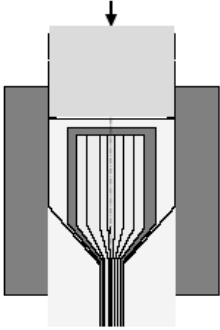
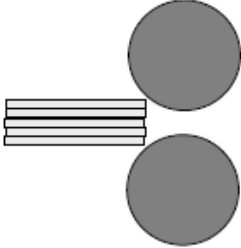
| Схема                                                                                                               | Название (аббревиатура)                                                     |                                                    | Источ-<br>ник |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------|
|                                                                                                                     | русское                                                                     | английское                                         |               |
|  <p>Заготовка</p>                  | Кручение<br>под высоким<br>давлением<br>(КВД)                               | High Pressure<br>Torsion<br>(HPT)                  | [72]          |
|                                   | Всесторон-<br>няя ковка<br>(ВК)                                             | 3D forging                                         | [73]          |
|  <p>Пуансон</p> <p>Заготовка</p> | Равнока-<br>нальное уг-<br>ловое прес-<br>сование<br>(РКУ-прессо-<br>вание) | Equal<br>Channel<br>Angular<br>Extrusion<br>(ECAE) | [71,<br>74]   |



Продолжение табл. 3.1

| Схема                                                                               | Название (аббревиатура)                                             |                                                                      | Источник    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------|
|                                                                                     | русское                                                             | английское                                                           |             |
|    | Равнока-<br>нальная<br>многоуголь-<br>ная экстру-<br>зия<br>(РКМУЭ) | Equal<br>Channel<br>Multiangular<br>Extrusion<br>(ECMAE)             | [75]        |
|    | Винтовая<br>экструзия<br>(ВЭ)                                       | Twist<br>Extrusion<br>(TE)                                           | [76,<br>77] |
|   | Песочные<br>часы (ПЧ)                                               | Sandglass<br>(SG)                                                    | [78]        |
|  | Кручение в<br>составном<br>контейнере<br>под давлени-<br>ем (КСКД)  | Torsion in a<br>compound<br>container<br>under<br>pressure<br>(TCCP) | [78]        |

Окончание табл. 3.1

| Схема                                                                               | Название (аббревиатура)                    |                                                | Источ-<br>ник |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------|
|                                                                                     | русское                                    | английское                                     |               |
|    | Повторяющееся рифление – выпрямление (ПРВ) | Repetitive corrugation and straightening (RCS) | [79]          |
|    | Принудительное рифление прессованием (ПРП) | Constrained Groove Pressing (CGP)              | [80]          |
|   | Пакетная гидроэкструзия (ПГ)               | Bale Hydro extrusion (BH)                      | [81,82]       |
|  | Пакетная прокатка (ПП)                     | Accumulative Roll Bonding (ARB)                | 83            |

Все представленные в таблице процессы реализуют схему простого сдвига. В.М.Сегалом [71] с позиций задач структурообразования были изложены результаты теоретического и экспериментального исследования технологических схем обработки металлов простым сдвигом и процессов пластического формоизменения с наложением дополнительной сдвиговой деформации.

Сдвиг является основным механизмом пластической деформации. Поэтому однородность напряженного и деформированного состояния можно обеспечить, если направления и интенсивность сдвига совпадают по всему деформированному объему.

При плоской деформации напряженное состояние изображается в виде поля линий скольжения, образованного траекториями главных касательных напряжений в плоскости течения деформируемого объема [84, 85]. При этом однородному напряженному состоянию соответствует поле линий скольжения, образованное двумя ортогональными семействами  $\alpha$ -,  $\beta$ -параллельных прямых, которое обеспечивается воздействием равномерного гидростатического давления  $p$  и уравновешенной системы максимальных касательных напряжений  $\tau_{\max} = k$  ( $k$  — пластическая постоянная материала) на границах прямоугольных областей конечных размеров (рис. 3.4,а). Соответствующее кинематическое состояние может привести к схемам чистого (рис. 3.4,б) или простого (рис. 3.4,в) сдвига. В случае чистого сдвига деформация сопровождается непрерывным поворотом фиксированных материальных направлений  $\alpha'$ ,  $\beta'$  (например, кристаллографических) относительно направлений макроскопических  $\alpha$ -,  $\beta$ -линий скольжения.

При простом сдвиге одно из кристаллографических направлений  $\alpha'$  остается параллельным направлению макроскопических  $\alpha$ -линий скольжения. Анализ механики простого сдвига выявил ряд его характерных особенностей.

Схема простого сдвига обеспечивает возможность многократного циклического деформирования путем изменения на-

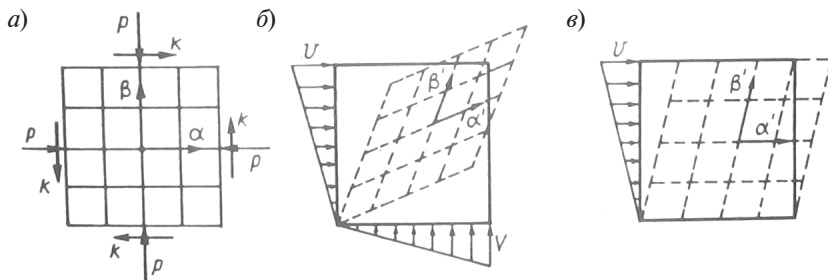


Рис. 3.4. Схема однородного напряженного состояния (а) и соответствующие ему кинематические состояния чистого (б) и простого (в) сдвига

правления действия касательных напряжений на границах деформируемого объема после очередного цикла обработки. Это позволяет достигать сколь угодно больших значений интенсивности накопленных деформаций, причем на каждом цикле деформирования можно обеспечить заданную величину сдвига.

Важная особенность простого сдвига — неизменность в процессе деформирования сечения, перпендикулярного плоскости течения. Это позволяет пластически деформировать изделия больших поперечных сечений.

Еще одна особенность простого сдвига — направленность пространственного развития деформации, определяемая одной системой линий скольжения. В результате существует возможность управления процессами структурообразования и получения материалов с требуемой анизотропией свойств.

Таким образом, простой сдвиг можно считать оптимальной схемой пластического структурообразования [71].

Для осуществления больших пластических деформаций можно использовать и традиционные процессы обработки давлением: прокатку, волочение, прессование и др. В табл.3.2 представлены сравнительные характеристики деформационных методов интенсивной холодной деформации [86].

Рассмотрим основные требования к методам интенсивной пластической деформации, которые следует учитывать при созда-

Таблица 3.2

**Виды интенсивной холодной деформации  
и формируемой при их применении микроструктуры**

| Факторы                                                 | Виды (методы)                                      |                   | Результат воздействия на структуру* |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Степень интенсивной деформации                          | Прокатка, $e \sim 6-8$                             |                   | МФ                                  |
|                                                         | Волочение, $e \sim 6-8$                            |                   | МФ                                  |
|                                                         | Гидроэкструзия $e \geq 2$                          |                   | МФ                                  |
|                                                         | КВД, $\geq 3$ оборотов                             |                   | СМК, НК                             |
|                                                         | РКУ-прессование, $\geq 4$ проходов                 |                   | СМК, НК                             |
|                                                         | Шаровой размол                                     |                   | СМК, НК                             |
| Скорость деформации, $\dot{\epsilon}$ , $\text{с}^{-1}$ | $\dot{\epsilon} \quad 10^{-2}-10^2 \text{ с}^{-1}$ | КВД               | СМК, НК                             |
|                                                         |                                                    | Прокатка          | МФ                                  |
|                                                         | $\dot{\epsilon} \quad 10^{-4} \text{ с}^{-1}$      | РКУ-прессование   | СМК, НК                             |
|                                                         |                                                    | Магнитоимпульсная | МФ                                  |
| Гидростатическое давление                               | (1,5–2)ГПа (РКУ-прессование)                       |                   | СМК, НК                             |
|                                                         | (2–6)ГПа (гидроэкструзия)                          |                   | МФ                                  |
|                                                         | (3–7)ГПа (КВД)                                     |                   | СМК, НК                             |

\* МФ, СМК, НК — образование малоугловых фрагментов, суб-микрокристаллических или нанокристаллических зерен.

нии наноструктур в объемных образцах и заготовках [59]. Во-первых, для получения ультрамелкозернистых структур необходимо обеспечить формирование большеугловых границ зерен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. Во-вторых, надо обеспечить однородность наноструктурного состояния по всему объему образца для обеспечения стабильности свойств полученных заготовок (деталей). Эти требования не могут быть реализованы путем использования традиционных методов обработки металлов давлением, таких как обычная прокатка, вытяжка или экструзия.

Для формирования наноструктур в объемных образцах чаще всего используют специальные схемы деформирования, позволяющие достичь больших деформаций материалов при относительно низких температурах, а также определяют оптимальные режимы обработки. К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД — кручения под высоким давлением и РКУ-прессования.

В последние годы появились сведения об использовании нетрадиционных методов прокатки для получения подобных структур в некоторых сталях и сплавах [87].

### **3.2.1. Деформация кручением под высоким давлением**

Принципиально важным моментом явились доказательства формирования наноструктур с неравновесными большеугловыми границами зерен при использовании интенсивной деформации кручением [60, 65], что позволило рассматривать этот метод как новый способ получения наноструктурных материалов.

Рассмотрим механические аспекты интенсивной деформации кручением. При деформации кручением под высоким давлением (рис. 3.5) полученные образцы имеют форму дисков.

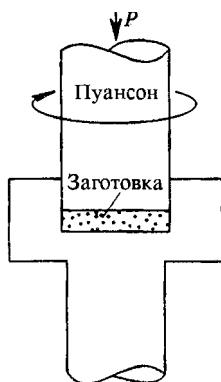


Рис. 3.5.  
Деформация  
кручением под  
высоким  
давлением [65]

При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образца такова, что основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия внешних слоев образца. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается.

Для расчета степени деформации при реализации схемы кручения под высоким давлением применяются различные соотноше-

ния. Так, в работе [59] для расчета истинной логарифмической степени деформации использовали формулу

$$\varepsilon = (\vartheta r / l), \quad (3.1)$$

где  $\vartheta$  — угол вращения в радианах;  $r$  — радиус;  $l$  — толщина диска, соответственно.

Данная формула аналогична соотношению, используемому при расчетах истинной степени деформации образцов, подвергнутых растяжению. Однако если в случае растяжения эта формула имеет физическое обоснование, то оно отсутствует в случае кручения. В частности, согласно этому соотношению, при кручении под давлением логарифмическая степень деформации по периметру типичных образцов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм составляет 6, а по периметру образцов диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм — 7. В то же время в центре этих образцов она равна нулю. Между тем, как показывают результаты многочисленных исследований, в ходе реализации данной схемы ИПД в центральной части образцов после нескольких оборотов структура также измельчается и является обычно однородной по радиусу образцов. Это подтверждается и результатами обнаружения близких значений микротвердости в различных точках как в центре, так и на периферии деформированных образцов.

Большие степени деформации образцов при кручении под высоким давлением достигаются путем сдвиговой деформации в результате изменения угла поворота нижнего бойка. В связи с этим при расчете степени деформации в данном методе часто также используют формулу

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{l}, \quad (3.2)$$

применяемую в случае обычного деформирования кручением для расчета степени сдвиговой деформации на расстоянии  $R$  от оси образца в форме диска. Здесь  $N$  — число оборотов, а  $l$  — толщина образца. Для сопоставления степени сдвиговой деформации при

кручении со степенью деформации при других схемах деформирования первую обычно преобразуют в так называемую эквивалентную деформацию  $\epsilon_{\text{экв}}$ . Согласно критерию Мизеса,

$$\epsilon_{\text{экв}} = \gamma\sqrt{3}. \quad (3.3)$$

Относительно уравнения (3.2) справедливы два замечания [59]:

1) расчеты с помощью данного уравнения приводят к выводу о том, что величина деформации должна изменяться линейно от нуля в центре образца до максимального значения на концах его диаметра, однако на самом деле это, как отмечалось выше, экспериментально часто не наблюдается;

2) в процессе деформации исходная толщина образца под воздействием высокого сжимающего давления уменьшается примерно в 2 раза, поэтому использование, как это обычно делается, в качестве  $l$  исходной толщины образца занижает рассчитанные значения величины деформации по сравнению с истинными значениями.

Оба эти замечания свидетельствуют, что величины деформации, рассчитанные с помощью указанных выше уравнений, лишь примерно равны реальным степеням деформации. Более того, формирование наноструктуры при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений [59]. Вместе с тем, между величиной последних и истинными деформациями нет жесткой связи. Подтверждением этого является формирование обычно однородной структуры по диаметру образцов, подвергнутых ИПД кручением, хотя в соответствии с выражениями (3.1) и (3.2) в центре образцов не должно происходить существенного измельчения микроструктуры. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроструктуры в ходе ИПД кручением часто более правильно рассматривать число оборотов, а не величину деформации, рассчитанную с помощью аналитических выражений. Это положение становится особенно важным при обработке труднодеформируемых или хрупких материалов, где возможно проскальзывание между бойками и образцом или растрескивание последнего. Для устранения этого необходимо



повышение приложенного давления, но это создает дополнительные технологические трудности в подборе прочного материала бойков, в оптимизации конструкции оснастки.

Полученные ИПД кручением образцы имеют форму обычных дисков размером от 10 до 20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм. Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота [59], но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.

Недавние исследования показали также, что ИПД кручением может быть успешно использована не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации порошков [59]. При этом обнаружено, что высокие давления, равные нескольким ГПа, при деформации кручением при комнатной температуре могут обеспечивать достаточно высокую плотность, близкую к 100 %, в получаемых наноструктурных образцах в форме дисков. При этом для получения таких образцов консолидацией ИПД кручением могут использоваться не только обычные порошки, но также и порошки, подвергнутые обработке в шаровой мельнице.

В работе [59] в качестве иллюстрации приведен пример компактирования ИПД кручением полученного в шаровой мельнице наноструктурного порошка Ni. Проведенные исследования показали, что плотность полученных образцов близка к 95 % от теоретической плотности массивного крупнокристаллического Ni. При этом в образцах отсутствовала видимая в просвечивающем электронном микроскопе пористость и был очень малый средний размер зерен, равный примерно 17 нм, а следовательно, границы зерен занимали относительно большой объем. Авторы предполагают, что данные образцы демонстрируют снижение теоретической плотности в связи с тем, что границы зерен в материалах с очень малым размером зерен и сильными искажениями кристаллической решетки обладают пониженной атомной плотностью.

Примечательным является также тот факт, что микротвердость образцов Ni, полученных методом консолидации ИПД,

составила  $8,60 \pm 0,17$  ГПа. Данное значение является самым высоким значением микротвердости, упоминавшимся в литературе для нанокристаллического Ni.

### 3.2.2. Всесторонняя ковка

Еще одним способом формирования наноструктур в массивных образцах является всесторонняя ковка, предложенная Г.А.Салищевым с соавторами [73]. Процесс всестороннейковки обычно сопровождается динамической рекристаллизацией.

Всесторонняя ковка (рис. 3.6) основана на использовании многократного повторения операций свободнойковки: осад-

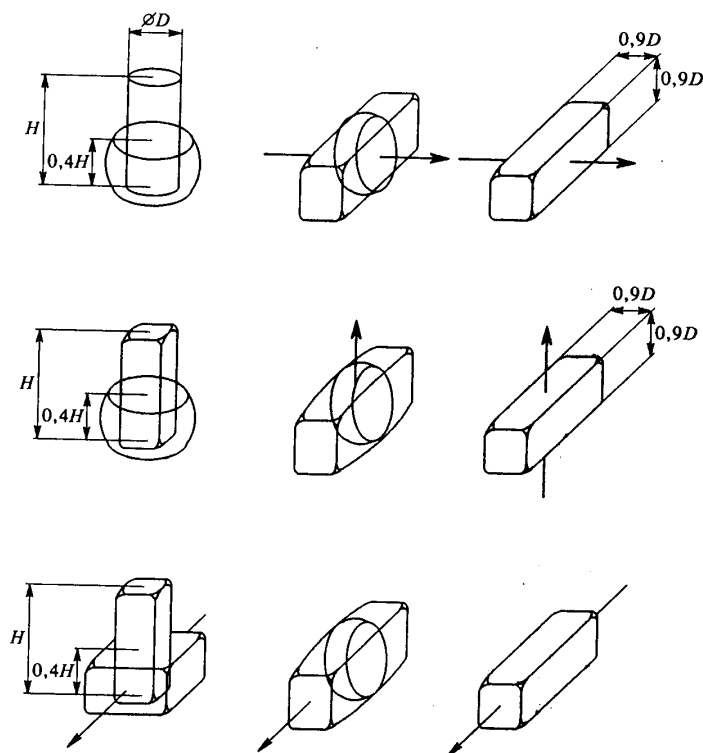


Рис. 3.6. Технологическая схема ИПД ковкой [59]

ка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия.

Однородность деформации в данной технологической схеме по сравнению с РКУ-прессованием или кручением ниже. Однако данный способ позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку начинают с повышенных температур и обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент. Например, выбор соответствующих температурно-скоростных условий деформации позволил добиться получения очень мелких зерен размером около 100 нм.

Метод ИПД всесторонней ковкой был использован для измельчения структуры в ряде сплавов, в том числе в чистом Ti [88], в Ti-сплавах VT8, VT30, Ti-6 %Al-32 %Mo, в Mg-сплаве Mg-6 %Zr, в высокопрочных высоколегированных Ni сплавах и др. [59]. Обычно данный подход реализуется при температурах пластической деформации в интервале  $(0,3-0,6)T_{пл}$ .

Таким образом, к настоящему времени методы ИПД активно развиваются как способы, предназначенные для получения наноструктур в массивных образцах из различных металлов и сплавов. Тем не менее, вопрос о получении массивных заготовок большого размера и более однородных по микроструктуре остается весьма актуальным. Актуальны также проблемы разработки новых технологически более эффективных схем ИПД, совершенствования оснастки и расширения номенклатуры материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние.

### ***3.2.3. Пакетная прокатка в режимах термомеханической обработки***

Описанные выше методы, основанные на реализации интенсивной пластической деформации, достаточно хорошо изучены к настоящему времени применительно к различным материалам, однако нашли ограниченное применение как финишная операция по ряду причин. Во-первых, для их осуществления

требуются мощные прессы с дорогими матрицами. Во-вторых, производительность этих методов сравнительно небольшая и количество производимого материала ограничено. Эти методы представляются мало подходящими для практического применения, особенно для конструкционных материалов больших размеров, таких как лист и полоса.

В последние годы рядом авторов был предложен оригинальный метод интенсивного деформационного упрочнения типа многопроходной пакетной прокатки (МПП), разновидностями которого является способ, впервые предложенный японскими учеными Y. Saito и др. [89] и используемый для производства различных материалов, в частности AL, AL+Mg сплавов, IF стали.

На рис. 3.7 схематически представлен процесс МПП. Исходная полоса с очищенной поверхностью аккуратно укладывается на

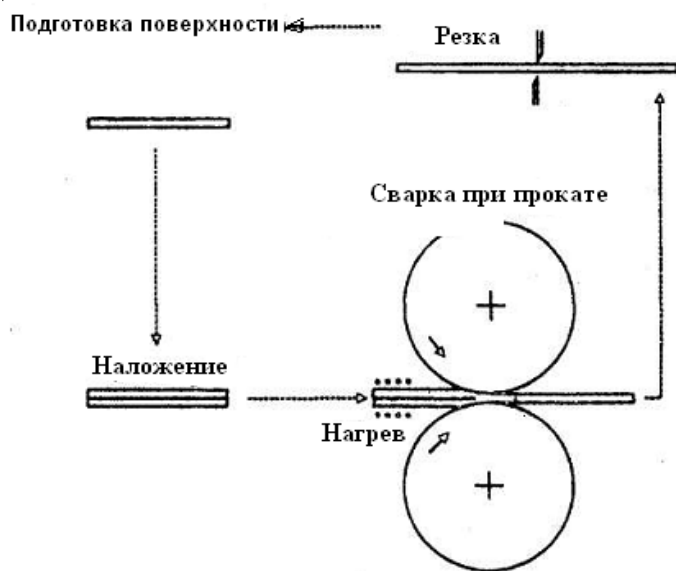


Рис. 3.7. Схематическое изображение многоэтапной пакетной прокатки

другую полосу. Затем они деформируются при определенных температурах ниже температуры рекристаллизации, чтобы получить субструктуру и субмикроструктурную структуру, навведенную деформацией в режимах интенсивной деформации, и предотвратить рекристаллизацию. После этого полученную полосу разрезают пополам по длине. Полученные половинки снова накладывают друг на друга и вновь прокатывают. Подобная процедура повторяется столько раз, сколько необходимо. Процесс следует проводить при высоких температурах, но ниже температуры рекристаллизации.

В работе [70] рассматривали возможность получения ультрамелкозернистой структуры в листе из малоуглеродистой низколегированной стали с помощью аккумулируемой прокатки (разновидности многопроходной пакетной прокатки — МПП). Применение этого метода по данным ряда исследований [87, 88], позволило получить ультрамелкую, вплоть до нанокристаллической структуру на алюминиевых, медных сплавах, а также, на сверхмалоуглеродистой стали типа IF.

В наших работах по исследованию влияния данного метода на структуру и механические свойства низкоуглеродистой и ультранизкоуглеродистой малолегированной стали в качестве исходного материала использовали заготовку из стали марок 09Г2С и 001ЮТ промышленной выплавки производства ОАО “Северсталь” [69, 70, 90, 91].

Пакетную прокатку образцов проводили на лабораторном одноклетьевом двухвалковом прокатном стане с диаметром валков 210 мм при скорости прокатки 0,3 м/с.

В первом случае прокатку осуществляли по следующей схеме: два исходных образца толщиной 1 мм каждый складывали в двухслойный пакет, который нагревали при 600 °С в течение 5 минут и далее прокатывали с обжатием  $\varepsilon \cong 0,7$  ( $\varepsilon = 50\%$ ). Прокатанную полосу разрезали пополам, затем складывали новый пакет, состоящий уже из четырех слоев. Полученный пакет вновь нагревали при 600 °С и вновь прокатывали с тем же 50%-ным обжатием. Далее описанную выше процедуру повторяли до пяти проходов.

В результате была получена полоса, продеформированная с суммарной степенью деформации  $\epsilon \cong 3,5$ , состоящая из 32 слоев, сваренных между собой за счет деформации. Прокатку осуществляли при температурах теплой деформации (ниже порога рекристаллизации) для улучшения свариваемости и снижения усилия прокатки.

Установлено, что на первой стадии по мере увеличения количества слоев (от 2 до 4) происходит резкое возрастание давления прокатки. Дальнейшее возрастание числа слоев (от 4 до 8) приводит к постепенному увеличению, а с 4-го прохода (16 слоев) происходит незначительное уменьшение давления прокатки. Структура образцов в исходном состоянии состоит из зерен со средним размером  $\sim 6$  мкм. В результате экспериментов установили, что по мере увеличения числа проходов до трех происходит постепенное измельчение зерна до  $\sim 2,5$  мкм, после 4-го прохода наблюдается небольшое увеличение размеров зерна до 3–3,5 мкм, а в заключительном, 5-м проходе имеет место дальнейшее измельчение зерна до 2–2,5 мкм.

Следует отметить, что уже в результате прокатки за один проход зерна вытянуты вдоль направления прокатки. По мере увеличения числа проходов вытянутость зерен возрастает. Подобное поведение после данной обработки характерно практически для всех сплавов, по данным различных исследователей. При этом в результате реализации прокатки за пять проходов зерна измельчаются в 2,5–3 раза по сравнению с исходным состоянием и достигают, как было упомянуто, размера 2–2,5 мкм. Изменение давления прокатки хорошо коррелирует с изменением твердости. Однозначной зависимости упомянутых выше характеристик от размера зерна не наблюдается, что можно объяснить протеканием сложных процессов эволюции в дислокационной субструктуре стали при различных режимах МПП.

В работах [69, 90] рассматривали два метода многоэтапной пакетной прокатки (МПП), позволяющие получить лист с субмикрокристаллической структурой в ультранизкоуглеродистой стали 001ЮТ (типа IF). Суть методов заключается в теплой про-

катке при 500 и 600 °С на первой стадии пакета, состоящего из трех листов в первом случае и из двух — во втором случае. Полученная полоса, как и в предыдущем случае, разрезается пополам по длине, половинки полос укладываются друг на друга и полученный многослойный пакет вновь прокатывают с обжатием 50 %. В результате такой прокатки полос с исходной толщиной 0,8 мм в первом случае и 3 мм — во втором случае из стали 001ЮТ с различным соотношением содержания углерода и микролегирующих добавок Ti и Nb произошло измельчение структуры полученной полосы толщиной 1,2 мм в первом случае и 3 мм — во втором случае от 25–30 мкм (в исходном состоянии) до 500 нм — 3 мкм, при этом резко возросла прочность исследуемой стали (предел текучести вырос в 2–4 раза по сравнению с исходным недеформированным состоянием (рис. 3.8).

Одной из наиболее важных технологических характеристик низкоуглеродистой стали является ее способность к глубокой вытяжке, для оценки которой используют так называемый ко-

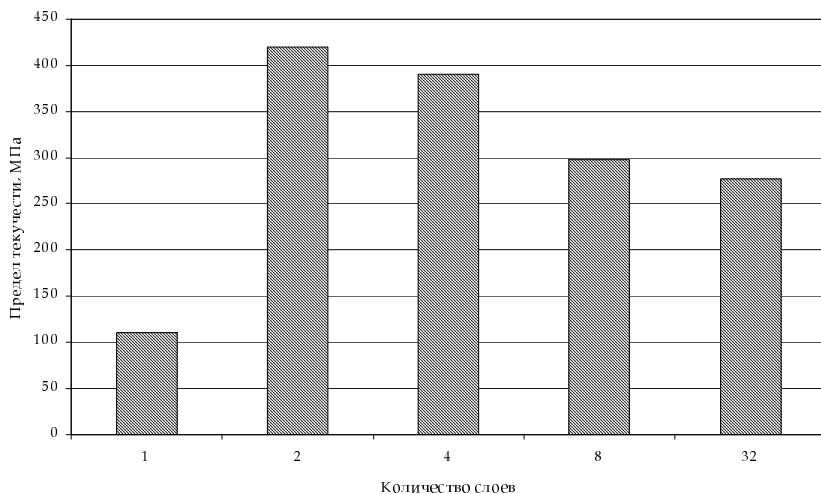


Рис. 3.8. Зависимость предела текучести стали 001ЮТ от количества слоев в пакете [91]

эффицент нормальной пластической анизотропии (КНПА), или коэффициент Ланкфорда. Ланкфордом было показано, что лист, имеющий более высокий предел прочности в направлении, перпендикулярном плоскости листа, чем в его плоскости, лучше поддается вытяжке, чем изотропный материал.

Установлено, что в результате МПП с увеличением количества проходов в пакете КНПА растет. При этом следует отметить, что в среднем КНПА несколько уменьшается (на 20–25 %) по сравнению с отоженным после холодной прокатки состоянием (существующая технология), однако остается в допустимых пределах, но существенно (в 1,5–1,7 раза) возрастает по сравнению с горячекатаным состоянием.

Исследования зарубежных ученых, проведенные по подобной технологии на различных металлических материалах, включая стали, свидетельствуют о достижении размеров зерен от 80 до 300 нм, т. е. о получении как субмикроструктурного, так и наноструктурного состояния. Следует заметить, что все эксперименты до настоящего времени были выполнены в лабораторных условиях, что позволило создать научные основы изготовления ультрамелкозернистого листа данным способом. Следующим этапом разработки данного процесса следует считать создание технологических основ применительно к промышленному оборудованию.

### ***3.2.4. Технологические процессы изготовления сверхтонких (5–30 мкм) вакуумноплотных фольг и пленок***

Тонкие (толщиной 5 и менее мкм) вакуумноплотные фольги и пленки из различных материалов (бериллия, рения, кобальта, их сплавов и др.) обладают рядом специфических физических и химических характеристик, которые нашли применение в специальных областях промышленности, в частности, в приборостроении, химической, атомной, аэрокосмической и других областях. Создание новых приборов и установок, а также технологий, используемых в современной промышленности, ведет к постоянному повышению требований к этому виду изделий и их



эксплуатационным характеристикам, к расширению видов материалов (в том числе редкоземельных), применяемых в этих изделиях.

Практически вся научная и техническая информация, связанная с технологией получения такого рода изделий, является закрытой и относится к коммерческой тайне.

В то же время по информации из зарубежных источников известно, что стоимость такого рода продукции в несколько раз (иногда в десятки раз) выше стоимости аналогичных изделий, получаемых у нас в стране, в том числе в СПбГПУ.

На рис. 3.9 представлена бериллиевая фольга толщиной 30 мкм.

Области применения бериллиевой фольги:

- рентгеновская аппаратура;
- датчики и счетчики различных видов излучений, в том числе мягкого рентгеновского;
- фольговые узлы мощных  $\text{CO}_2$  -лазеров с электронно-лучевой накачкой.

Основной проблемой при изготовлении данного вида продукции является создание субмикродисперсной (нанокристаллитной) структуры в материале, обладающей повышенной пластичностью при комнатной или повышенных температурах, позволяющей изготавливать столь тонкие изделия. Следует отметить, что большинство материалов, используемых при производстве такого рода изделий, обладают пониженной пластичностью и относятся к труднодеформируемым, особенно это характерно для редкоземельных материалов.



Рис. 3.9. Бериллиевая фольга толщиной 30 мкм, полученная методами ИПД

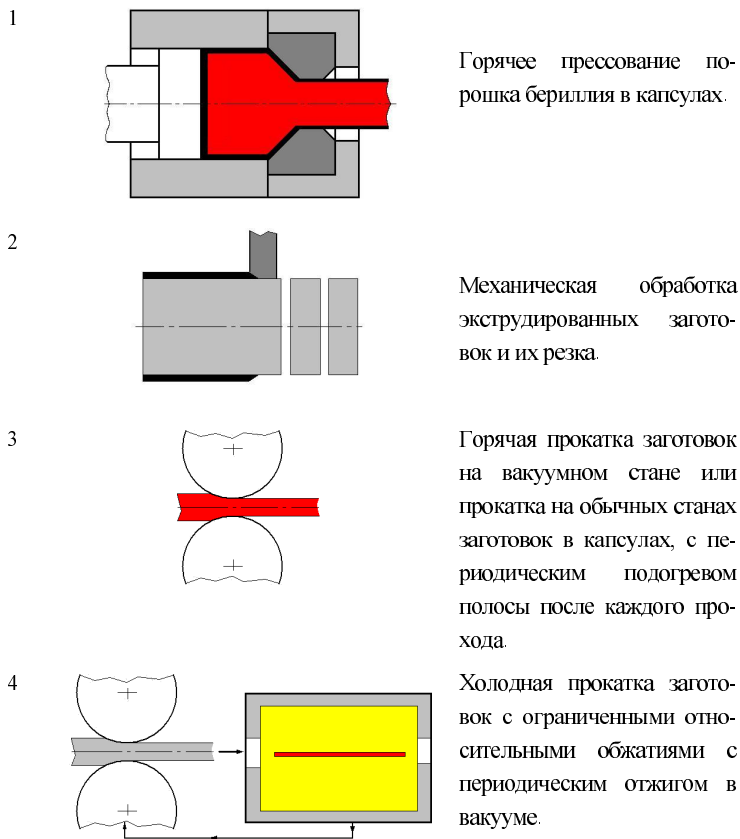


Рис. 3.10. Схема технологического процесса получения бериллиевой фольги

При изготовлении бериллиевой фольги применяется следующий технологический процесс (рис. 3.10):

- горячее прессование порошка бериллия в капсулах;
- механическая обработка экструдированных заготовок и их резка;
- горячая прокатка заготовок либо на вакуумном стане с периодическим подогревом полосы после каждого прохода, либо

прокатка на обычных станах заготовок в капсулах с периодическим подогревом;

- холодная прокатка заготовок с ограниченными относительными обжатиями с периодическим отжигом в вакууме.

На рис. 3.11 представлен вид стана для прокатки в вакууме.

**Технологические условия реализации процесса:**

- Горячая прокатка заготовок при температуре 850–900 °С.

- Холодная прокатка с малыми относительными обжатиями за проход на специальных разработанных станах с повышенной жесткостью клетей.

- Отжиг заготовок в вакууме при температуре ~800 °С.

Следует особо отметить, что основной проблемой при прокатке бериллиевых фольг, как и фольг из других редкоземельных материалов, является их весьма малая технологическая пластич-

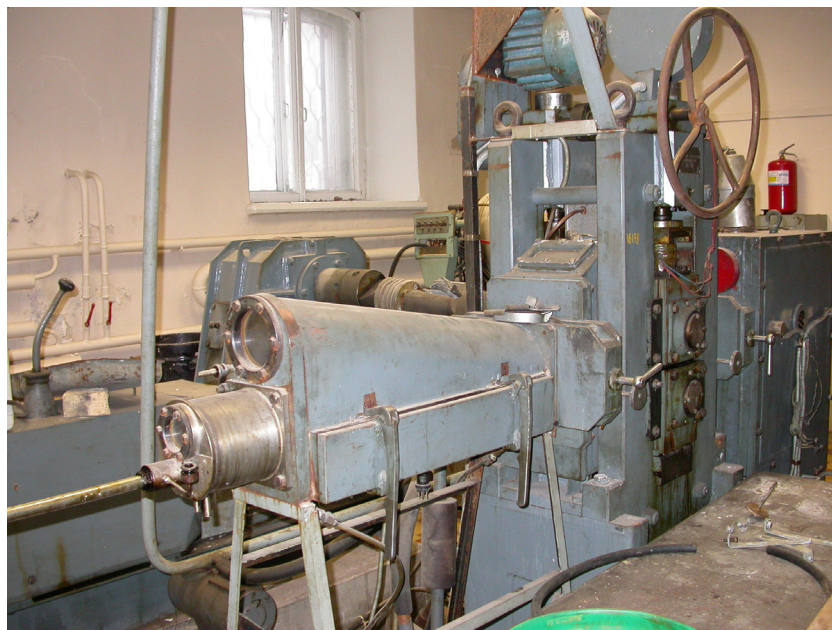


Рис. 3.11. Лабораторный стан для прокатки в вакууме

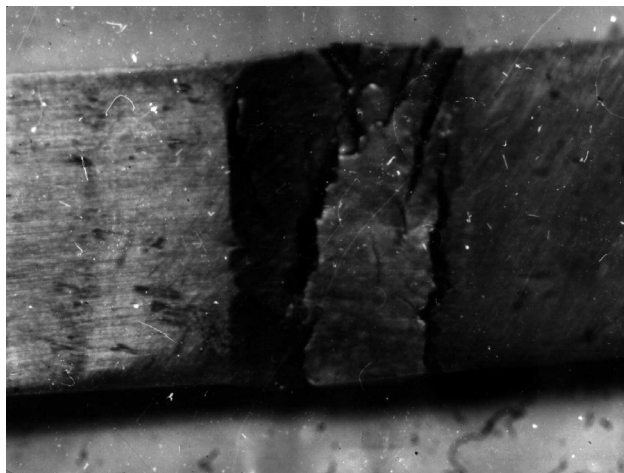


Рис. 3.12. Пример типичного разрушения бериллиевой заготовки при холодной прокатке

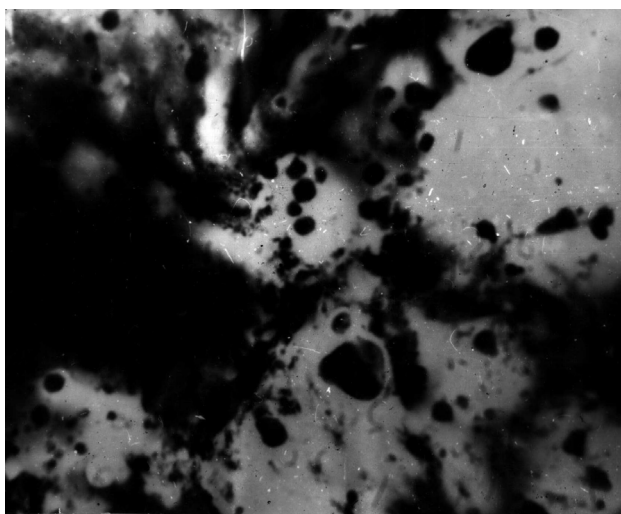


Рис. 3.13. Дефекты структуры бериллиевой заготовки (оксиды и интерметаллиды) (x40000)

ность. На рис. 3.12 представлен пример типичного разрушения бериллиевой заготовки при холодной прокатке. Скол в заготовке происходит под углом  $45^\circ$ . Причиной этого является главным образом наличие оксидов и интерметаллидов в структуре металла, которые становятся концентраторами напряжений при пластической деформации (рис. 3.13).

### ***3.2.5. РКУ-прессование как метод получения объемных СМК- и НК-материалов***

К настоящему моменту из всех способов, представленных в табл. 3.1, широкое распространение получили только два: кручение под высоким давлением (наковальни Бриджмена) и РКУ-прессование. Существенным недостатком первого способа является то, что образцы, полученные ИПД кручением, имеют форму дисков с максимальным размером 10-20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм. Этот факт сужает область применения метода и ограничивает его только научными исследованиями в области больших сдвиговых деформаций. Принципиально иные возможности демонстрирует второй способ.

Получив широкую известность, РКУ-прессование вызвало значительный интерес в кругах специалистов. Однако основная активность все еще сосредоточена в области исследований. В то же время технологическое развитие процесса способствует его коммерциализации и внедрению в промышленность.

Как способ обработки материалов процесс РКУ-прессования был предложен В.М. Сегалом в 1972 г. [71]. Схема процесса представлена на рис.3.14.

Идея процесса РКУ-прессования состоит в следующем. Образец прессуется через матрицу, содержащую два пересекающихся канала, имеющих одинаковое поперечное сечение. В результате деформируемый образец сохраняет свои геометрические размеры практически неизменными, и существует возможность многократного повторения операции.

В начале 90-х годов Р.З. Валиевым с соавторами данный способ был развит и впервые применен как метод ИПД для получе-

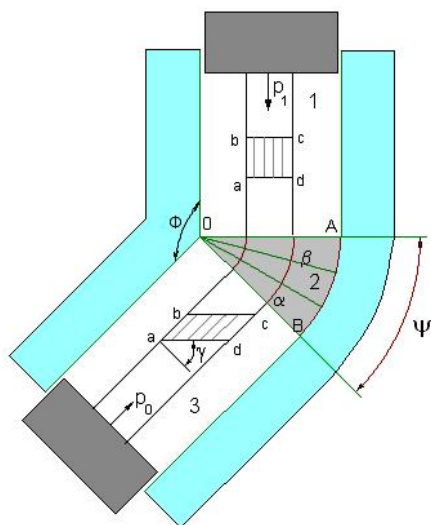


Рис. 3.14. Схема процесса РКУ-прессования

ния структур с субмикрокристаллическим и нанометрическим размером зерен [59]. В описанных экспериментах исходные заготовки с круглым или квадратным поперечным сечением вырезали из прутков длиной от 70 до 100 мм. Диаметр поперечного сечения или его диагональ, как правило, не превышали 20 мм.

При реализации РКУ-прессования заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом  $90^\circ$ . При необходимости в случае труднодеформируемых материалов деформация осуществляется при повышенных температурах.

Когда внешний угол  $\varphi = 0^\circ$ , а внутренний угол  $\varphi$  произволен (рис. 3.15), согласно [71], приращение степени деформации  $\Delta\epsilon_i$  при сдвиге в ходе каждого прохода через каналы может быть рассчитано с использованием выражения

$$\frac{P}{Y} = \Delta\epsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}(\varphi / 2), \quad (3.4)$$

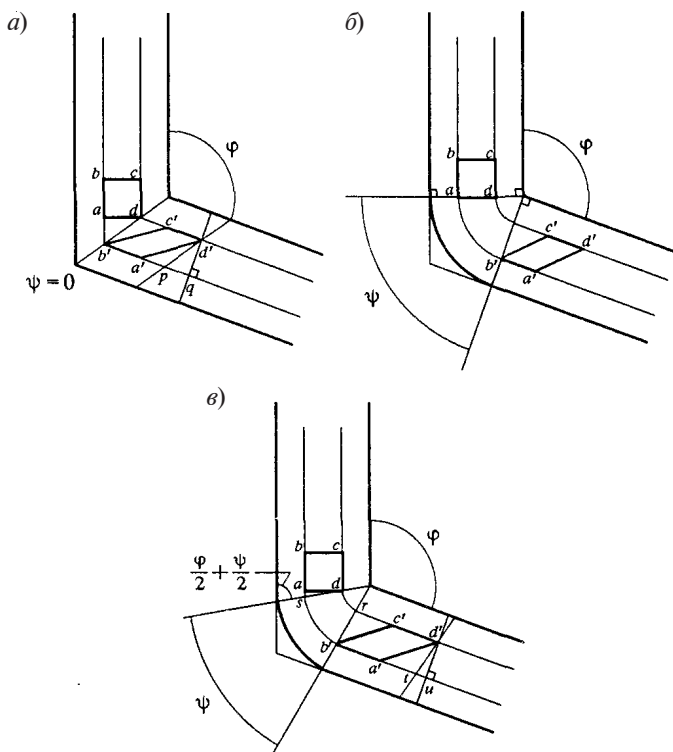


Рис. 3.15. Принципы РКУ-прессования:  
 $a - \psi = 0^\circ$ ;  $b - \psi = \pi - \varphi$ ;  $c - \psi$   
 лежит между  $\psi = 0^\circ$  и  $\psi = \pi - \varphi$  [14]

здесь  $P$  — приложенное давление;  $Y$  — напряжение течения деформируемого материала.

Поскольку при РКУ-прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации

$$\epsilon_N = N \Delta \epsilon_i, \quad (3.5)$$

где  $N$  — число проходов.

Более общее соотношение, позволяющее рассчитывать степень деформации образца при РКУ-прессовании за  $N$  проходов, имеет вид [71]

$$\varepsilon_N = \frac{2 \operatorname{ctg}(\varphi/2 + \psi/2) + \psi \operatorname{cosec}(\varphi/2 + \psi/2)}{\sqrt{3}}. \quad (3.6)$$

Из последнего соотношения следует, что при наиболее часто используемых углах  $\varphi = 90^\circ$  и  $\psi = 20^\circ$  каждый проход соответствует добавочной степени деформации, примерно равной 1.

Для оценки величины гидростатического давления при РКУ-прессовании авторами этой схемы деформирования [71] была предложена формула. Среднее гидростатическое давление, определенное по этой формуле, составляет  $\sim 1500\text{--}2000$  МПа. По мнению авторов [86], порядок этой величины в очаге деформации можно оценить исходя из того, что материал после многопроходного РКУ-прессования значительно упрочняется, но при этом не разрушается и при последующих проходах. Гидростатическое давление, обеспечивающее торможение развития несплошностей, составляет  $P_c \sim \sigma_T \sim 10^{-3} K$  (где  $\sigma_T$  — предел текучести,  $K$  — модуль всестороннего сжатия), а давление, подавляющее всякое зарождение несплошностей, составляет  $P_0 \sim 10\sigma_T \sim 10^{-2} K$ . Поэтому порядок давления в очаге деформации можно определить как  $\sigma_T \leq p \leq 10\sigma_T$ . Так например, для меди, упрочняемой при РКУ-прессовании до  $\sigma_T \approx 500$  МПа, гидростатическое давление в очаге деформации должно быть в пределах  $0,5\text{--}5$  ГПа.

В процессе РКУ-прессования между каждым последующим проходом существует возможность поворота заготовки вокруг ее продольной оси; тем самым создается возможность осуществления различных маршрутов деформирования. Для изучения эволюции микроструктуры в процессе РКУ-прессования используются четыре маршрута (рис. 3.16). Маршрут А: заготовку не поворачивают в процессе деформирования; маршрут В<sub>с</sub>: заготовку поворачивают между проходами по часовой стрелке на  $90^\circ$ ; маршрут В<sub>а</sub>: заготовку поворачивают между проходами сначала на  $90^\circ$  по



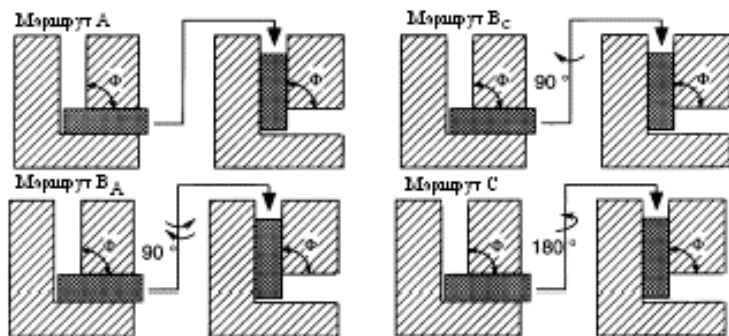


Рис. 3.16. Схемы маршрутов РКУ-прессования

часовой стрелке, затем против часовой; маршрут С: заготовку поворачивают между проходами на  $180^\circ$ .

Каждый из маршрутов определяет различные траектории в истории нагружения и соответствующие плоскости и направления сдвига на каждом переходе. Осуществление простого сдвига и выбор системы ориентировок являются необходимыми условиями для эффективного решения разнообразных задач структурообразования. Было выявлено [71] влияние направления сдвига в зоне пересечения каналов на изменение главных осей деформаций в образце. Круглые (квадратные) ячейки, нанесенные на исходную заготовку, после однократного прессования преобразуются в эллипсы (параллелограммы), большие оси которых располагались под углом  $22,5^\circ$  к продольной оси выходной части канала.

В зависимости от маршрута дальнейшее изменение ячейки происходит по-разному. В случае деформации по маршруту А с каждым проходом большая ось эллиптической ячейки все более вытягивается, а малая, поперечная сужается. Это является причиной образования вытянутой металлографической текстуры, направленной под углом относительно оси заготовки. Прессование по маршруту С после каждого нечетного прохода вызывает трансформацию окружности в эллипс, а после каждого четного уже эллипс обратно переходит в окружность, поскольку плоскость сдвига остается прежней, а направление сдвига меняется

на противоположное. Это также приводит к формированию субзерен с преимущественно вытянутой формой.

Прессование по маршрутам  $B_A$  и  $B_C$  изменяет форму ячеек более сложным образом вследствие поворота плоскости сдвига на  $120^\circ$  относительно двух осей.

В работе [92] также исследовалось влияние маршрутов деформирования и угла  $\Phi$  на структурообразование в процессе РКУ-прессования (рис. 3.17). Показано, что взаимосвязь между тексту-

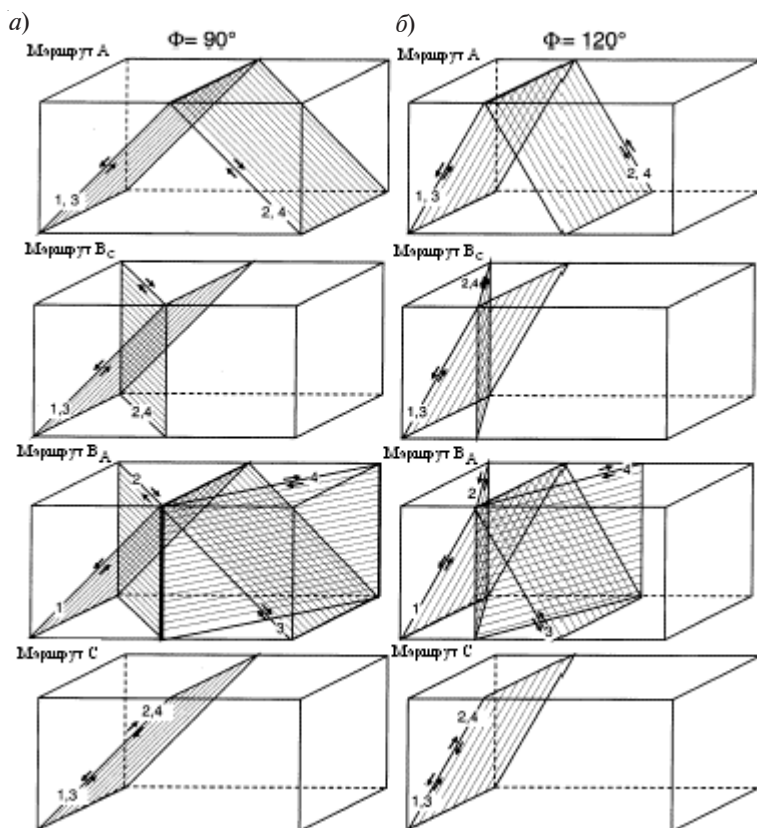


Рис. 3.17. Направление плоскостей сдвига для всех маршрутов РКУ-прессования при различных значениях угла  $\Phi$ : а —  $\Phi = 90^\circ$ ; б —  $\Phi = 120^\circ$

рой деформации и плоскостью сдвига является ключевым фактором на пути к измельчению зерен.

Использование всех маршрутов приводит к быстрому росту пределов текучести и прочности обрабатываемого материала, которые уже после нескольких проходов достигают насыщения [93]. В работе [94] показано, что первые три цикла деформирования образцов Cu и Ni РКУ-прессованием приводят к росту усилия деформации. Далее наступает установившаяся стадия упрочнения, и усилие практически не изменяется.

Авторами [95] были получены данные по влиянию ориентировки образцов при многопроходном РКУ-прессовании на формируемые при этом структуры.

В контейнере с ортогонально пересекающимися каналами квадратного сечения производили РКУ-прессование алюминиевых образцов за четыре прохода. При этом одну группу образцов, обозначенных как А, деформировали по маршруту А. Образцы другой группы В деформировали по маршруту В<sub>с</sub>, а образцы третьей группы С — по маршруту С. После РКУ-прессования в образцах групп А и С получали полосовые структуры с преимущественно малоугловыми субзеренными фрагментами, а после прессования по маршруту В<sub>с</sub> — преимущественно равноосные зерна с большеугловыми границами общего типа. На рис. 3.18 приведены микроструктуры и дифракционные картины чистого алюминия в зависимости от маршрута прессования.

Начиная с 90-х годов, РКУ-прессование становится объектом исследования большого числа специалистов в области материаловедения. При этом развитие вычислительной техники позволило наряду с экспериментами проводить численное моделирование процесса методом конечного элемента (МКЭ) [96].

Процесс РКУ-прессования при условии задания свойств обрабатываемого материала зависит от двух основных технологических факторов: геометрии канала и контактного трения. Оценка их совместного влияния на НДС металла в канале позволит получить ответы на следующие вопросы: какую форму приобретает заготовка в процессе обработки; какие места в канале наиболее нагружены; какова величина развиваемого усилия прес-

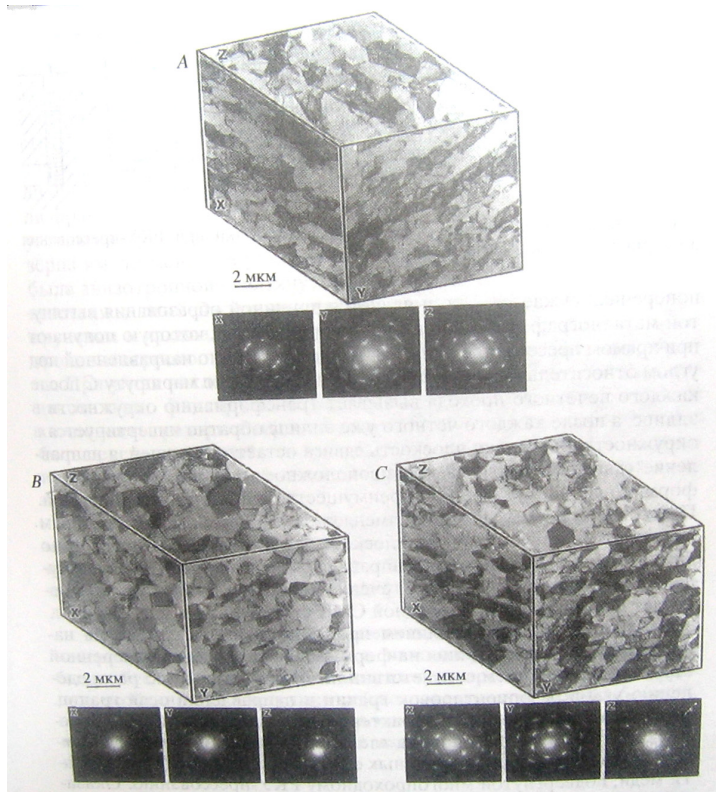


Рис. 3.18. Микроструктура и дифракционные картины чистого алюминия, полученные после четырех проходов РКУ-прессования по маршрутам А,В,С

сования; насколько однородно распределение деформаций в объеме заготовки; какой структурой и свойствами обладает обработанный материал? Эта информация позволит сформулировать рекомендации по проектированию формообразующего инструмента и выбору геометрических характеристик канала для реализации технологического процесса РКУ-прессования.

#### **4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ**

##### **4.1. Конечно-элементный анализ механики РКУ-прессования**

Как отмечает В.М. Сегал [97], механика процесса деформации играет определяющую роль в формировании структуры и свойств материалов. Влияние процесса деформации наиболее эффективно, если его механика обеспечивает однородность напряженного и деформированного состояний по всему объему изделия. Для процесса РКУ-прессования механику процесса деформирования в основном определяют геометрия канала и контактное трение. Именно от них зависят основные параметры исследуемого процесса: поле скоростей течения, НДС материала, усилие прессования, геометрия изменения деформируемого объема, величина интенсивности накопленных деформаций.

Геометрические характеристики рабочего пространства инструмента определяют форму очага деформации и оказывают заметное влияние на течение деформируемого металла. Из теории прессования известно [98], что в зависимости от формы инструмента характер течения деформируемого металла может быть неравномерным. Эта неравномерность обусловлена возникновением как застойных зон (областей замедленного течения),

так и зон более интенсивного течения по сравнению со скоростью движения основного потока металла.

Большинство процессов обработки металла давлением осуществляется в условиях соприкосновения обрабатываемого металла с обрабатывающим инструментом. При этом частицы деформируемого металла скользят по поверхности инструмента, в результате чего возникают силы контактного трения, затрудняющие это скольжение. В зависимости от характера связи контактных поверхностей инструмента и деформируемого металла возможно как полное торможение последнего вследствие прилипания его к стенкам инструмента, так и состояние жидкостного трения из-за применения обильной смазки. Все это оказывает заметное влияние на характер течения металла и на силовые параметры процесса.

Задача течения упругопластического материала решалась методом конечных элементов с использованием изопараметрических квадратичных элементов треугольной и четырехугольной формы. Сетка конечных элементов формировалась таким образом, чтобы центральные слои содержали крупные элементы, а периферийные — мелкие. Механические характеристики используемого модельного материала: модуль нормальной упругости  $E = 70\,000$  МПа, предел текучести  $\sigma_T = 200$  МПа, коэффициент Пуассона  $\nu = 0,3$ . Деформационное упрочнение материала не учитывалось.

#### ***4.1.1. Влияние геометрии канала***

РКУ-прессование представляет собой способ прессования металлов через криволинейный канал, имеющий одинаковое поперечное сечение на входе и на выходе. Геометрия канала показана на рис. 4.1. Основными геометрическими характеристиками являются: угол пересечения входной и выходной частей канала  $\Phi$ , угол сопряжения прямолинейных участков канала  $\Psi$ , определяемый соответствующим внешним радиусом сопряжения  $R$ , внутренний радиус сопряжения  $r$  и ширина прямолинейных участков  $b$ . Как следует из формулы (3.6), к наиболее

значимым характеристикам канала для РКУ-прессования следует отнести угол пересечения  $\Phi$  и соотношение  $R/b$ .

В представленной работе угол  $\Phi$  варьировался в диапазоне:  $90\text{--}120^\circ$  с шагом  $15^\circ$ . Этот выбор обусловлен, с одной стороны, возможностью реализации процесса, с другой стороны, наибольшей эффективностью последнего. Соотношения внешнего радиуса перехода и ширины канала  $R/b$  были выбраны следующие: 1:4; 1:2; 3:4; 1:1. В первом случае подразумевается наличие небольшого радиуса, который необходим при

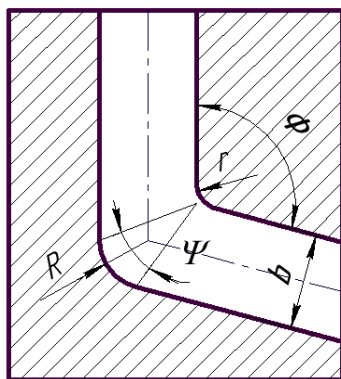


Рис. 4.1. Геометрия канала при РКУ-прессовании

изготовлении инструмента и для обеспечения ламинарного течения металла в канале. В последнем случае имеем радиальный канал.

Внутренний радиус сопряжения не варьировался и выбран минимальным:  $r/b = 1:4$ .

Условия трения на поверхности контакта материала со стенками канала задавались по Кулону:  $\mu = 0,1$ .

Процесс прослежен на модельном примере прессования заготовки шириной  $b = 20$  и высотой 75 мм.

При достаточно большой высоте исходной заготовки процесс деформирования условно можно разделить на две стадии: неустановившуюся, или точнее, стадию заполнения поворотной части канала и установившуюся, соответствующую квазистационарному процессу. Разумеется, высота заготовки во входном канале постепенно уменьшается, а в выходном — увеличивается, но с определенной степенью точности поле скоростей можно считать установившимся. Только эта стадия и анализировалась В.М. Сегалом методом линий скольжения. Однако реальный процесс невозможен без стадии заполнения канала, и оценка силовых характеристик процесса на этой стадии необходима для обоснованного расчета и проектирования прессового инструмента.

### *Неустановившаяся стадия процесса*

Эта стадия неизбежно существует; на этой стадии невозможно создать противодействия и, следовательно, необходимого гидростатического напряжения; здесь нет простого сдвига, и эта стадия оказалась наименее изученной.

Далее представлены результаты расчетов для варианта исполнения канала  $R/b = 1:2$ .

#### *Вариант 1. $\Phi = 90^\circ$*

Исходя из аналитического решения задачи расчета напряженно-деформированного состояния при РКУ-прессовании, можно заключить, что при угле пересечения каналов  $\Phi = 90^\circ$  обеспечивается максимально высокая степень деформации (истинная деформация составляет  $\varepsilon_i = 1,15$ ), и использование такого канала считается наиболее эффективным.

На рис. 4.2,*а* показаны профиль канала и сетка конечных элементов в исходном состоянии. Заготовка находится в вертикальной части канала. В результате приложения нагрузки к верхнему торцу происходит перемещение материала внутри канала.

Три стадии процесса заполнения поворотной части канала представлены на рис. 4.2,*б–г*. Параметр  $\Delta h$  означает перемещение верхнего торца заготовки. На первой стадии (рис. 4.2,*б*) происхо-

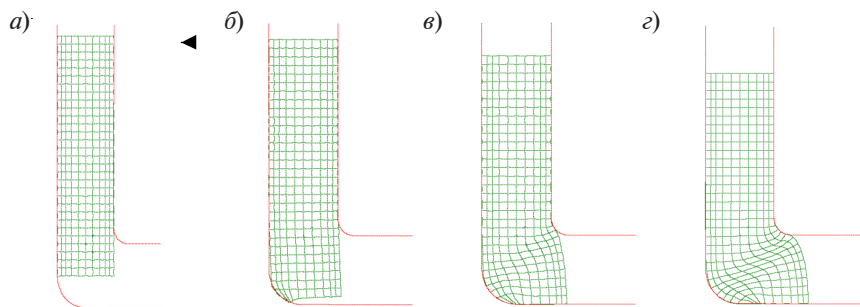


Рис. 4.2. Положение заготовки в канале:  
*а* —  $\Delta h = 0$ ; *б* —  $\Delta h = 11$  мм; *в* —  $\Delta h = 16$  мм; *г* —  $\Delta h = 21$  мм



дит деформирование нижней части заготовки по внешнему радиусу канала. После того как заготовка продавлена до упора в нижнюю поверхность канала (рис. 4.2,в) начинается процесс осадки. При этом формирование переднего конца идет из нижней части боковой поверхности заготовки. По окончании процесса осадки начинается движение металла в выходной части канала (рис. 4.2,з).

Движение в выходном канале переднего конца заготовки начинается с момента, представленного на рис. 4.2,в. На данном этапе должен прекратиться интенсивный рост усилия прессования, а напряжения на отдельных участках инструмента будут достигать максимальных значений. На рис. 4.3 представлены распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала и области равных уровней гидростатических напряжений в прямоугольном канале в этот момент.

Как видно на рис. 4.3, напряженное состояние материала заготовки является неравномерным. На внутренней стенке канала перед входом металла в геометрический очаг деформации происходит резкое увеличение гидростатического давления и нормальных контактных напряжений, связанное с упругим изменением объема. Эта область повышенного давления обеспечивает течение металла как в направлении действия внешних сил, так и частично в сторону поворота канала. Поскольку процесс осуществляется без противодействия, при входе в поворот происходит отрыв металла от внутренней стенки канала с образованием зазора.

На противоположной стенке наблюдается обратная картина: при приближении к поворотной части канала напряжения сначала резко уменьшаются, а потом интенсивно нарастают. При контактный слой в данном случае входит в очаг деформации не столько под действием внешней нагрузки, приложенной к этому слою, сколько под влиянием перемещения соседнего слоя, который разворачивается в очаге деформации по меньшему радиусу и на который тоже действует внешняя нагрузка. Своего максимума (1064 МПа) контактные напряжения достигают в

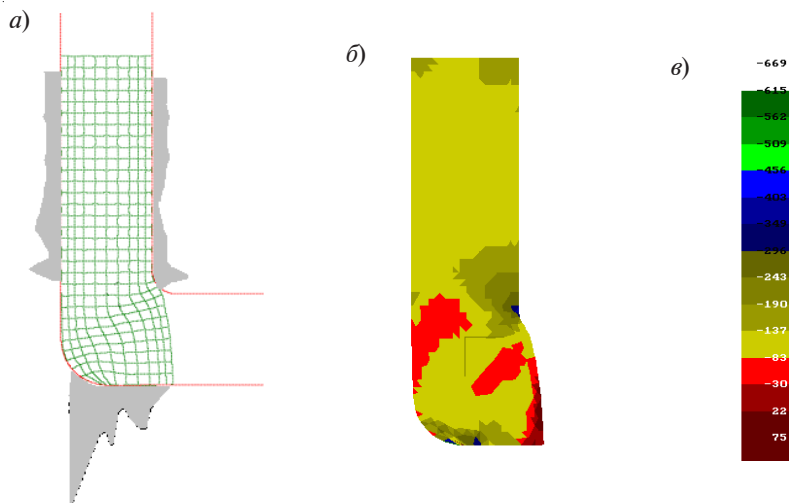


Рис. 4.3. Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала (а) и области равных уровней гидростатических напряжений (б) в прямоугольном канале

точке выхода из геометрического очага деформации, где происходит изменение траектории движения контактной точки (переход с окружности на прямую). В механике это — концентратор напряжений. Здесь контактные напряжения по нижней стенке канала должны уравновесить внешнюю нагрузку.

Модель упругопластического тела предполагает наличие упругой составляющей деформации, неравномерные объемные деформации, отсутствие разрывов напряжений и, следовательно, позволяет в ходе решения задачи найти физический очаг деформации.

Рассмотрим, как изменяются силовые параметры процесса в период заполнения поворотной части канала. Значения усилия прессования при различном положении заготовки в канале представлены в табл. 4.1.

После завершения формирования переднего конца заготовки (рис. 4.2,в) интенсивное приращение прикладываемого уси-

Таблица 4.1

**Усилие прессования на неустановившейся стадии  
РКУ-прессования в прямоугольном канале**

|                                      |     |    |      |      |
|--------------------------------------|-----|----|------|------|
| Перемещение пуансона $\Delta h$ , мм | 11  | 16 | 21   | 26   |
| Усилие прессования, тс.              | 5,2 | 13 | 13,2 | 13,2 |

лия заканчивается и в дальнейшем последнее практически не изменяется. Начинается движение металла в выходной части канала и процесс прессования переходит в установившийся режим.

*Вариант 2.  $\Phi = 105^\circ$*

Исходное положение заготовки в канале представлено на рис. 4.4,а. Как и в случае с прямоугольным каналом, проследим заполнение поворотной части исследуемого канала. Три характерных стадии процесса представлены на рис. 4.4,б–г. Сначала перемещение заготовки такое же, как и в случае  $\Phi = 90^\circ$  — происходит деформирование нижней части заготовки по внешнему радиусу канала.

Поскольку нижняя стенка выходной части канала расположена под углом, процесс осадки должен завершиться раньше,

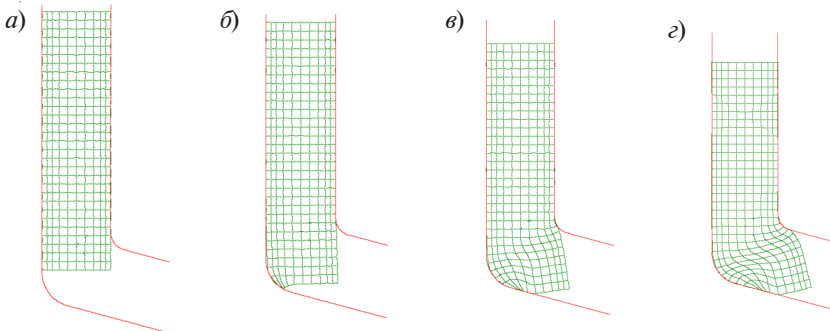


Рис. 4.4. Положение заготовки в канале:  
а —  $\Delta h = 8$  мм; б —  $\Delta h = 13$  мм; в —  $\Delta h = 18$  мм

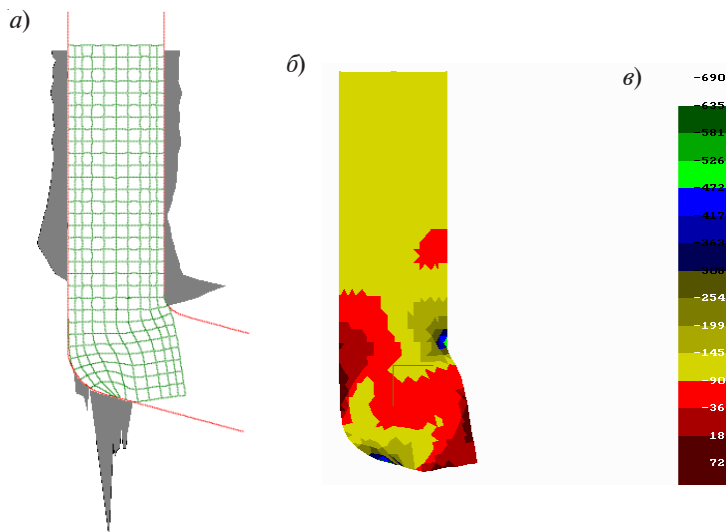


Рис.4.5. Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала (а) и области равных уровней гидростатических напряжений (б) при  $\Phi = 105^\circ$

чем в случае прямоугольного канала, и заготовка начинает скользить вдоль наклонной плоскости. При этом торец заготовки разворачивается и формируется передний конец, как показано на рис. 4.4,в. Далее происходит истечение металла в боковой канал (рис. 4.4,г).

Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала представлено на рис. 4.5,а. Внешний вид распределения такой же, как и в случае прямоугольного канала.

Максимальные значения нормальных контактных и гидростатических напряжений отмечаются при завершении процесса осадки (рис. 4.4,е) и составляют 948 МПа на внешней стенке канала. Перед входом в очаг деформации металл от внешней стенки начинает отрываться раньше, чем в случае прямоугольного канала, образуя тем самым наибольший зазор. При этом значение контактных напряжений падает до нуля. Со стороны внут-

Таблица 4.2

**Усилие прессования на неустановившейся стадии  
РКУ-прессования в канале с углом пересечения  $\Phi = 105^\circ$**

|                                      |     |      |      |      |
|--------------------------------------|-----|------|------|------|
| Перемещение пуансона $\Delta h$ , мм | 8   | 13   | 18   | 23   |
| Усилие прессования, тс               | 4,4 | 10,2 | 10,7 | 10,8 |

ренного радиуса металл перед входом в очаг деформации, напротив, испытывает большие сжимающие напряжения, и наблюдается рост нормальных контактных напряжений.

Значения усилия прессования для данного случая представлены в табл. 4.2.

Общий уровень прикладываемого усилия снижается, что объясняется увеличением угла  $\Phi$ . По этой же причине формирование переднего конца заготовки происходит быстрее по сравнению с прямоугольным каналом, и интенсивный рост усилия заканчивается уже при  $\Delta h = 13$  мм. Некоторое дальнейшее увеличение усилия можно объяснить уменьшением зазора в вертикальной части канала из-за создания подпора в выходной части за счет сил трения.

*Вариант 3.  $\Phi = 120^\circ$*

Исходное положение заготовки и профиль канала показаны на рис. 4.6,а. Как и в двух предыдущих вариантах, проследим движение металла на участке поворота канала до момента начала движения переднего конца заготовки в выходной части канала. Наиболее характерные стадии этого процесса представлены на рис. 4.6,б-г.

На первой стадии процесса заготовка, как и при  $\Phi = 90^\circ$  и  $\Phi = 105^\circ$ , движется вдоль внешнего радиуса поворота канала (рис. 4.6,б). После выхода на нижнюю наклонную стенку движение замедляется, и по аналогии с  $\Phi = 105^\circ$  происходит формирование переднего конца (рис. 4.6,в). Далее начинается движение в выходной части канала (рис. 4.6,г).

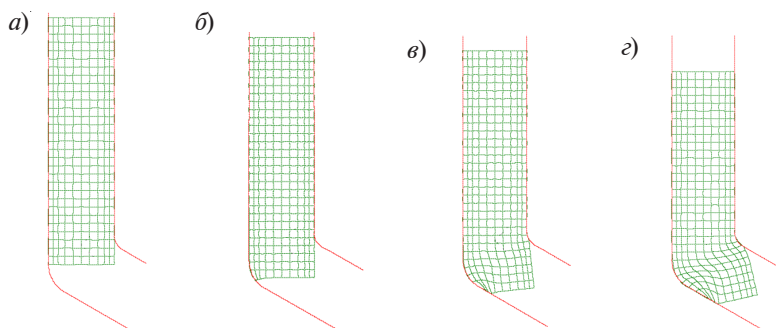


Рис.4.6. Положение заготовки в канале:  
 $a - \Delta h = 0$ ;  $б - \Delta h = 5$  мм;  $в - \Delta h = 10$  мм;  $г - \Delta h = 15$  мм

Напряженное состояние материала заготовки (рис. 4.7) аналогично рассмотренному ранее. Так же, как и для предыдущего случая, перед входом в очаг деформации вдоль внешней стенки

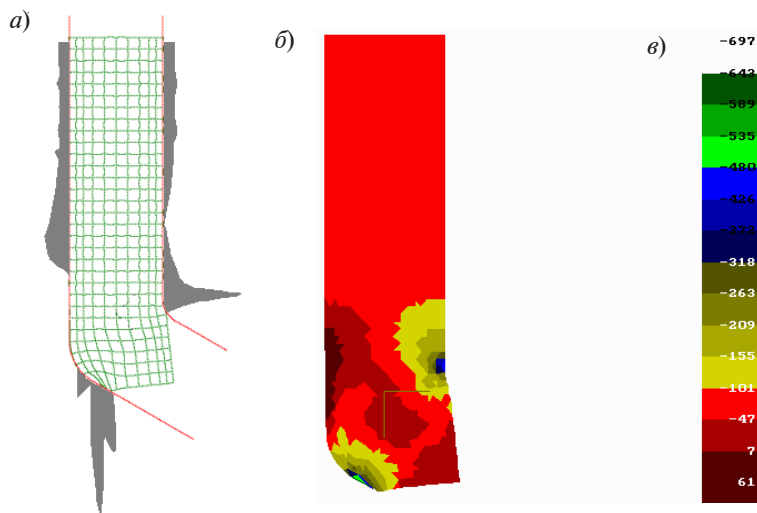


Рис.4.7. Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала (а) и области равных уровней гидростатических напряжений (б) при  $\Phi = 120^\circ$

канала образуется зазор, а значение контактных напряжений падает до нуля. На выходе из геометрического очага деформации нормальные контактные напряжения вновь возрастают и достигают своих максимальных значений (894 МПа) после окончания процесса осадки. Со стороны внутренней стенки перед входом в очаг деформации образуется область повышенного гидростатического давления, отмеченная ранее.

Поскольку в рассматриваемом варианте угол пересечения каналов еще больше, то процесс осадки заготовки должен проходить при меньших усилиях. В табл. 4.3 представлены значения прикладываемого усилия на разных стадиях рассматриваемого варианта процесса прессования. Данные таблицы подтверждают высказанные предположения. Наряду с понижением общего уровня прикладываемого усилия, процесс формирования пере-

Таблица 4.3

**Усилие прессования на неустановившейся стадии  
РКУ-прессования в канале с углом пересечения  $\Phi = 120^\circ$**

|                                      |     |     |     |     |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Перемещение пуансона $\Delta h$ , мм | 5   | 10  | 15  | 20  |
| Усилие прессования, тс.              | 1,7 | 7,9 | 8,5 | 8,6 |

дного конца заготовки заканчивается уже к моменту  $\Delta h = 10$  мм. Причина дальнейшего небольшого роста усилия та же, что и в предыдущем случае.

***Установившаяся стадия процесса***

Установившаяся стадия процесса характеризуется движением металла в выходной части канала, при этом очаг деформации уже заполнен и сформирован передний конец заготовки. Для того, чтобы сократить время расчета, была использована модель, согласно которой металл уже заполнил поворотную часть канала. Для правомочности такого допущения был проведен сравнительный численный эксперимент по двум моделям (рис. 4.8).

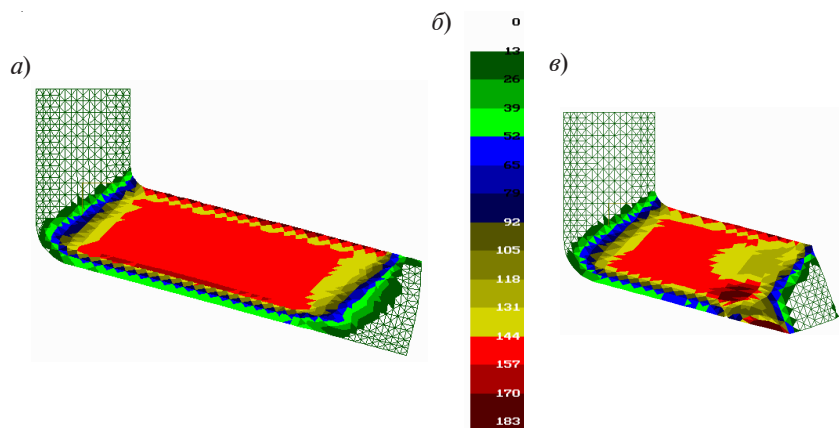


Рис. 4.8. Результаты расчета по двум моделям: *а* — без учета неустановившейся стадии, *б* — с учетом неустановившейся стадии

Из анализа данных рис. 4.8. следует, что стадия заполнения поворотной части канала не влияет на деформацию металла при установившемся процессе РКУ-прессования.

Учитывая тот факт, что заданным значением  $\mu = 0,1$  напряжений контактного трения было недостаточно для полного заполнения канала, расчет проводился с противодавлением. Величина противодавления составляла  $p_0 = 150$  МПа. Процесс деформирования прослежен за 60 этапов нагружения, на каждом из которых перемещение пуансона составляло 1 мм. При этом произошло заполнение выходной части канала металлом, и процесс вышел на установившийся (квазистационарный) режим.

#### *Вариант 1. $\Phi = 90^\circ$*

Вид исходных сеток конечных элементов для всех вариантов расчета представлен на рис. 4.9.

На рис. 4.10 представлены сетки конечных элементов для всех соотношений  $R/b$  при  $\Phi = 90^\circ$  в условиях установившегося процесса. Нерегулярная часть сетки, соответствующая угловой части канала в исходном состоянии, находится в концевой части кана-



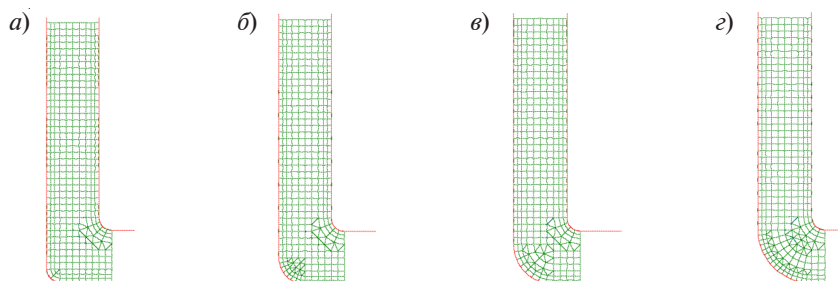


Рис. 4.9. Исходные сетки конечных элементов для  $\Phi = 90^\circ$ :  
 $a - R/b = 1:4$ ;  $b - R/b = 1:2$ ;  $v - R/b = 3:4$ ;  $z - R/b = 1:1$

ла; регулярная часть сетки наглядно показывает траектории течения узловых точек сетки конечных элементов.

Деформированное состояние серединной части заготовки соответствует простому сдвигу — исходные квадратные элементы превратились в параллелограммы. Конечные элементы,двигающиеся вдоль стенок канала и испытывающие действие сил трения и максимальное влияние неравномерности распределения гидростатических напряжений вдоль стенок кана-

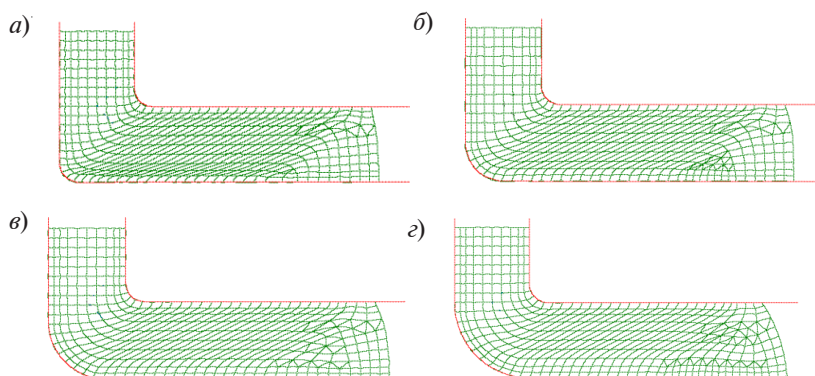


Рис. 4.10. Сетки конечных элементов в условиях установившегося процесса деформирования в канале с углом  $\Phi = 90^\circ$ :  
 $a - R/b = 1:4$ ;  $b - R/b = 1:2$ ;  $v - R/b = 3:4$ ;  $z - R/b = 1:1$

ла (рис. 4.11), деформируются не только сдвигом, но и за счет удлинения и укорочения.

При этом вдоль наружной стенки канала обнаруживается немонотонность процесса деформирования: гидростатические напряжения при переходе через очаг деформации меняют знак. Прилегающие к внутренней стенке слои материала, находясь во входном канале, испытывают сжатие, а в выходном канале — растяжение.

В случае малопластичного материала, возникающие растягивающие напряжения могут стать причиной образования несплошностей на его поверхности. Подобная проблема возникла при РКУ-прессовании магниевого образца [99]. С увеличением радиуса внешнего сопряжения число продеформированных конечных элементов, отличающихся по своей форме от центральных, возрастает.

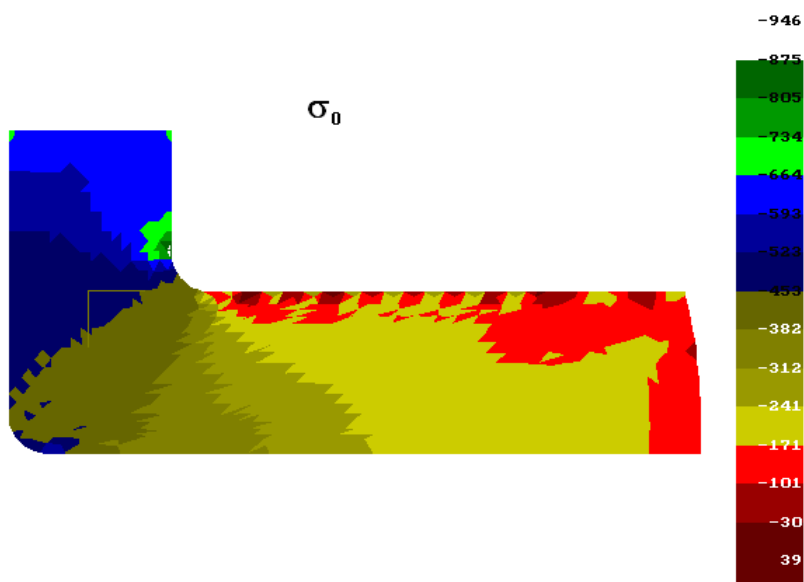


Рис. 4.11. Распределение гидростатических напряжений в продольном сечении заготовки при  $\Phi = 90^\circ$ ,  $R/b = 1:4$

На рис. 4.12 представлено распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 90^\circ$  для различных соотношений  $R/b$ . В случае  $R/b = 1:4$  образуется зона замедленного течения металла. В соответствии с условием неразрывности материала происходит возрастание сдвиговых деформаций на границе зоны. С увеличением  $R/b$  область замедленного течения исчезает. При приближении формы канала к радиальной ( $R/b = 3:4, 1:1$ ) на внешнем радиусе сопряжения слои металла двигаются с большей скоростью по сравнению с остальными. В то же время на внутреннем радиусе скорость движения металла замедляется. Такое поведение объясняется существенной разницей в расстояниях, которые должны пройти соседние слои металла. Необходимость поддержания постоянства секундного объема металла по сечению приводит к искажению первоначально равномерного поля скоростей и, следовательно, поля деформаций, в том числе упругих.

Поскольку при РКУ-прессовании деформированное состояние обеспечивается преимущественно за счет больших значений сдвиговых (смешанных) компонент тензора деформации,

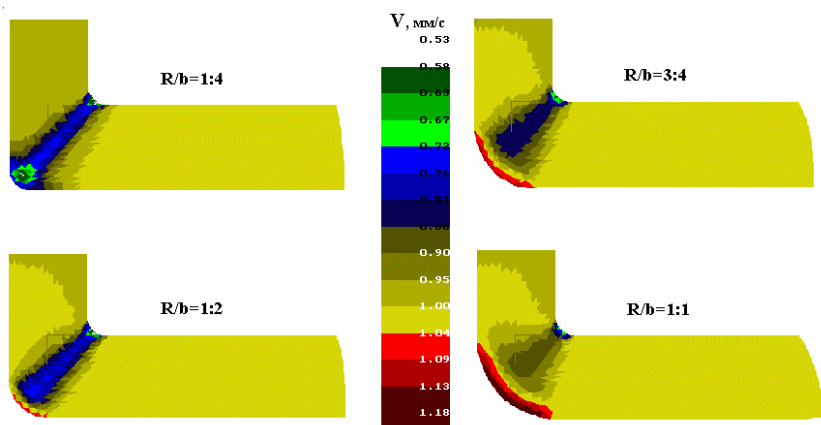


Рис. 4.12. Распределение скоростей течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 90^\circ$  для различных соотношений  $R/b$

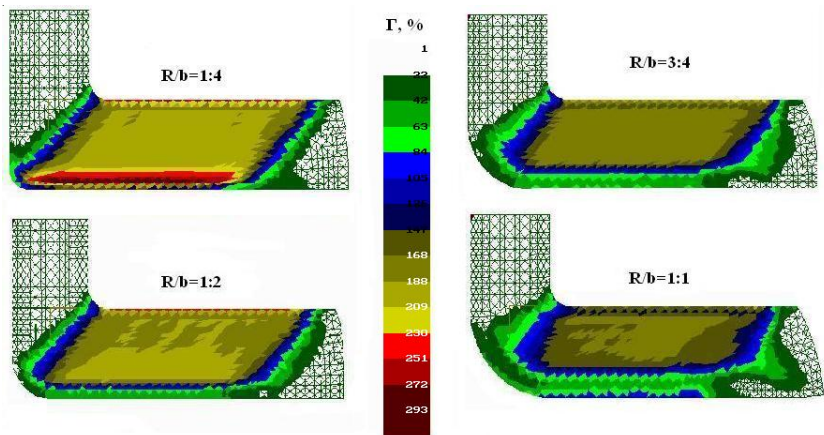


Рис. 4.13. Распределение интенсивности деформаций сдвига в продольной плоскости канала при  $\Phi = 90^\circ$  для различных соотношений  $R/b$

для его количественной оценки целесообразнее использовать инвариантную характеристику — интенсивность деформаций сдвига  $\Gamma$ .

Характер распределения интенсивности деформаций сдвига  $\Gamma$  в продольном сечении исследованных каналов представлен на рис. 4.13.

Если не брать в расчет приконтактные зоны, где есть влияние сил трения, при установившемся процессе прессования распределение интенсивности деформаций сдвига везде неравномерное. Особенно сильно это проявляется при соотношениях  $R/b = 1:4$  и  $1:1$ . В условиях противодействия происходит заполнение углового канала, сечение которого, являясь постоянным на прямолинейных участках, с уменьшением соотношения  $R/b$  значительно изменяется на участке поворота.

#### *Вариант 2. $\Phi = 105^\circ$*

Исходные сетки конечных элементов для всех исследуемых вариантов исполнения данного канала представлены на рис. 4.14.

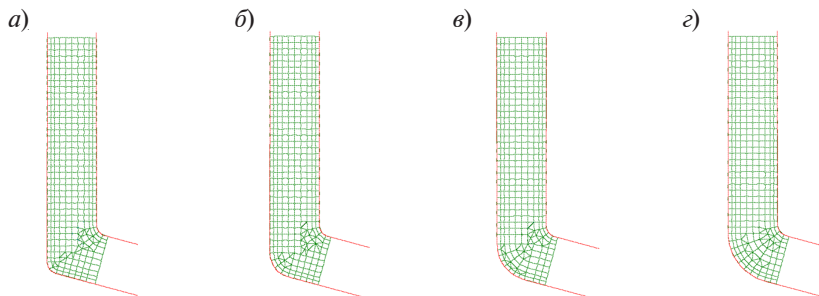


Рис.4.14. Исходные сетки конечных элементов для  $\Phi = 105^\circ$ :  
 $a - R/b = 1:4$ ;  $б - R/b = 1:2$ ;  $в - R/b = 3:4$ ;  $г - R/b = 1:1$

На рис. 4.15 представлены сетки конечных элементов для всех соотношений  $R/b$  при  $\Phi = 105^\circ$  в условиях установившегося процесса. Регулярная часть сетки наглядно показывает траектории течения узловых точек сетки конечных элементов.

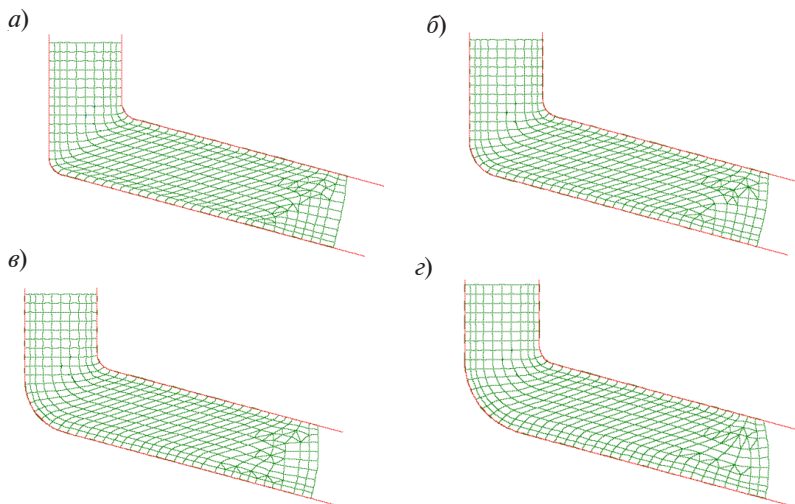


Рис.4.15. Сетки конечных элементов в условиях установившегося процесса деформирования в канале с углом  $\Phi = 105^\circ$ :  
 $a - R/b = 1:4$ ;  $б - R/b = 1:2$ ;  $в - R/b = 3:4$ ;  $г - R/b = 1:1$

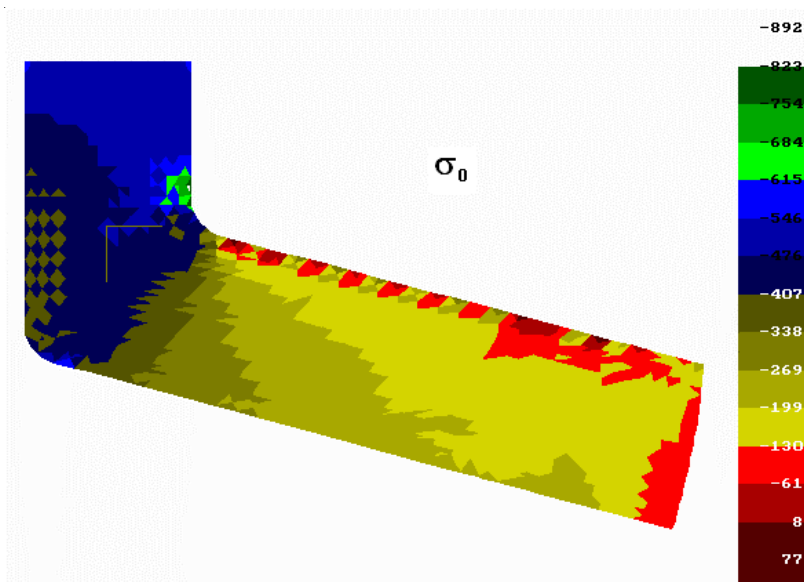


Рис. 4.16. Распределение гидростатических напряжений в продольном сечении заготовки при  $\Phi = 105^\circ$ ,  $R/b = 1:4$

На приведенных сетках хорошо видна область, где исходные квадратные элементы превратились в параллелограммы. Ее размеры больше, чем в прямоугольном канале. Деформированное состояние этой области соответствует простому сдвигу. При приближении формы канала к радиальной прослеживается та же тенденция, что и при  $\Phi = 90^\circ$ . Краевые эффекты также связаны с неравномерностью распределения гидростатических напряжений вдоль стенок канала (рис. 4.16). При этом величина растягивающих напряжений возрастает, еще сильнее подчеркивая выявленную ранее немонотонность процесса деформирования.

На рис. 4.17 представлена эпюра скоростей течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 105^\circ$  для различных соотношений  $R/b$ . Для данного угла пересечения также можно отметить образование зоны замедленного течения. Однако раз-

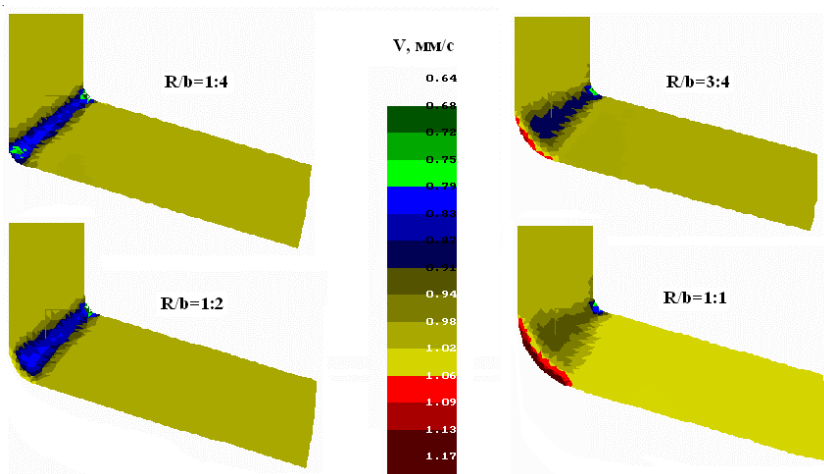


Рис. 4.17. Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 105^\circ$  для различных соотношений  $R/b$

ность скоростей в случае  $R/b = 1:4$  меньше, в отличие от своего аналога при  $\Phi = 90^\circ$ . Поэтому влияние образующейся области замедленного течения уже в случае  $R/b = 1:2$  практически не заметно.

При приближении формы канала к радиальной характер течения слоев металла вдоль внешнего радиуса сопряжения меняется. Причина та же: необходимость поддержания постоянства секундного объема металла по сечению.

Для количественной оценки накопленных сдвиговых деформаций на рис. 4.18 представлен характер распределения интенсивности деформаций сдвига в продольном сечении исследованных каналов.

Как и в случае с прямоугольным каналом, для данного угла пересечения при установившемся процессе прессования распределение интенсивности деформаций сдвига также не везде является равномерным. Особенно сильно это проявляется опять при соотношениях  $R/b = 1:4$  и  $1:1$ .

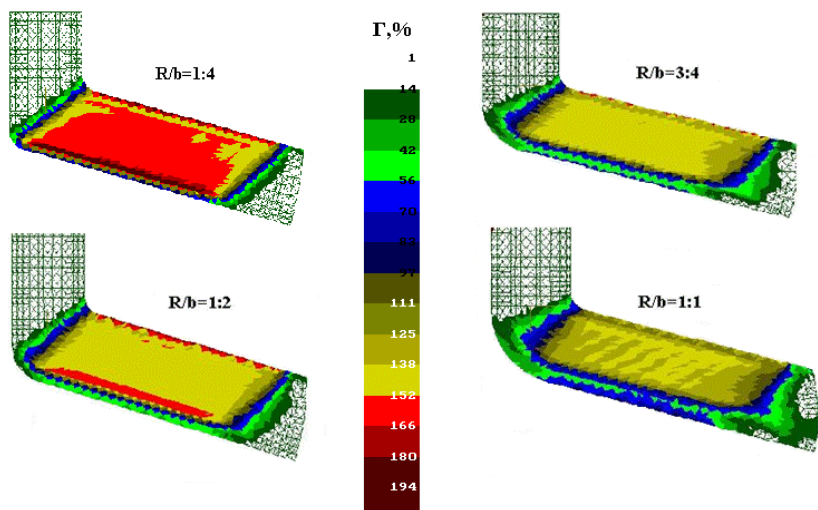


Рис. 4.18. Распределение интенсивности деформаций сдвига в продольной плоскости канала при  $\Phi = 105^\circ$  для различных соотношений  $R/b$

*Вариант 3.  $\Phi = 120^\circ$*

Исходные сетки конечных элементов для всех исследуемых вариантов расчета представлены на рис. 4.19.

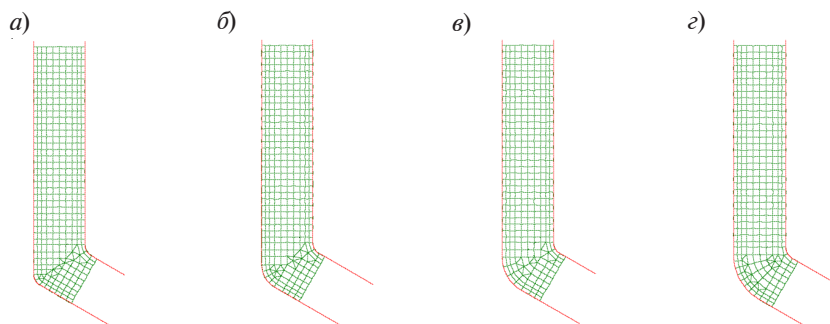


Рис. 4.19. Исходные сетки конечных элементов для  $\Phi = 120^\circ$ :  
 $a - R/b = 1:4$ ;  $б - R/b = 1:2$ ;  $в - R/b = 3:4$ ;  $г - R/b = 1:1$



На рис. 4.20 представлены сетки конечных элементов для всех соотношений  $R/b$  при  $\Phi = 105^\circ$  в условиях установившегося процесса. Регулярная часть сетки наглядно показывает траектории течения узловых точек сетки конечных элементов.

На приведенных сетках хорошо видно, что область, деформированное состояние которой соответствует простому сдвигу, занимает практически все сечение заготовки. С увеличением соотношения  $R/b$ , как и в предыдущих случаях, вдоль наружной стенки выходной части канала возрастает количество элементов, в которых деформированное состояние не соответствует

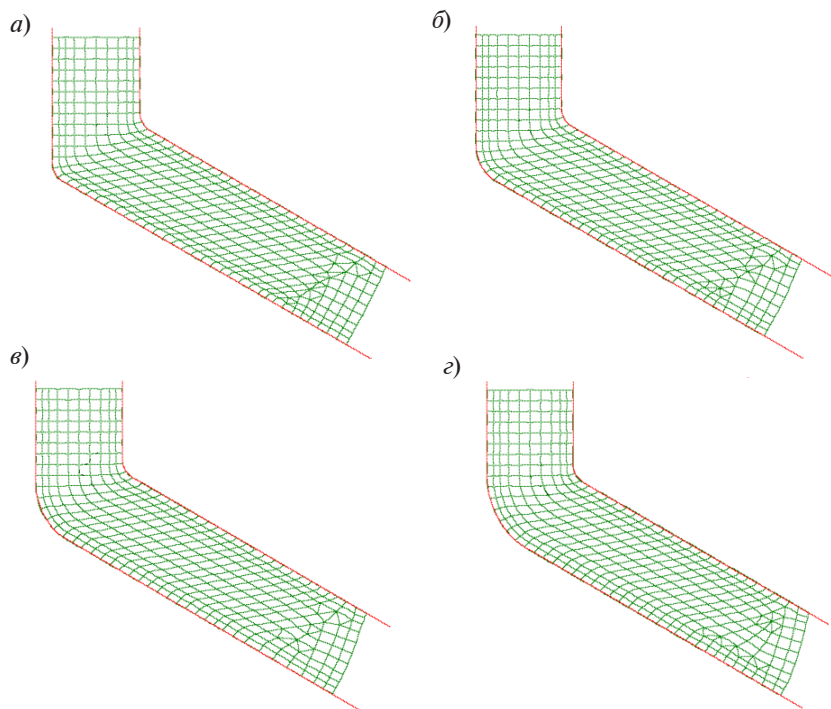


Рис. 4.20. Сетки конечных элементов в условиях установившегося процесса деформирования в канале с углом  $\Phi = 120^\circ$ :

$a - R/b = 1:4$ ;  $б - R/b = 1:2$ ;  $в - R/b = 3:4$ ;  $г - R/b = 1:1$

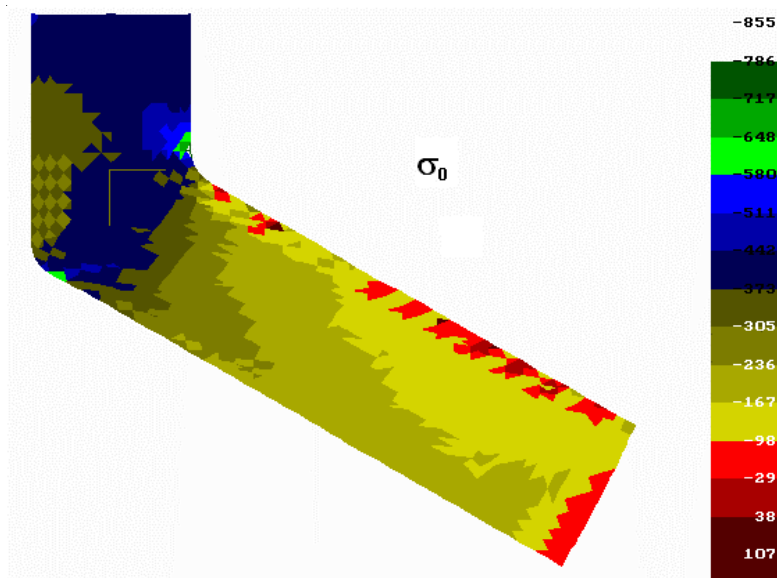


Рис. 4.21. Распределение гидростатических напряжений в продольном сечении заготовки при  $\Phi = 120^\circ$ ,  $R/b = 1:4$

простому сдвигу. Распределение гидростатических напряжений в продольном сечении заготовки представлено на рис. 4.21.

Увеличение угла  $\Phi$  ведет к росту растягивающих напряжений, которые возникают в материале заготовки вдоль внутренней стенки выходного канала.

На рис. 4.22 представлено распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 120^\circ$  для различных соотношений  $R/b$ . Область замедленного течения, которую теперь можно видеть только в случае  $R/b = 1:4$ , имеет совсем небольшое влияние на характер течения металла в канале. С увеличением  $R/b$ , как и в предыдущих вариантах, на внешнем радиусе сопряжения слои металла начинают двигаться быстрее по сравнению с остальными. Это приводит к искажению первоначально равномерного поля скоростей и поля деформаций.

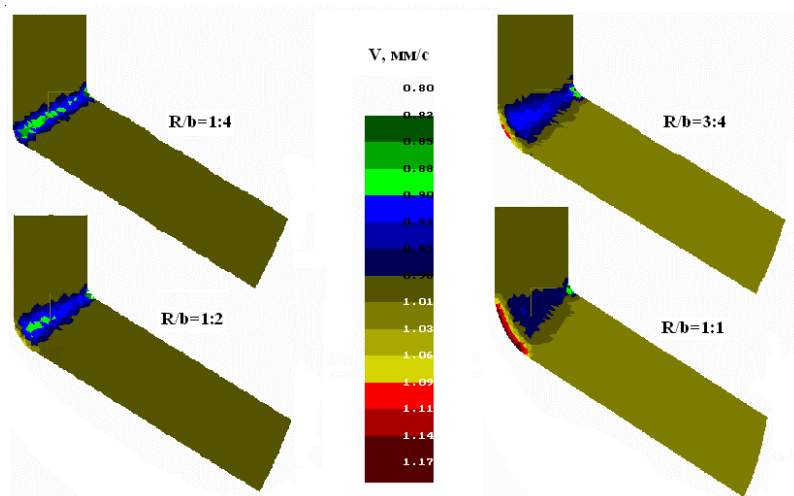


Рис. 4.22. Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 120^\circ$  для различных соотношений  $R/b$

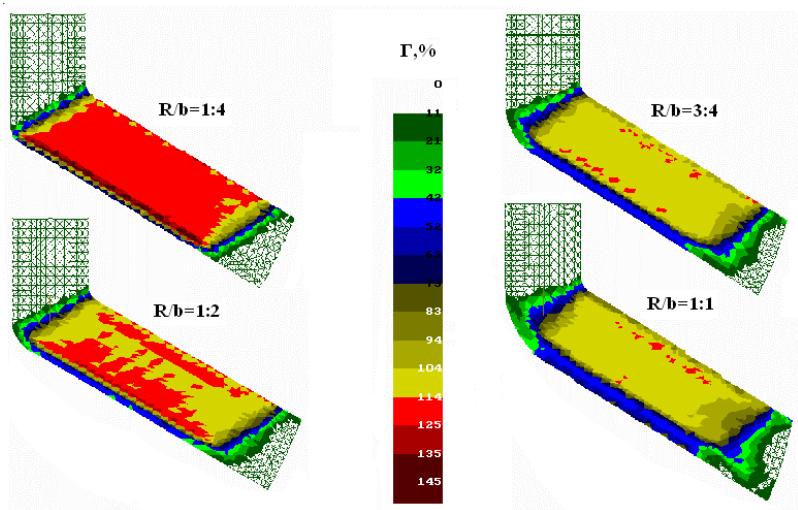


Рис. 4.23. Распределение интенсивности деформаций сдвига в продольной плоскости канала при  $\Phi = 120^\circ$  для различных соотношений  $R/b$

Для количественной оценки накопленных сдвиговых деформаций на рис. 4.23 представлен характер распределения интенсивности деформаций сдвига в продольном сечении исследованных каналов.

Для данного угла пересечения при установившемся процессе прессования распределение интенсивности сдвиговых деформаций с увеличением соотношения  $R/b$  также становится более неравномерным. Особенно сильно это проявляется при  $R/b = 1:1$ .

### ***Оценка неравномерности деформированного состояния***

Распределения интенсивности деформаций сдвига, построенные для различных вариантов исполнения канала, выявили неравномерность этой характеристики. В условиях установившегося процесса РКУ-прессования характер неравномерности распределения величины  $\Gamma$  целесообразнее исследовать в поперечном сечении заготовки. На рис. 4.24 представлены распределения интенсивности деформаций сдвига по ширине поперечного сечения заготовки для различных вариантов исполнения канала при установившемся процессе РКУ-прессования.

При угле  $\Phi = 90^\circ$  интенсивность деформаций сдвига, найденная с позиций теории жесткопластического течения, должна быть в пределах  $\Gamma = 1,75-2$  в зависимости от угла сопряжения прямолинейных участков канала  $\Psi$ .

Средний уровень интенсивности сдвиговых деформаций на участках, удаленных от поверхностей канала, абсолютно точно соответствует значениям, полученным с позиций теории линий скольжения. При  $R/b = 1:1$ , соответствующем радиальному каналу, интенсивность деформаций сдвига близка к нижней границе значений  $\Gamma$ . По мере уменьшения радиуса перехода средний уровень интенсивности сдвиговой деформации возрастает, протяженность прямолинейного участка (рис. 4.24, *a*) увеличивается. Наличие последнего указывает на существование в заготовке равномерного поля сдвиговых деформаций. Очевидно, чем меньше соотношение  $R/b$ , тем более равномерным является деформированное состояние материала. И наоборот, при приближении

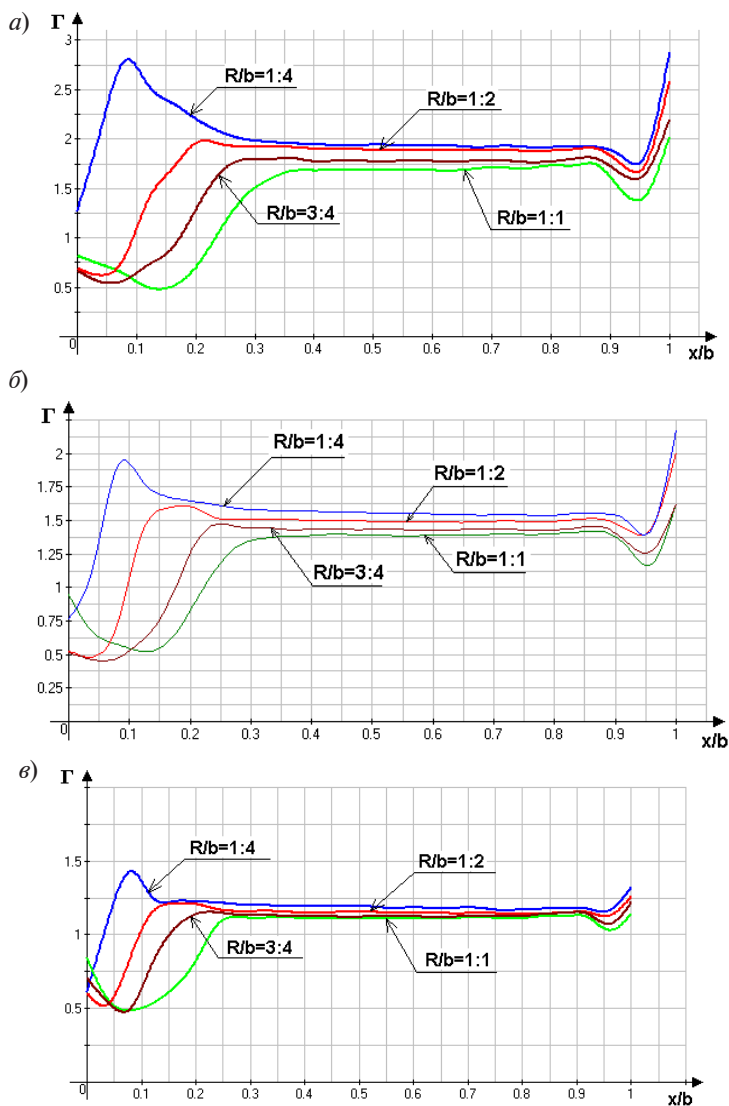


Рис. 4.24. Распределение интенсивности деформаций сдвига по поперечному сечению канала для всех вариантов расчета:  
 а —  $\Phi = 90^\circ$ ; б —  $\Phi = 105^\circ$ ; в —  $\Phi = 120^\circ$

формы канала к радиальной эта равномерность уменьшается, общий уровень интенсивности сдвиговых деформаций снижается, а деформированное состояние становится более сложным.

При угле  $\Phi = 105^\circ$  интенсивность деформаций сдвига, найденная с позиций теории жесткопластического течения, должна быть в пределах  $\Gamma = 1,3-1,53$  в зависимости от угла сопряжения прямолинейных участков канала  $\Psi$ .

Средний уровень интенсивности сдвиговых деформаций на участках, удаленных от поверхностей канала, как и в случае прямоугольного канала, абсолютно точно соответствует значениям, полученным с позиций теории линий скольжения. При  $R/b = 1:1$ , соответствующем радиальному каналу, интенсивность деформаций сдвига также близка к нижней границе значений  $\Gamma$ . По мере уменьшения радиуса перехода средний уровень интенсивности деформации возрастает, протяженность прямолинейного участка (рис. 4.24,б) увеличивается. Причем для данного угла прямолинейный участок больше, чем в прямоугольном канале, т.е. деформированное состояние заготовки в этом случае более равномерно.

При угле  $\Phi = 120^\circ$  интенсивность деформаций сдвига, найденная с позиций теории жесткопластического течения, должна быть в пределах  $\Gamma = 1,12-1,21$  в зависимости от угла сопряжения прямолинейных участков канала  $\Psi$ .

Средний уровень интенсивности сдвиговых деформаций на участках, удаленных от поверхностей канала, также абсолютно точно соответствует теоретическим значениям. В радиальном канале интенсивность деформаций сдвига близка к нижней границе значений  $\Gamma$ . С уменьшением радиуса перехода, возрастает средний уровень интенсивности деформации (рис. 4.24,в). Влияние внешнего радиуса не столь значительно, как в предыдущих вариантах, и распределение характеризуется достаточно большой протяженностью прямолинейного участка. Это означает, что деформированное состояние заготовки еще более равномерно.

Для численной оценки неравномерности распределения сдвиговых деформаций по сечению заготовки был введен параметр  $q$ :

$$q = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(\Gamma_{\text{ср}} - \Gamma_i)^2} p_i}{\Gamma_{\text{ср}} 100}, \quad (4.1)$$

где  $\Gamma_{\text{ср}}$  — среднее значение интенсивности сдвиговых деформаций по сечению заготовки;  $\Gamma_i$  — значение интенсивности сдвиговых деформаций в  $i$ -й области заготовки, которое принадлежит данному уровню деформаций;  $p_i$  — доля соответствующей области. Когда деформация заготовки равномерна, параметр  $q$  равен нулю. С увеличением этого параметра поле деформаций становится менее равномерным. Разбивка заготовки на области производилась исходя из точности, принятой в методе конечных элементов при расчете; она составляла 5 %. В результате внутри каждой  $i$ -й области все значения отличаются не более чем на 10 %.

Данные расчета параметра неравномерности  $q$  для всех исследуемых вариантов исполнения канала сведены в табл. 4.3.

В таблице также представлены значения интенсивности деформаций сдвига  $\Gamma^{\text{теор}}$ , полученные из аналитического решения. Как видно, эти данные хорошо согласуются с результатами расчета  $\Gamma_{\text{ср}}$ .

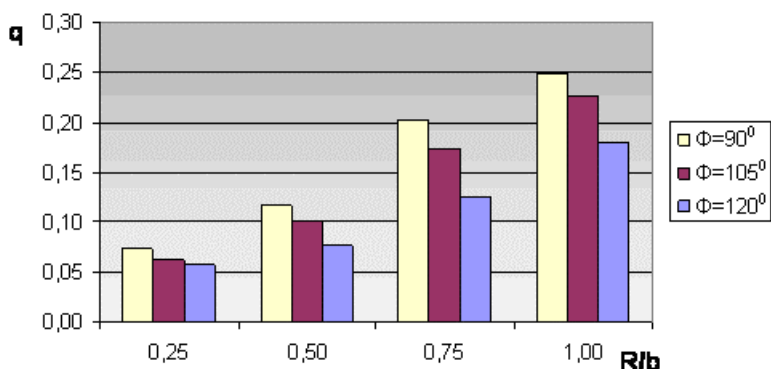


Рис. 4.25. Значения параметра неравномерности распределения интенсивности сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки в зависимости от геометрических характеристик канала

Таблица 4.4

**Расчет параметра неравномерности распределения  
сдвиговых деформаций**

| Φ, град | $R/b$ | Ψ, град | Г <sub>теор</sub> | Г <sub>ср</sub> | $q$   |
|---------|-------|---------|-------------------|-----------------|-------|
| 90°     | 1:4   | 18      | 1,841             | 2,033           | 0,074 |
|         | 1:2   | 40,25   | 1,703             | 1,749           | 0,116 |
|         | 3:4   | 65,48   | 1,606             | 1,549           | 0,202 |
|         | 1:1   | 90      | 1,571             | 1,408           | 0,232 |
| 105°    | 1:4   | 16,25   | 1,453             | 1,560           | 0,059 |
|         | 1:2   | 35,01   | 1,379             | 1,411           | 0,087 |
|         | 3:4   | 55,24   | 1,327             | 1,263           | 0,199 |
|         | 1:1   | 75      | 1,309             | 1,214           | 0,227 |
| 120°    | 1:4   | 13,76   | 1,114             | 1,181           | 0,058 |
|         | 1:2   | 28,82   | 1,079             | 1,101           | 0,076 |
|         | 3:4   | 44,54   | 1,055             | 1,052           | 0,124 |
|         | 1:1   | 60      | 1,047             | 1,004           | 0,181 |

На рис. 4.25 в виде гистограммы представлены значения параметра неравномерности распределения сдвиговых деформаций для всех расчетных вариантов исполнения канала.

Из анализа данных рис. 4.25 видно, что чем ближе канал по форме к радиальному, тем более неравномерным становится распределение сдвиговых деформаций в объеме заготовки. При увеличении угла пересечения каналов поле сдвиговых деформаций становится более равномерным.

#### 4.2. Влияние контактного трения

В условиях объемного напряженного состояния контактное трение может оказывать заметное влияние на напряженно-деформированное состояние металла, а также существенно изменять силовые параметры процесса.

Контактное трение приводит к возникновению неравномерности деформации или усиливает эту неравномерность, если



последняя определяется самим характером осуществляемой операции [100]. Особенно велико это влияние в тех случаях, когда образуется область замедленного течения металла. Помимо того, что замедляется движение по поверхности инструмента, внутри обрабатываемого тела возникают растягивающие напряжения, которые в случае мало пластичного материала могут стать причиной нарушения сплошности материала.

В процессах обработки металла давлением используется понятие “кажущегося” коэффициента трения [101], который определяется из закона Кулона:

$$\mu = \tau / \sigma, \quad (4.2)$$

где  $\tau$  — касательные напряжения;  $\sigma$  — нормальные напряжения, действующие на контактной поверхности. При увеличении нормального давления касательные напряжения на контакте приобретают максимально возможные значения, равные пределу текучести материала на сдвиг  $\tau = K/2$ , здесь  $K$  — предел текучести при данных условиях обработки металла. Тогда определение величины  $m$  осуществляется в соответствии с законом Прандтля.

В процессе РКУ-прессования контактное трение выполняет еще одну существенную функцию — оно создает противодействие, т.е. повышает гидростатическое давление, необходимое для формирования схемы простого сдвига. При его отсутствии возникает схема чистого сдвига.

Как известно, в процессах прессования довольно часто очаг деформации характеризуется сильной неоднородностью деформаций. Конечно-элементный анализ влияния геометрии канала при РКУ-прессовании показал, что очаг деформации крайне неоднороден, и возможно образование областей замедленного течения материала. Очевидно, что наибольшее влияние контактного трения на напряженно-деформированное состояние заготовки будет оказываться именно в этих случаях.

Кроме того, распределение контактных напряжений вдоль стенок канала также характеризуется значительной неравномерностью. В таких условиях возможна реализация сразу всех видов

трения: сухого, граничного и жидкостного [102]. На величину трения влияет достаточно большой ряд факторов, которые могут создавать различные условия трения во времени и на разных участках контактной поверхности.

В условиях проведения процесса РКУ-прессования по длине канала меняются и степень деформации, и скорость скольжения. Эти обстоятельства предопределяют возможность пользоваться лишь некоторой осредненной характеристикой трения, значение которой определяется из соотношения (4.2).

Контактное трение в конечном итоге преодолевается активной нагрузкой. Следовательно, оно увеличивает необходимое деформирующее усилие. Увеличение усилия может быть весьма заметным — в несколько раз.

#### ***4.2.1. Установившаяся стадия процесса***

Конечно-элементный анализ был выполнен для трех вариантов каналов с углами пересечения  $\Phi = 90, 105, 120^\circ$ . Поскольку параметр неравномерности имел наименьшие значения при соотношении  $R/b = 1:4$ , то влияние контактного трения исследовалось только для этого случая. Значения характеристики трения на поверхности контакта стенок канала и материала принимались следующие:  $\mu = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$ . Считается, что поворотная часть канала уже заполнена металлом.

Процесс деформирования прослежен за 35 этапов нагружения, на каждом из которых перемещение пуансона составляло 1 мм. При этом произошло заполнение выходной части канала металлом, и процесс вышел на установившийся (квазистационарный) режим.

##### ***Вариант 1. $\Phi = 90^\circ$***

В условиях отсутствия контактного трения металл не заполняет внешний угол канала (рис. 4.26,*а*) и сравнительно легко проходит поворот. При увеличении трения происходит вынужденное заполнение внешнего угла (рис. 4.26,*б*), что влечет за собой образование там зоны замедленного течения, равно как и с противоположной стороны (рис. 4.27). Причем с увеличением

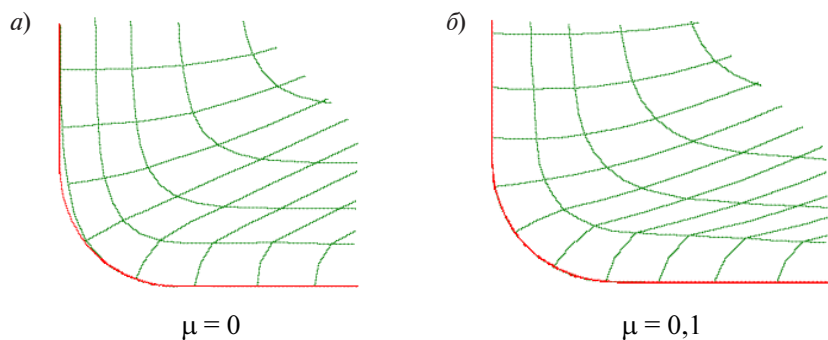


Рис. 4.26. Фрагменты сетки конечных элементов в угловой части канала для  $\Phi = 90^\circ$ : а —  $\mu = 0$ ; б —  $\mu = 0,1$

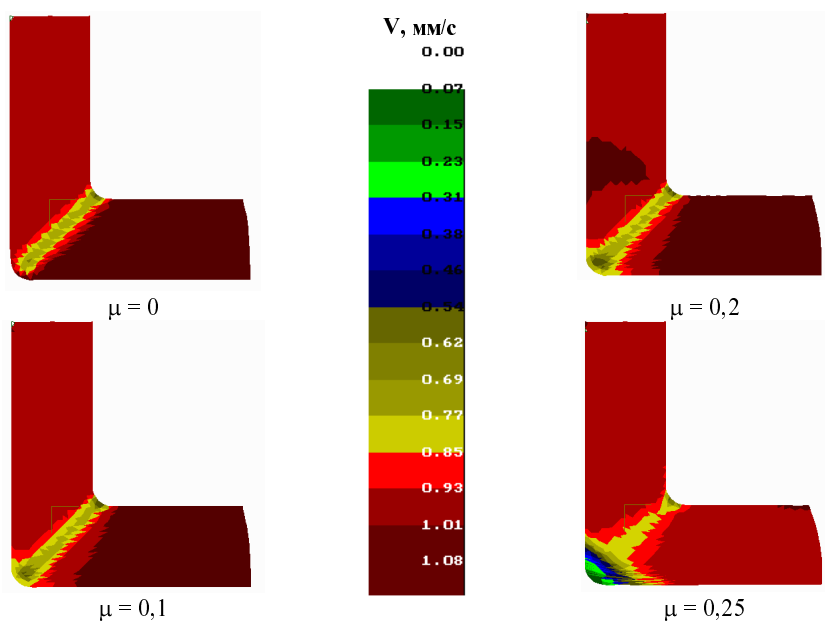


Рис. 4.27 Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 90^\circ$  для различных условий трения

т в очаге деформации происходит локализация областей замедленного течения металла с последующим смещением их от центра к краям заготовки. Наибольшее влияние на характер течения металла оказывает застойная зона, образующаяся со стороны внешнего радиуса. В результате внутри материала на границе с этой зоной по мере увеличения контактного трения возникает большая разность скоростей течения. В случае  $\mu = 0,25$  значения скорости течения в застойной зоне и основного потока различаются на порядок. Это приводит к возникновению неравномерности распределения сдвиговых деформаций в продольной плоскости канала (рис. 4.28). С увеличением внешнего трения интервал изменения скоростей на рис. 4.28 расширяется, указывая тем самым на растущую неоднородность приведенного параметра.

В угловом канале величина  $\Gamma$  достигает более 550 %. Крайне неоднородный характер течения металла в таких условиях, может привести к нарушению сплошности образца. По этой причине для случая  $\mu = 0,3$  расчет не проводился.

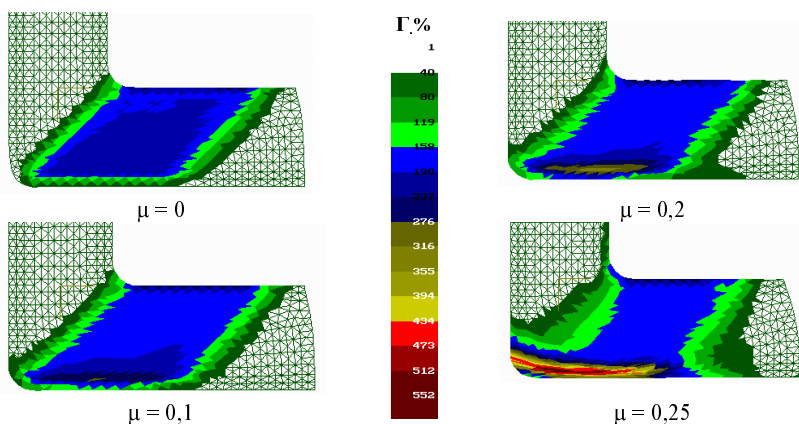


Рис. 4.28. Распределение интенсивности деформаций сдвига в продольной плоскости канала при  $\Phi = 90^\circ$  для различных условий трения

Вдоль внутренней стенки канала, где ранее был обнаружен эффект немонотонности деформации, возрастающие силы трения его только усиливают. В результате величина  $\Gamma$  также возрастает.

Для оценки влияния контактного трения на силовые характеристики процесса РКУ-прессования были построены распределения напряжений под пуансоном (рис. 4.29).

Из анализа рис. 4.29 следует, что контактное трение способно в несколько раз повысить напряжения и, соответственно, усилие прессования. Суммарное увеличение усилия на исследуемом диапазоне варьирования характеристики трения составило 3,5 раза. Причем наибольший рост отмечается на интервале  $\mu = 0,1-0,2$ , где усилие прессования возрастает в 2 раза. Дальнейшее увеличение внешнего трения не вызывает столь сильного повышения нагрузки. Также с ростом трения сильнее проявля-

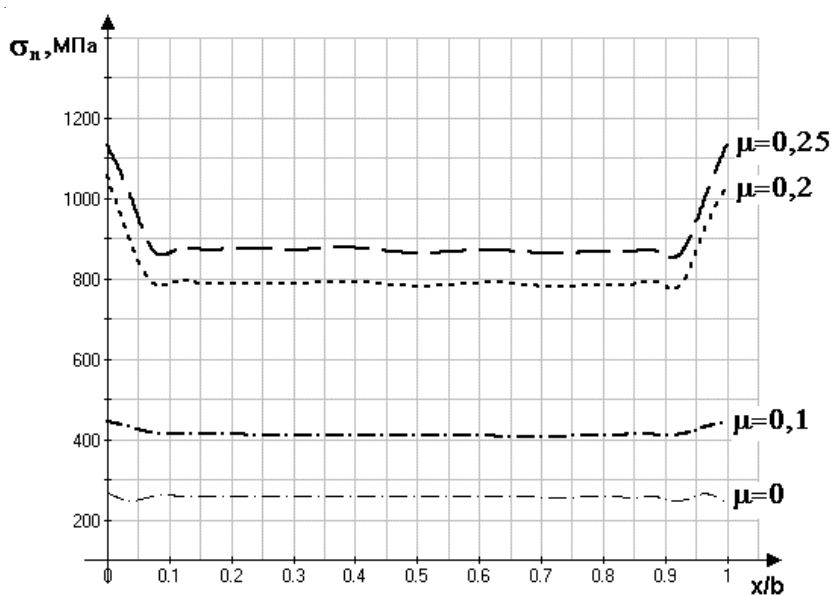


Рис. 4.29. Распределение напряжений под пуансоном в прямоугольном канале для разных условий контактного трения на стадии  $\Delta h = 34$  мм

ются и краевые эффекты, где происходит контакт деформируемого материала со стенками канала.

### Вариант 2. $\Phi = 105^\circ$

Поля скоростей течения металла в канале с углом  $\Phi = 105^\circ$  при различных условиях трения представлены на рис. 4.30. Как и в случае прямоугольного канала, с ростом характеристики трения в очаге деформации по краям формируются области замед-

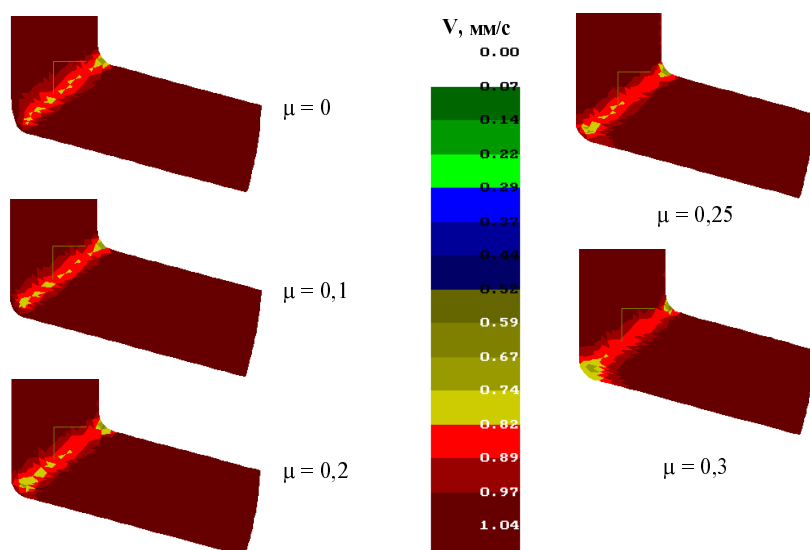


Рис. 4.30. Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 105^\circ$  для различных условий трения

ленного течения. Со стороны внешнего радиуса поворота канала торможение слоев металла происходит сильнее по сравнению с противоположной стороной. Однако наблюдаемое замедление не столь резко выражено, как в прямоугольном канале.

На рис. 4.31 представлено распределение интенсивности сдвиговых деформаций для различных условий трения в канале с углом пересечения  $105^\circ$ .

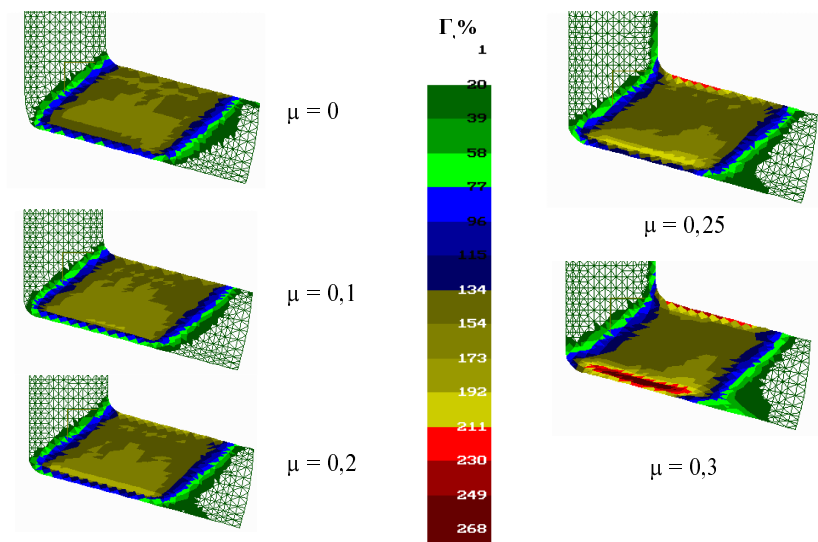


Рис. 4.31. Распределение максимальных сдвиговых деформаций в продольной плоскости канала при  $\Phi = 105^\circ$  для различных условий трения

С увеличением внешнего трения столь видимые изменения в характере течения материала проявляются при  $\mu = 0,2$ . Это связано с тем, что при угле  $\Phi = 105^\circ$  образуется большой по величине зазор вдоль внешней стенки перед входом в очаг деформации. С ростом контактного трения этот зазор исчезает, и появляется неравномерность распределения интенсивности сдвиговых деформаций. По сравнению с прямоугольным каналом указанная неравномерность меньше. В то же время вдоль внутренней стенки канала отмечается повышение роли краевых эффектов.

Для оценки влияния условий контактного трения в канале с углом  $\Phi = 105^\circ$  на силовые характеристики процесса на рис. 4.32 представлено распределение напряжений под пуансоном.

Из анализа рис. 4.32 следует, что для данного варианта исполнения канала, увеличение внешнего трения тоже ведет к повышению усилия прессования в несколько раз. При этом

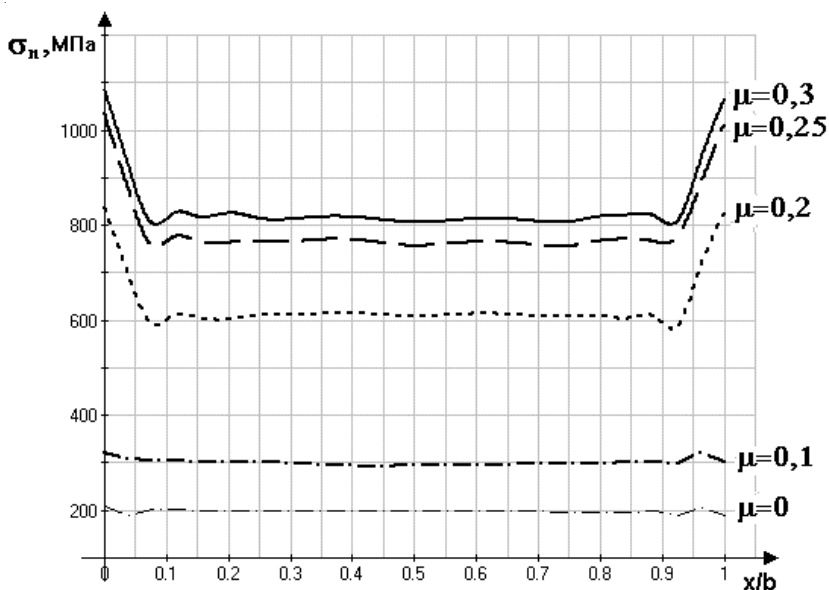


Рис. 4.32. Распределение напряжений под пуансоном в канале с углом  $\Phi = 105^\circ$  для разных условий контактного трения на стадии  $\Delta h = 34$  мм

наибольший рост отмечается также на интервале  $\mu = 0,1-0,2$ . С ростом трения до  $\mu = 0,25$  происходит дальнейшее повышение нагрузки, но с меньшим приращением. При переходе через  $\mu = 0,25$  последнее заметно снижается. Наблюдаемое расширение диапазона активного влияния трения на усилие прессования связано с уменьшением общего уровня достигаемых напряжений в рассматриваемом варианте исполнения канала по сравнению с прямоугольным.

### Вариант 3. $\Phi = 120^\circ$

Поля скоростей течения металла в канале с углом  $\Phi = 120^\circ$  при различных условиях трения представлены на рис. 4.33. С ростом контактного трения вдоль внутренней стенки канала перед входом в очаг деформации образуется зона, где слои



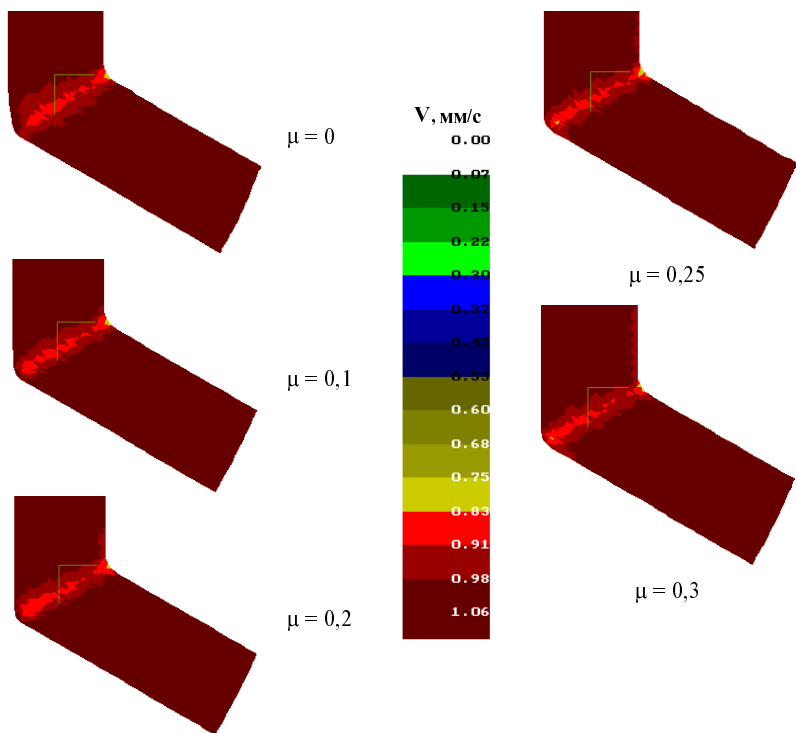


Рис. 4.33. Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при  $\Phi = 120^\circ$  для различных условий трения

металла имеют меньшую скорость, чем основной поток. В очаге деформации движение первых еще больше замедляется, а на выходе скорости сравниваются. Очевидно, что поверхностные слои материала в этом случае подвергаются растягивающим напряжениям.

Распределение интенсивности сдвиговых деформаций для различных условий трения в канале с углом пересечения  $120^\circ$  представлено на рис. 4.34.

При угле канала  $\Phi = 120^\circ$  появляющаяся неравномерность распределения величины  $\Gamma$  в большей степени связана с краевыми эффектами, которые возникают вдоль внутренней стенки

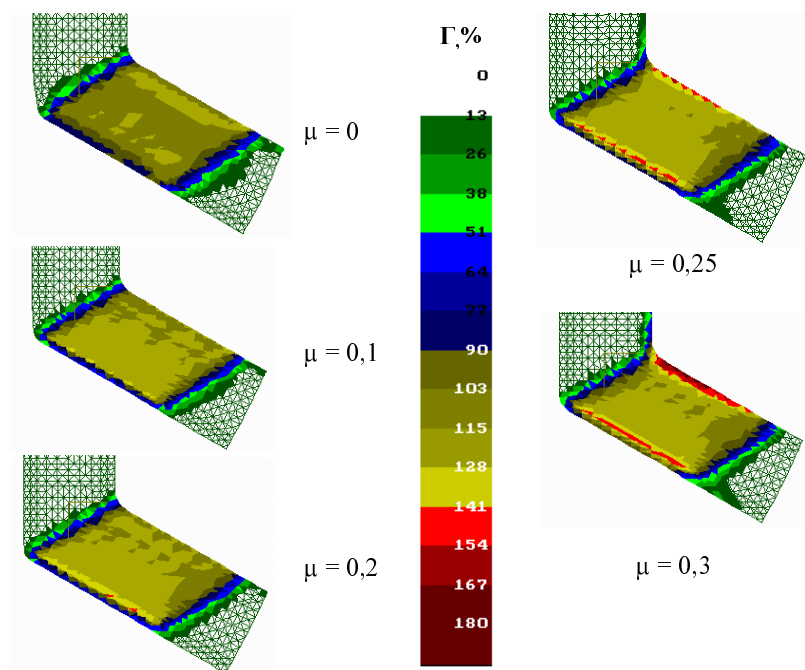


Рис. 4.34. Распределение максимальных сдвиговых деформаций в продольной плоскости канала при  $\Phi = 120^\circ$  для различных условий трения

канала. Немонотонность деформации, отмеченная ранее, усиливается с увеличением контактного трения. Со стороны внешнего радиуса сопряжения образуется большой зазор, который исчезает только при  $\mu = 0,2$ .

Распределение напряжений под пуансоном в зависимости от условий контактного трения в канале с углом  $\Phi = 120^\circ$  представлено на рис. 4.35.

Из анализа рис. 4.35 следует, что для данного варианта исполнения канала увеличение контактного трения тоже ведет к повышению усилия прессования в несколько раз. При этом интенсивное приращение усилия отмечается вплоть до  $\mu = 0,25$ . Диапазон активного влияния трения на усилие прессования

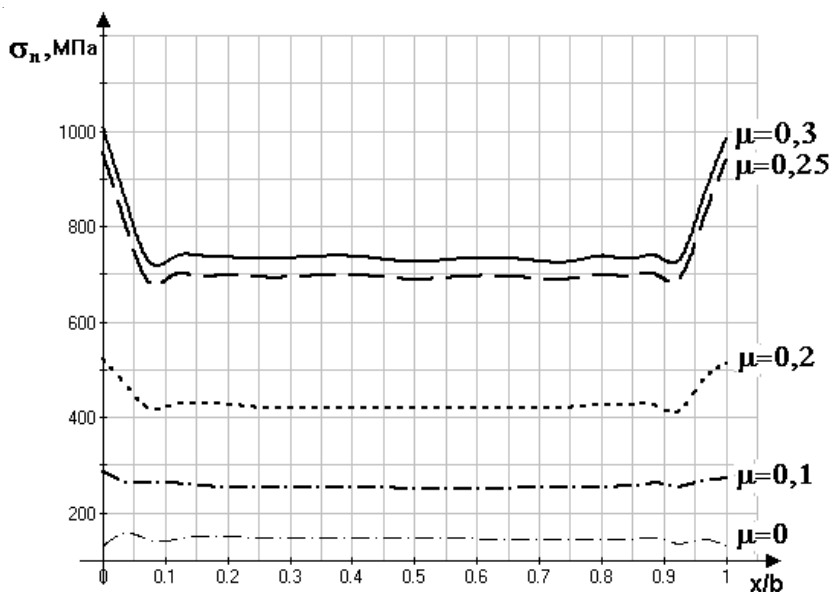


Рис. 4.35. Распределение напряжений под пуансоном в канале с углом  $\Phi = 120^\circ$  для разных условий контактного трения на стадии  $\Delta h = 34$  мм

становится еще больше, а общий уровень достигаемых напряжений в рассматриваемом варианте исполнения канала — меньше.

#### 4.2.2. Оценка неравномерности деформированного состояния

При различных условиях контактного трения в канале было отмечено возникновение неравномерного распределения величины интенсивности деформаций сдвига. По аналогии с исследованием влияния геометрии канала рассмотрим характер неравномерности распределения величины  $\Gamma$  в поперечном сечении канала. На рис. 4.36 представлены распределения интенсивности деформаций сдвига по поперечному сечению канала для различных углов пересечения и условий контактного трения.

Как было отмечено ранее, при отсутствии трения деформируемый материал не заполняет угловую часть канала и, соответ-

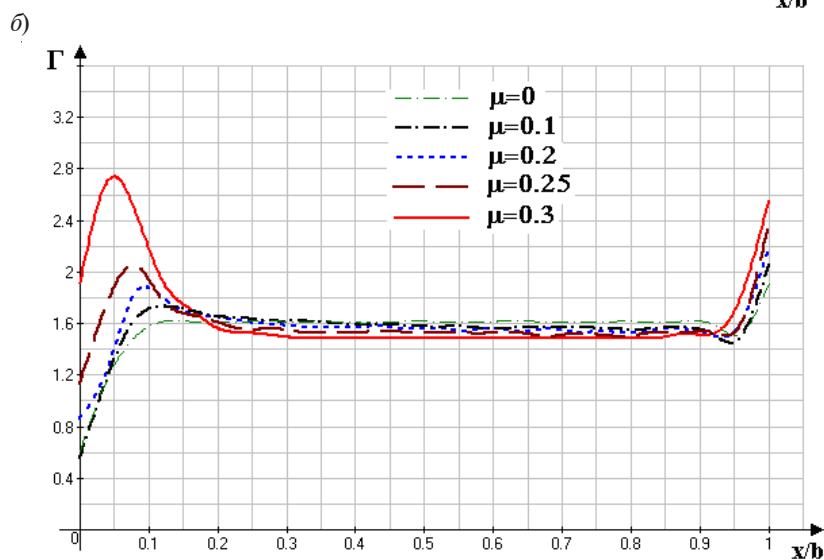
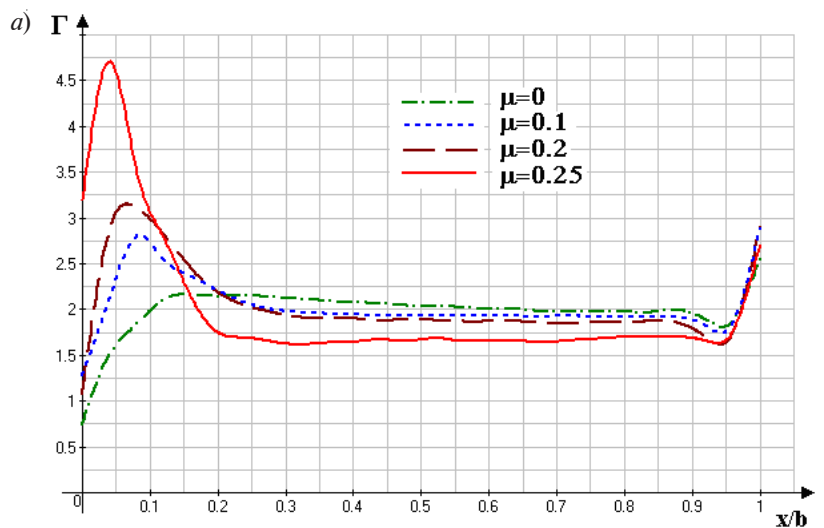
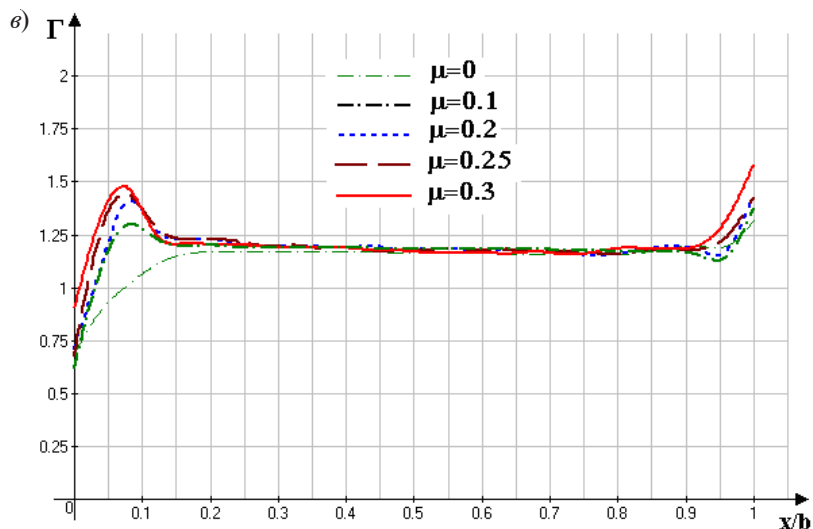


Рис. 4.36. Распределение интенсивности деформаций сдвига по поперечному сечению канала для различных углов пересечения и условий контактного трения:  
 $a - \Phi = 90^\circ$ ;  $б - \Phi = 105^\circ$ ;  $в - \Phi = 120^\circ$



Окончание рис. 4.36

ственно, распределение интенсивности сдвиговых деформаций более равномерно по сечению. Об этом свидетельствует большая протяженность прямолинейного участка кривой. С увеличением трения угловая часть заполняется, и со стороны внешнего радиуса наблюдается усиление возмущения. При увеличении угла  $\Phi$  это возмущение ослабевает. В то же время со стороны внутреннего радиуса наблюдается обратная картина: чем больше угол  $\Phi$ , тем более заметно влияние контактного трения на неравномерность распределения интенсивности сдвиговых деформаций по сечению.

Для оценки этой неравномерности опять воспользуемся параметром  $q$ . Значения параметра неравномерности распределения интенсивности сдвиговых деформаций при различных условиях контактного трения для всех вариантов угла  $\Phi$  представлены на рис. 4.37. Видно, что наибольшее влияние контактное трение оказывает на процесс РКУ-прессования в случае пересечения каналов под углом  $90^\circ$ . При больших углах пересечения каналов это влияние не столь велико и составляет около 10 %.

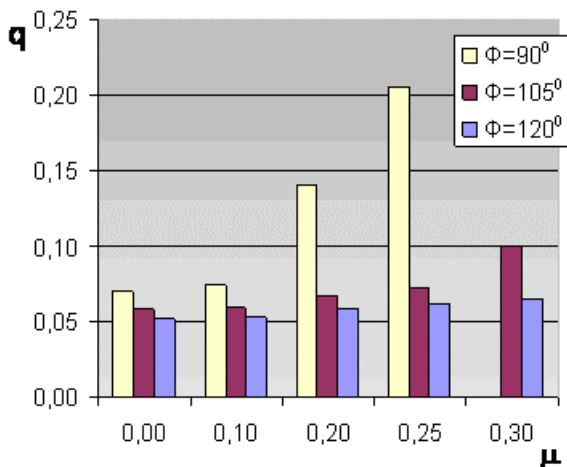


Рис. 4.37. Значения параметра неравномерности распределения интенсивности сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки при различных условиях трения на контактной поверхности для различной геометрии канала

#### 4.2.3. Сравнительный анализ результатов численного моделирования

Численные исследования процесса РКУ-прессования были проведены во всем реальном диапазоне варьирования геометрических параметров канала для прессования и условий трения.

Неустановившаяся стадия процесса сопровождается формированием переднего конца заготовки. Чем больше угол пересечения прямолинейных частей канала, тем сильнее отклонение формы переднего конца от исходной.

На эпюрах контактных напряжений были выявлены две локальные области максимальных контактных нормальных напряжений и закономерности изменения этих максимумов в зависимости от угла поворота канала.

Для всех вариантов геометрии канала получены эпюры скоростей течения металла при установившемся процессе прессова-

ния. При этом характер эпюры скоростей течения определяется соотношением  $R/b$ . В геометрическом очаге деформации углового канала распределение скоростей по поперечному сечению близко к равномерному; в радиальном — скорость возрастает от внутреннего угла к наружному. От угла поворота зависит лишь диапазон изменения скоростей: с уменьшением угла  $\Phi$  градиент скоростей возрастает.

Чем ближе канал по форме к радиальному, тем более неравномерным становится распределение сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки. При увеличении угла пересечения каналов поле сдвиговых деформаций становится более равномерным.

Зависимость усилия прессования от внешнего радиуса сопряжения носит противоположный характер. Величина усилия увеличивается с уменьшением угла пересечения каналов. Соотношение достигаемой интенсивности деформации и требуемого усилия прессования может быть критерием оптимизации процесса.

Чем больше трение, тем более неравномерной становится эпюра скоростей течения. Неравномерность распределения интенсивности деформаций с увеличением трения увеличивается в тем большей степени, чем меньше угол пересечения  $\Phi$ . За счет повышения гидростатического давления происходит заполнение угла канала и растет усилие прессования. Чем меньше угол пересечения  $\Phi$ , тем выше уровень напряжений под пуансоном и, как следствие, интенсивность роста прикладываемого усилия. Увеличение усилия в диапазоне варьирования характеристики трения  $\mu = 0-0,3$  составило 3,5 раза.

#### **4.3. Расчетно-экспериментальное исследование процесса РКУ-прессования**

Численное моделирование, результаты которого приведены в предыдущем разделе, позволило проанализировать влияние геометрических параметров канала и контактного трения на

кинематику процесса РКУ-прессования и напряженно-деформированное состояние материала в канале.

В ходе экспериментальных исследований предусматривалось:  
проанализировать кинематику течения реального материала в процессе РКУ-прессования с заданной геометрией канала с варьированием условий контактного трения;

получить сведения о деформированном состоянии металла;

измерить силовые параметры процесса.

оценить структуру и свойства деформированного металла.

#### ***4.3.1. Инструмент для РКУ-прессования***

На основании выводов, сделанных в предыдущей главе, был спроектирован и изготовлен составной инструмент для РКУ-прессования. Его общий вид представлен на рис. 4.38.

Все составные части выполнены из стали 40Х и имели после термической обработки поверхностную твердость 48–50 HRC.



Рис. 4.38. Инструмент для РКУ-прессования



Канал имеет следующие геометрические характеристики: 20×20×100 мм, угол пересечения входной и выходной частей  $\Phi = 105^\circ$ , угол поворота  $\Psi = 35^\circ$ , радиусы внутреннего и внешнего сопряжений равны 5 и 10 мм, соответственно.

### 4.3.2. Материал для РКУ-прессования

В качестве деформируемого материала использовался первичный алюминий технической чистоты марки А7. Химический состав по ГОСТ 11069-74 приведен в табл. 4.5.

Литая алюминиевая чушка обрабатывалась со всех сторон так, чтобы можно было использовать материал только из центральной области слитка.

Механические характеристики материала: модуль нормальной упругости 70000 МПа, коэффициент Пуассона 0,3. Зависимость предела текучести от степени деформации представлена в табл. 4.6. Значения, приведенные в таблице, были получены по результатам механических испытаний образцов из алюминия марки А7 на осадку (до  $\varepsilon = 90\%$ ) и по справочным данным [102].

Таблица 4.5

**Химический состав алюминия марки А7**

| Марка | Химический состав, % |                   |      |       |
|-------|----------------------|-------------------|------|-------|
|       | Al                   | примеси, не более |      |       |
|       |                      | Fe                | Si   | всего |
| А7    | 99,7                 | 0,16              | 0,16 | 0,30  |

Таблица 4.6

**Зависимость предела текучести алюминия марки А7 от степени деформации**

| Степень деформации $\varepsilon, \%$ | 0  | 10 | 20 | 40 | 80 | 100 |
|--------------------------------------|----|----|----|----|----|-----|
| $\sigma_T$ , МПа                     | 24 | 44 | 50 | 70 | 84 | 87  |

#### ***4.3.3. Анализ кинематики течения материала в канале (экспериментальные исследования влияния различных смазок на кинематику течения металла при РКУ-прессовании)***

Конечно-элементный анализ процесса РКУ-прессования для различных условий трения на контактной поверхности продемонстрировал (см. раздел 3), насколько велика роль этого фактора в данном процессе. Там же была показана высокая неравномерность распределения контактных напряжений вдоль стенок канала, что предопределяет тяжелые условия работы смазки.

Поэтому при проведении эксперимента использовались различные смазочные материалы на основе: жидкого растительного жира (смазка № 1); солей высших жирных кислот (смазка № 2); загущенных нефтяных масел (смазки № 3, 4, 5); твердого животного жира (смазки № 6, 7). В качестве наполнителей выступали графит и стеарат цинка.

Поскольку при практической реализации РКУ-прессования образцы последовательно помещаются в вертикальную часть канала, процесс можно считать непрерывным (последовательным). Для исследования последовательного РКУ-прессования были изготовлены образцы размерами 20×20×55 мм. Процесс прессования осуществлялся на установке ПСУ-50.

На первом этапе исследования прессование проводили со смазками, имеющими разную основу. Эта работа проводилась с единственной целью: определить, какие смазки являются работоспособными в условиях РКУ-прессования алюминиевых сплавов. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.7.

Предварительные эксперименты показали, что использование смазок на основе жидких растительных жиров, а также солей высших жирных кислот не позволяет удовлетворительно проводить процесс РКУ-прессования. В первом случае происходит выжимание смазки из канала, и второй образец движется практически в сухом канале. Во втором случае наблюдалось налипание алюминия на стенки инструмента. Это значит, реализуется режим торможения, когда относительное скольжение по контактной поверхности металл-инструмент практически не

Таблица 4.7

**Значения усилия при РКУ-прессовании в зависимости от смазки**

| Номер смазки | Усилие $P$ , тс |             |
|--------------|-----------------|-------------|
|              | 1-й образец     | 2-й образец |
| 1            | 5,4             | 12          |
| 2            | 9,6             | —           |
| 3            | 5,8             | 7,2         |
| 6            | 4,6             | 5,8         |

происходит из-за большой величины параметра контактного трения  $m$ . Эта ситуация отражена на рис. 4.39,*а*, где первый образец препятствует движению второго. В этом случае деформация реализуется за счет внутренних смещений фрагментов объема деформируемого металла, т.е. выполняется условие, когда контактное касательное напряжение постоянно и равно пределу текучести металла на сдвиг. Дальнейшее увеличение нагрузки привело к образованию заусенцев на втором образце.

Наилучшим образом зарекомендовали себя смазки на основе загущенных нефтяных масел и твердого животного жира. Процесс прессования был осуществлен без каких-либо затруднений. На рис. 4.39,*б* показано положение образцов в канале при использовании смазки № 6.

Необходимо отметить, что по изменению прикладываемого усилия можно было судить о стадиях процесса РКУ-прессования. На неустановившейся стадии процесса усилие растет, достигая своего максимального значения. При этом образец заполняет очаг деформации, и формируется передний конец. Установившаяся стадия процесса протекает при постоянстве прикладываемой нагрузки.

Дальнейшие исследования проводились с использованием смазочных материалов на основе загущенных нефтяных масел и твердого животного жира. Смазки № 4, 5, 7 содержали наполнитель.

Последовательное прессование проводили в следующем порядке: первый, хорошо смазанный образец помещался в верти-

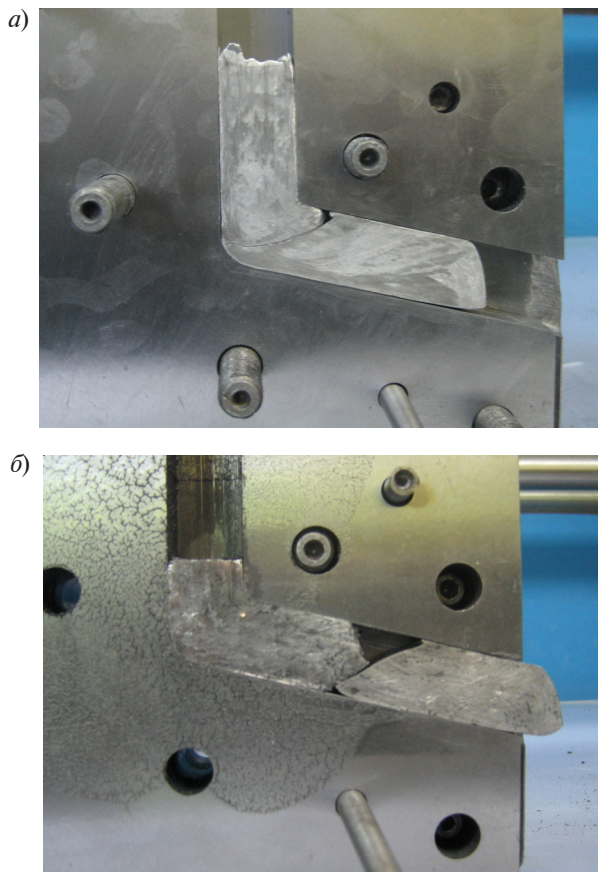


Рис. 4.39. Положение образцов в канале  
при непрерывном РКУ-прессовании  
с различными смазками:  
*a* — смазка № 2; *б* — смазка № 6

кальный канал; осуществляли неполное прессование так, чтобы небольшое количество металла оставалось во входном канале; далее в вертикальный канал помещался следующий образец. При замене смазки инструмент полностью разбирался и тщательно очищался от следов предыдущего смазочного материала.

Таблица 4.8

**Значения прикладываемого усилия при РКУ-прессовании  
в зависимости от смазки**

| Номер смазки | Прикладываемое усилие $P$ , тс |             |
|--------------|--------------------------------|-------------|
|              | 1-й образец                    | 2-й образец |
| 3            | 5,8                            | 7,2         |
| 4            | 4,8                            | 6,0         |
| 5            | 5,2                            | 6,5         |
| 6            | 4,6                            | 5,8         |
| 7            | 5,2                            | 6,5         |

Результаты эксперимента представлены в табл. 4.8, а форма получаемых образцов — на рис. 4.40.

В зависимости от используемой смазки меняется величина прикладываемого усилия. Чем меньше контактное трение, которое создает смазка в канале, тем меньше необходимое усилие для осуществления процесса. При деформировании последующего образца усилие сначала уменьшается скачкообразно (величина падения зависит от используемой смазки), а потом повышается из-за создания противодействия со стороны предыдущего образца. При этом чем меньше контактное трение, тем меньше величина противодействия.

Из анализа рис. 4.40 следует, что от используемой смазки зависит и формирование поверхностей контакта (форма переднего и заднего концов) между соседними образцами. Небольшой зоне контакта соседних образцов (рис. 4.40,з) отвечает минимальное значение усилия прессования. В условиях небольшого трения предыдущий образец практически не препятствует формированию переднего конца у последующего. Идет свободный разворот образца в канале. Этим объясняется падение нагрузки (до 3,2 тс). С увеличением контактного трения поверхность соприкосновения соседних образцов становится больше (рис. 4.40,е), и следующий образец вынужден выталкивать своего предшественника из выходного канала. Формирование поверх-

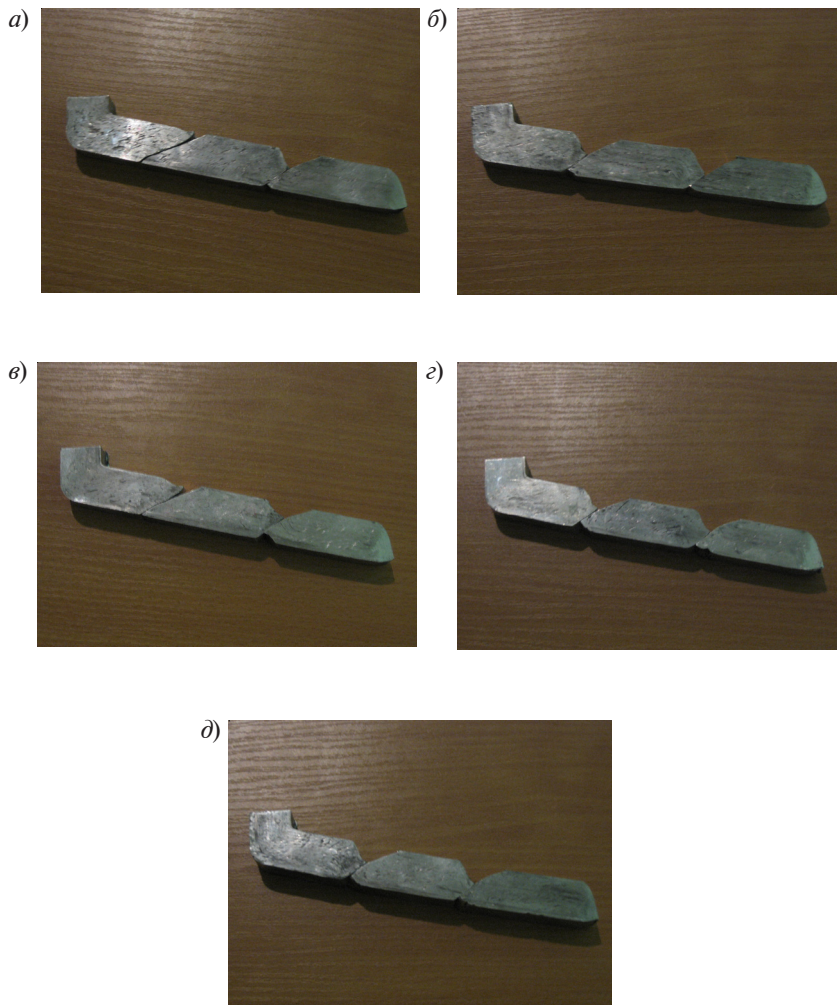


Рис. 4.40. Форма образцов после непрерывного РКУ-прессования при различных типах смазки:  
*a* — смазка № 3; *б* — смазка № 4; *в* — смазка № 5;  
*г* — смазка № 6; *д* — смазка № 7

ности контакта идет, согласно направлению линий течения материала. В результате значение прикладываемого усилия возрастает, а его промежуточное падение незначительно.

Согласно данным, приведенным в табл. 4.8, наименьшая величина усилия прессования достигается в случае использования смазки № 6. Именно с этой смазкой осуществлялся второй проход РКУ-прессования алюминиевых образцов. Маршрут прессования был выбран  $V_c$ , который, согласно литературным данным, является наиболее эффективным для алюминия и его сплавов. Методика проведения эксперимента соответствовала первому проходу. При этом на процессе РКУ-прессования никак не отразился тот факт, что форма переднего и заднего конца образца была не плоской. На начальных этапах деформирования образца на втором проходе происходит осадка переднего и заднего конца до создания полного контакта между образцами, лишь затем происходит прессование.

### *Численное моделирование*

Рассмотрим результаты численного моделирования процесса РКУ-прессования алюминиевых образцов марки А7 за один проход.

На рис. 4.41 показана форма переднего конца, которую приобретает первая заготовка в результате РКУ-прессования по данным численного моделирования (рис. 4.41,а) и эксперимента (рис. 4.41,б).

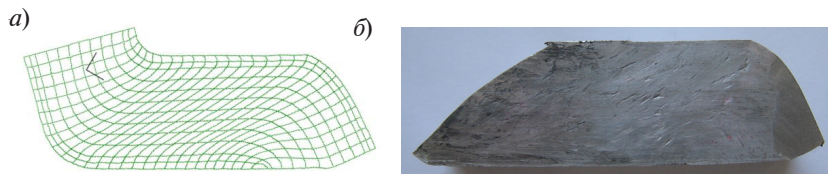


Рис. 4.41. Форма переднего конца заготовки:  
а — результат численного моделирования;  
б — результат эксперимента

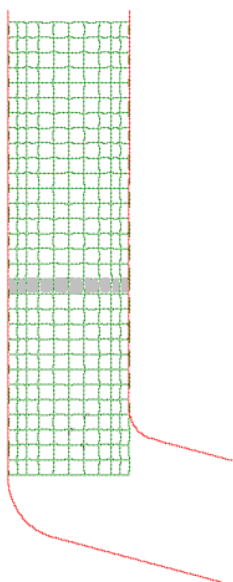


Рис. 4.42. Исходное положение заготовок в канале

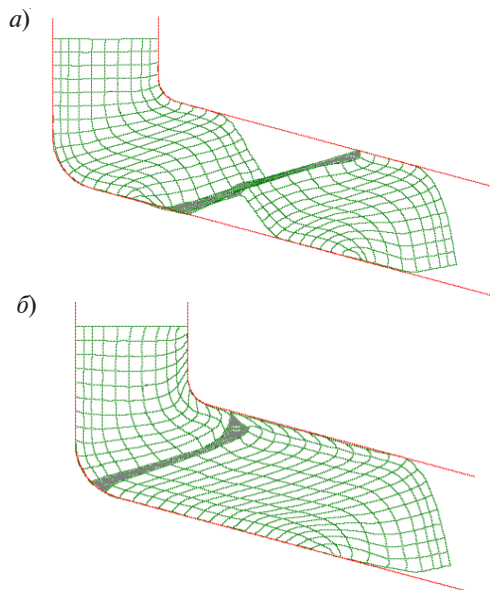


Рис. 4.43. Положение заготовок в канале ( $\Delta h = 60$  мм):  
а —  $\mu = 0,15$ ; б —  $\mu = 0,3$

Для моделирования процесса последовательного РКУ-прессования во входной канал помещались два образца и прослеживалось их движение через поворотную часть. Для решения контактной задачи между образцами задавался слой элементов (см. затемненный слой на рис. 4.42) со свойствами, соответствующими свойствам смазки.

Геометрические характеристики канала соответствовали экспериментальным. Для учета влияния сил контактного трения на пластическое течение образцов внутри канала были рассмотрены два случая. Условия трения ( $m$ ) на поверхности контакта материала со стенками канала для первого случая соответствовали 0,15, а для второго — 0,3.

Процесс прессования был прослежен за 60 этапов нагружения, на каждом из которых перемещение пуансона составляло 1 мм.



На рис. 4.43 показано положение заготовок в канале на завершающей стадии процесса. К этому моменту в обоих случаях завершилось формирование как переднего и заднего концов первого образца, так и переднего конца второго образца.

Видно, что результаты численного моделирования процесса непрерывного РКУ-прессования при различных условиях трения в канале практически полностью соответствуют экспериментальным данным.

#### ***4.3.4. Энергосиловые параметры***

Одной из основных энергосиловых характеристик процесса РКУ-прессования является величина усилия деформирования. Она зависит как от свойств деформируемого материала, так и от возникающих в канале сил трения. Разные типы смазок позволили оценить величину развиваемого усилия пресса в процессе РКУ-прессования алюминиевых заготовок. В зависимости от используемой смазки значение прикладываемого усилия изменяется в несколько раз: от 4,6 тс (смазка № 6), до 12 тс (смазка № 1). При этом отмечается изменение направления течения деформируемого материала.

Также на величину прикладываемого усилия оказывает влияние наличие в выходной части канала предыдущего образца. Силы трения, обусловленные упругой деформацией материала заготовки, создают противодействие в канале, повышая тем самым прикладываемое усилие.

Для оценки влияния условий контактного трения на величину прикладываемого усилия было проведено компьютерное моделирование процесса РКУ-прессования алюминия марки А7 при различных значениях характеристики трения:  $\mu = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$ . Окончание расчета соответствовало выходу процесса на установившуюся стадию.

Для сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными необходимо найти зависимость между значением усилия прессования, полученным исходя из численного решения, и значением характеристики трения. Далее нужно нанести

на эту зависимость значения усилия прессования, полученные в ходе экспериментальных исследований, и определить условия трения, которые создаются в канале при использовании соответствующего смазочного материала.

Согласно теории прессования [98], полное усилие прессы, необходимое для осуществления деформации, состоит из:

усилия  $R_m$ , необходимого для осуществления деформации без учета внешнего трения, т.е. для преодоления сопротивления металла деформации;

усилия  $T_n$ , необходимого для преодоления сил трения, возникающих на боковой поверхности инструмента.

Таким образом:

$$P = R_m + T_n. \quad (4.3)$$

Поскольку математическое моделирование процесса РКУ-прессования основывается на модели плоского деформированного состояния, в расчете учитывается влияние трения только на двух стенках канала: верхней и нижней. Это значит, что составляющая полного усилия  $T_n$  должна быть увеличена с учетом сил трения, возникающих на боковых стенках канала.

В результате суммарное усилие, необходимое для преодоления сил трения в канале при РКУ-прессовании, может быть записано в виде

$$T_n = \mu \int_{(s)} \sigma_n^{B,c} ds + \mu \int_{(s)} \sigma_n^{H,c} ds + 2\mu \int_{(s)} \sigma_z ds, \quad (4.4)$$

где  $\sigma_n^{B,c}$  — нормальные контактные напряжения, действующие вдоль верхней стенки канала;  $\sigma_n^{H,c}$  — нормальные контактные напряжения, действующие вдоль нижней стенки канала;  $\sigma_z$  — напряжения, перпендикулярные боковой стенке канала.

Для упрощения записи введем следующие обозначения:

$$T_B = \mu \int_{(s)} \sigma_n^{B,c} ds, \quad (4.5)$$

$$T_{\text{н}} = \mu \int_{(s)} \sigma_{\text{н}}^{\text{н.с}} ds, \quad (4.6)$$

$$T_{\text{бок}} = \mu \int_{(s)} \sigma_z ds, \quad (4.7)$$

где  $T_{\text{в}}$ ,  $T_{\text{п}}$ ,  $T_{\text{бок}}$  — усилия, необходимые для преодоления сил трения, действующих вдоль верхней, нижней и боковой стенки канала, соответственно. Тогда для полного усилия прессования можно записать:

$$P = R_{\text{м}} + T_{\text{в}} + T_{\text{п}} + 2T_{\text{бок}}. \quad (4.8)$$

Данные результатов расчета полного усилия прессования и его составляющих по формулам (4.5)–(4.8) для различных значений характеристики трения сведены в табл. 4.9.

По данным таблицы была построена зависимость полного усилия прессования от значения параметра трения (рис. 4.44). С помощью программы Advanced Grapher был проведен регрессионный анализ, который показал, что данная зависимость может быть аппроксимирована полиномом второй сте-

Таблица 4.9

**Результаты расчета полного усилия прессования  
для различных условий трения**

| Характеристика трения, $\mu$ | $R_{\text{м}}$ , тс | $T_{\text{в}}$ , тс | $T_{\text{н}}$ , тс | $T_{\text{бок}}$ , тс | $P$ , тс |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|----------|
| 0                            | 1,78                | 0                   | 0                   | 0                     | 1,78     |
| 0,05                         | 1,78                | 0,27                | 0,30                | 0,09                  | 2,53     |
| 0,1                          | 1,78                | 0,42                | 0,91                | 0,17                  | 3,45     |
| 0,15                         | 1,78                | 0,75                | 1,45                | 0,25                  | 4,48     |
| 0,2                          | 1,78                | 1,21                | 1,83                | 0,45                  | 5,72     |
| 0,25                         | 1,78                | 1,51                | 2,14                | 0,74                  | 6,91     |

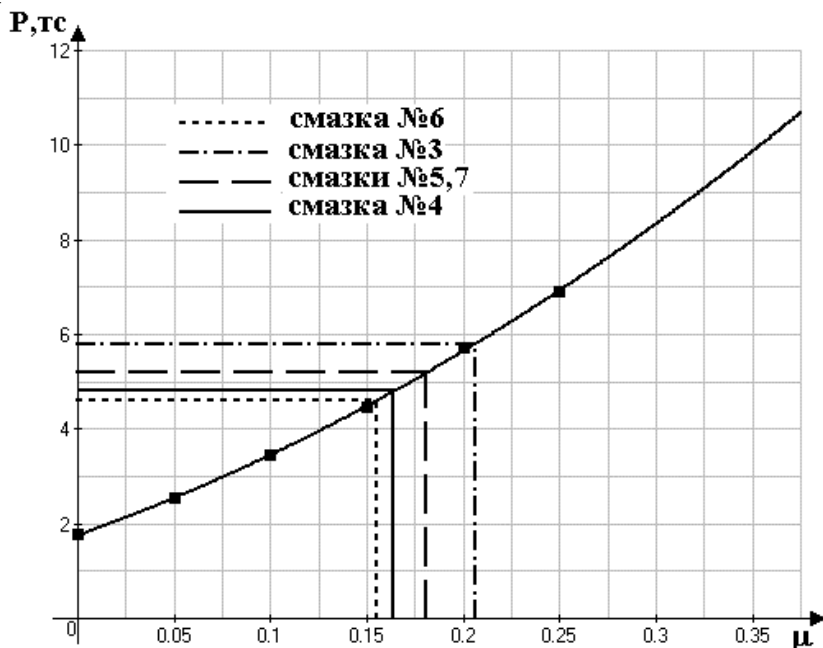


Рис.4.44. Зависимость полного усилия прессования от характеристики трения

пени:  $F(x) = ax^2 + bx + c$ , где  $a = 24,86$ ;  $b = 14,5$ ;  $c = 1,76$ . Коэффициент корреляции  $r^2 = 0,9996$ ; среднее квадратичное отклонение  $D = 0,034$ .  $F(0) = 1,76$ , что практически совпадает со значением усилия  $R_m$ . При прессовании со смазкой № 1 усилие достигало 12 тс.

Согласно параболической аппроксимации, значение характеристики трения при этом равно 0,41, что соответствует сухому трению.

С помощью построенной зависимости определили условия трения, которые достигаются в канале при использовании различных смазок. Из анализа рис. 4.44 следует, что значения характеристики трения в зависимости от используемой смазки лежат в диапазоне  $0,15 < \mu < 0,21$ .

#### ***4.3.5. Анализ деформированного состояния. Экспериментальные исследования деформированного состояния металла при РКУ-прессовании***

##### *Экспериментальные исследования*

Для экспериментального исследования характера течения металла в процессе прессования использовался метод координатной сетки [98]. Алюминиевые образцы состояли из двух половинок размерами  $10 \times 20 \times 65$  мм (рис. 4.45).

На внутренней стороне каждой половинки лазерным маркером была нанесена сетка. В двух крайних слоях размер ячейки составлял  $1 \times 2$  мм, в остальной части образца —  $2 \times 2$  мм. Таким образом, экспериментальная сетка полностью соответствовала сетке конечных элементов, используемой при моделировании процесса РКУ-прессования алюминия марки А7. Нанесение проводилось в два прохода для увеличения глубины реза. Такая операция облегчает дальнейшую расшивку деформирован-

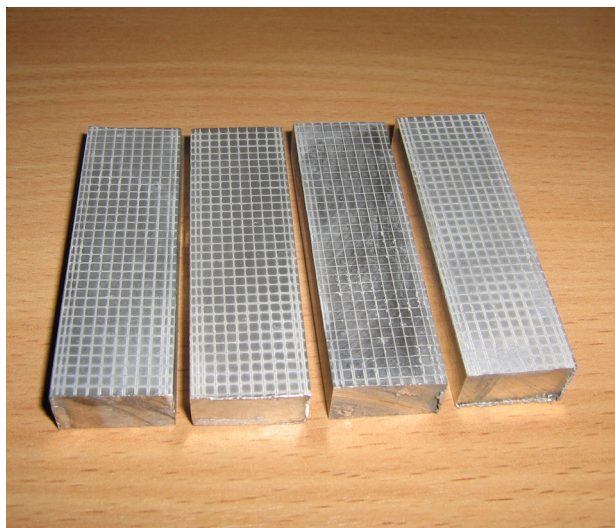


Рис. 4.45. Внешний вид образцов с нанесенной сеткой

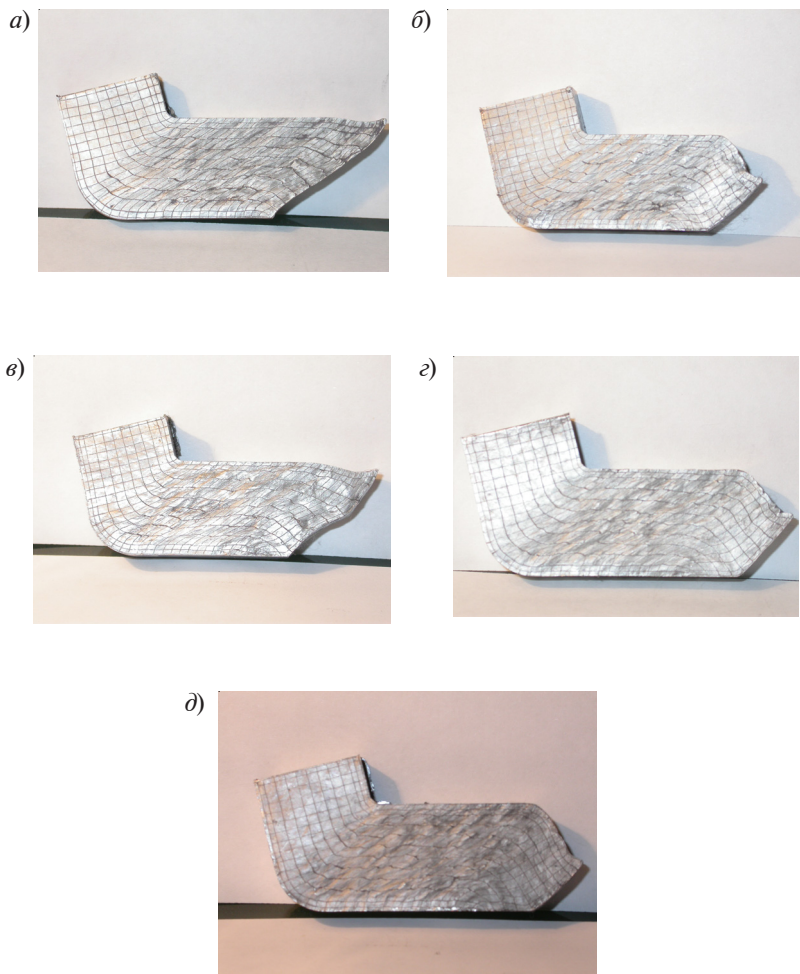


Рис. 4.46. Внешний вид образцов с деформированной сеткой, полученных РКУ-прессованием с различными смазками:

*a* — смазка № 3; *б* — смазка № 4; *в* — смазка № 5;  
*г* — смазка № 6; *д* — смазка № 7

ной сетки. Плоскость соприкосновения обеих половинок покрывали лаком для предохранения их от сваривания в процессе прессования.

Эксперимент проводился по следующей схеме. Сначала в канал помещался хорошо смазанный целый образец; осуществляли неполное прессование так, чтобы небольшое количество металла оставалось во входном канале; далее в вертикальный канал помещался второй образец, состоящий из двух половинок, так, чтобы ориентация их плоскости разъема была в продольной плоскости канала. После проведения неполного прессования инструмент разбирался, и образцы извлекались из канала. При замене смазки инструмент полностью разбирался и тщательно очищался от следов смазочного материала.

Характер течения металла в процессе деформирования был исследован для смазок № 3-7. На рис. 4.46 представлены образцы с деформированной сеткой, полученные РКУ-прессованием с различными смазками.

Для определения координат узлов, лежащих на пересечении линий деформированной сетки, она переводилась в электронный вид и обрабатывалась с помощью чертежно-конструкторского редактора Компас-график.

По полученным координатам узлов формировалась экспериментальная сетка конечных элементов (рис. 4.47). Ее дальнейшая обработка производилась по методике, принятой в МКЭ, с использованием функций формы. Каждый элемент этой сетки является четырехугольником, количество узловых точек которого равно 4.

При помощи специальной программы проводились вычисления значений интенсивности сдвиговых деформаций для каждой экспериментальной сетки конечных элементов. Вычисленные в узлах сформированных конечных элементов значения компонент деформации далее усреднялись по четырем элементам, сходящимся в узле.

По этим данным были построены области равных уровней накопленной интенсивности деформаций сдвига. Далее были

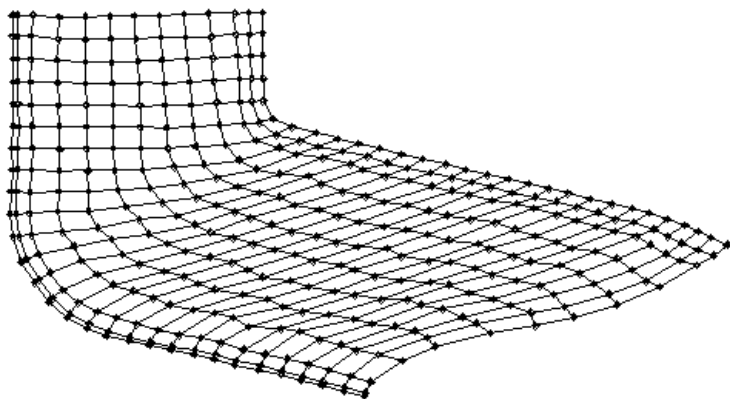


Рис. 4.47. Экспериментальная сетка конечных элементов. Смазка № 3

определены значения величины  $\Gamma$  в поперечном сечении заготовки и сопоставлены с аналогичными значениями, полученными по результатам численного моделирования процесса РКУ-прессования алюминия марки А7 при соответствующих условиях трения и геометрии канала (рис. 4.48).

Из анализа рис. 4.48 следует, что результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментом. Исключение составляет область около внутреннего радиуса. Различный характер распределения обусловлен отмеченной ранее немонотонностью деформации на внутренней стенке канала. В ходе численного моделирования процесса происходит накопление величины  $\Gamma$ , в то время как метод сеток позволяет определить только ее текущее значение.

#### ***4.3.6. Исследование структуры и свойств металла после РКУ-прессования***

##### ***Металлографический анализ***

Исследование микроструктуры проводилось на алюминиевых образцах, подвергнутых РКУ-прессованию в один проход. Практический интерес представляет структура, которая формируется при установившемся процессе РКУ-прессования. Чтобы



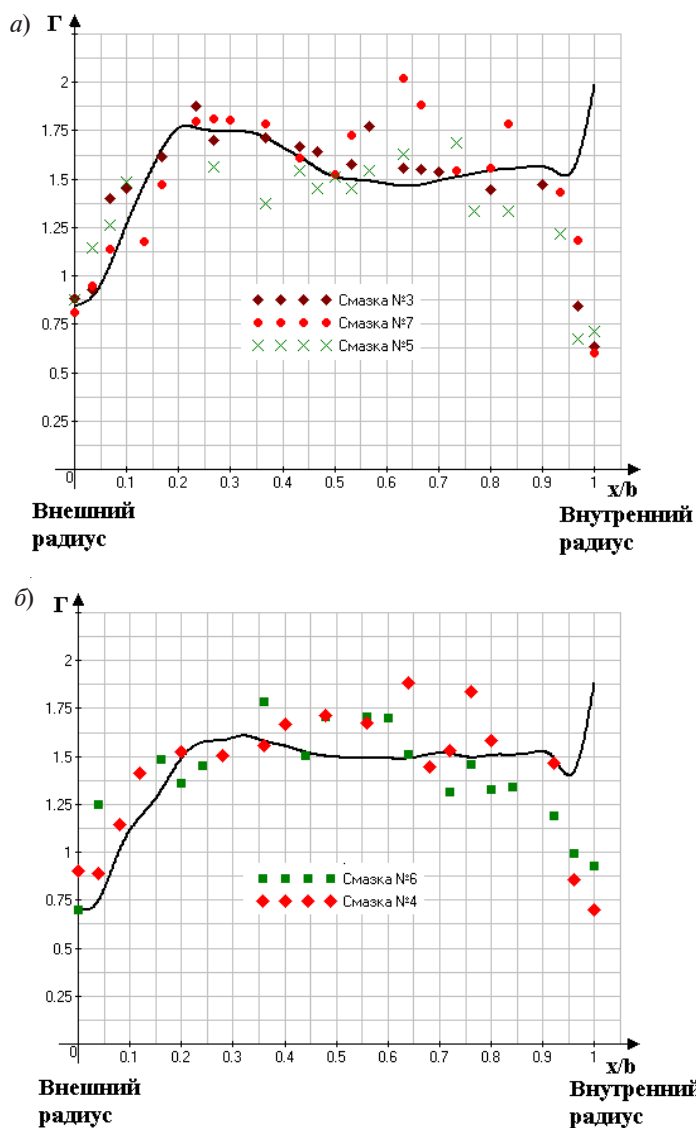


Рис. 4.48. Распределение интенсивности сдвиговых деформаций по ширине образца при  $\mu = 0,15$  (а),  $\mu = 0,2$  (б)

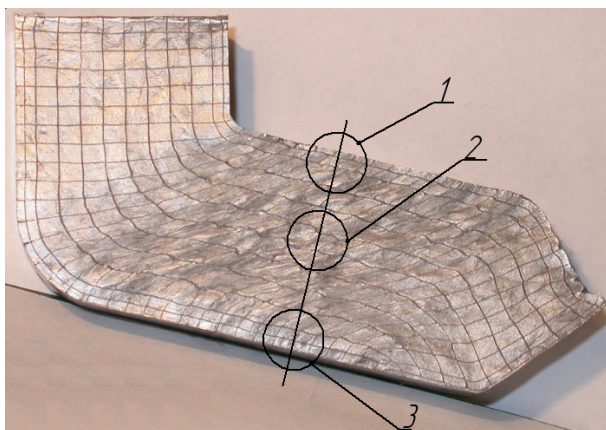


Рис. 4.49. Области, для которых проводился металлографический анализ:  
1 — верхний край; 2 — середина; 3 — нижний край

выявить влияние отмеченной ранее неравномерности распределения деформаций на структуру металла, образцы для металлографического анализа вырезались из разных частей деформированной заготовки. Для определения балла зерна были изготовлены “поперечные” шлифы из верхней, средней и нижней частей образца, как показано на рис. 4.50. Фотографии микроструктуры, которая отвечает каждой области, представленные на рис. 4.49, были получены на микроскопе Neophot 32. Для сравнения там же представлена фотография исходной структуры алюминия марки А7. Количественная оценка балла зерна проводилась с использованием программы анализа изображений ВидеоТест “Мастер-структура 4.0”. Результаты анализа представлены в Приложении.

По данным металлографических исследований, исходная структура характеризовалась размером зерна  $\sim 150\text{--}180$  мкм (рис. 4.50,а). После РКУ-прессования (один проход) в средней части образцов преобладают зерна с размером  $\sim 60\text{--}80$  мкм (рис. 4.14,в). При смещении к нижнему краю в сторону внешнего радиуса размер зерен составляет  $\sim 120\text{--}140$  мкм (рис. 4.50,з).

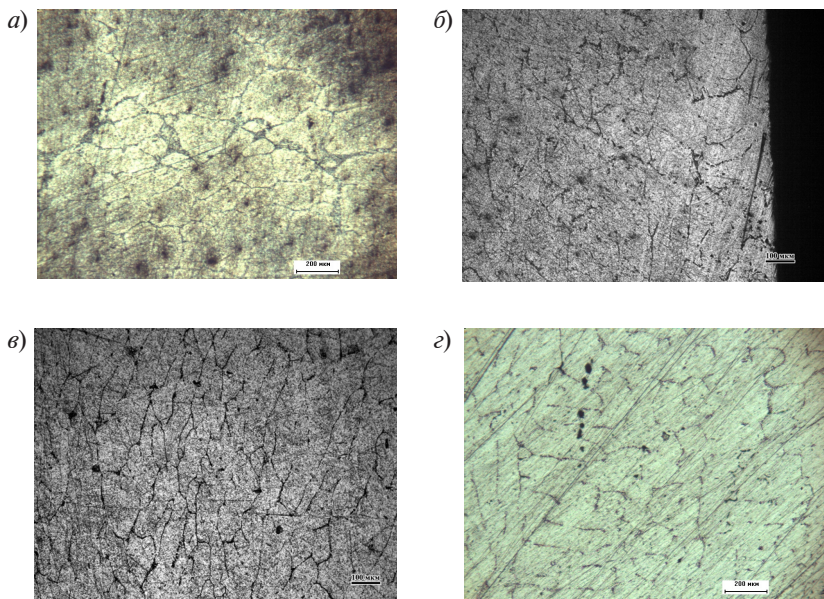


Рис. 4.50. Фотографии микроструктуры различных областей образца в поперечном направлении: *а* — исходное состояние; *б* — верхний край; *в* — середина; *г* — нижний край

Разница между величинами накопленной интенсивности деформаций сдвига, согласно рис. 4.49, для середины и нижнего края образца достигает 20 %. Если двигаться в сторону внутреннего радиуса, то преобладают более мелкие зерна с размерами ~50–70 мкм (рис. 4.50, *б*). Анализ структуры деформированных образцов показал, что измельчение зерна в поперечном сечении образца полностью согласуется с характером распределения накопленной интенсивности деформаций сдвига.

На рис. 4.51 представлена панорамная фотография микроструктуры нижнего края образца, полученная путем совмещения нескольких снимков. Этот прием позволяет проследить, как происходит уменьшение размера зерен при смещении от края образца к его средней части.

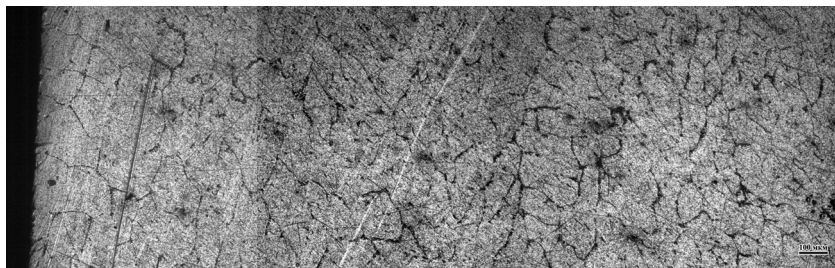


Рис. 4.51. Панорамная фотография микроструктуры  
нижнего края образца

### *Механические испытания*

При выборе вида механических испытаний для продеформированных образцов необходимо было учитывать их размеры. После обрезания переднего и заднего концов стало ясно, что в данной ситуации для определения прочностных характеристик материала при больших пластических деформациях образцы можно подвергнуть испытаниям только на сжатие. Для проведения механических испытаний были изготовлены цилиндрические образцы с соотношением  $h_0/d_0 = 1,5$ . Известно, что при испытаниях на сжатие сопротивление металла деформации сильно зависит от этого соотношения. Чем меньше это отношение, тем больше сопротивление деформации. Иначе говоря, при одном и том же относительном сжатии сопротивление деформации  $P/F_0$  тем выше, чем короче образец. Указанная зависимость наиболее сильно проявляется при отношении  $h_0/d_0 \leq 2$ , а при более высоких значениях — постепенно исчезает.

Для определения прочностных характеристик при больших деформациях использовались алюминиевые образцы марки А7: в исходном состоянии и подвергнутые РКУ-прессованию в 1 и 2 прохода, соответственно. Испытания проводились на разрывной машине FPZ-100/1 фирмы “Heckert”. Полученная зависимость истинных напряжений от величины деформации представлена на рис. 4.52.

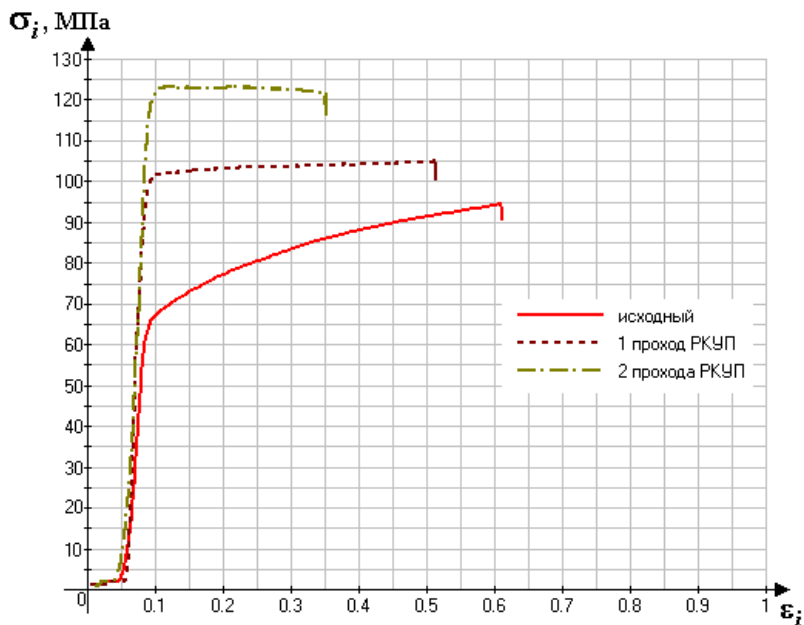


Рис. 4.52. Кривые “истинные напряжения—деформации” испытаний алюминиевых образцов марки А7 при комнатной температуре на сжатие

Из анализа рис. 4.52 видно, что в процессе РКУ-прессования происходит увеличение прочностных характеристик материала. При этом деформационная чувствительность алюминия падает, и после второго прохода на стадии пластического течения упрочнение металла практически отсутствует.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gleiter, H. Deformation of Polycrystals / H. Gleiter // Proc. of 2<sup>nd</sup> RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science. — Roskilde, RISO Nat. Lab. — 1981. — P. 15–21.
2. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева) — 2002. — Т. XLVI, №5. — С. 50–56.
3. Prangnell, P.B. The formation of submicron and nanocrystalline grain structures by severe deformation // P. B. Prangnell, J. R. Bowen, A. Gholonia // Proc. of 22<sup>nd</sup> RISO International Symposium on Materials Science. — Roskilde, RISO Nat. Lab. — 2001. — P. 105–126.
4. Gleiter, H. Nanostructured Materials: state of the art and perspectives / H. Gleiter // Nanostructured Materials. — 1995. — Vol. 6, N1. — P. 3–14.
5. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter // Progress Mater. Sci. — 1989. — Vol. 33, N 4. — P. 223–315.
6. Морохов, И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / Морохов И.Д., Трусков Л.Д., Лаповок В.И. — М.: Наука, 1984. — 472 с.
7. Flagan, R.C. Proc. of NATO ASI on Nanostructured Materials / R.C. Flagan // Science & Technology. — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ. — 1998. — Vol. 50. — P. 15.
8. Chow, G.M. Proc. of NATO ASI on Nanostructured Materials / G.M. Chow // Science & Technology. — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ. — 1998. — Vol. 50. — P. 31.
9. Koch, C.C. Nanostructured Mater / C.C. Koch, Y.C. Cho. — 1992. — Vol. 1. — P. 207.
10. Morris, D.G. Mechanical behavior of nanostructured materials / D.G. Morris. — Switzerland: Trans. Tech. Publication LTD, 1998. — P. 85.

11. Internal friction and shear modules in submicrograined structure / Mulyukov R.R. [et al] // Nanostructured Materials. — 1995. — Vol. 6. — P. 577–580.

12. Исследование триботехнических и физико-механических характеристик антифрикционных материалов на основе бронзофторопласта, модифицированных фуллероидными наночастицами / В.В. Рыбин [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2003. — № 3 (35). — С. 65–70.

13. Закономерности формирования в ходе развитой пластической деформации / В.В. Рыбин [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2003. — № 1 (33). — С. 9–28.

14. Nanoparticle Production by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition — The Effect of Carrier Gas Oxygen Concentration/ Nasibulin A.G. [et al] Richard O., Kauppinen E.I., Brown D.P., Jokiniemi J.K., Altman I.S. — Aerosol Sci. Tech. — 2002. — Vol. 36, № 8. — P. 899–911.

15. Choi, C.-J. Production of Fe-C nanoparticles by chemical vapor condensation method / Choi C.-J., Tolochko O.V., Kim J.-C., and Kim B.-K. // 6<sup>th</sup> International Aerosol Conference September 9-13, 2002: Book of abstracts. Taiwan, Taipei. — 2002. — Vol. 1. — P. 471–472.

16. Особенности формирование и роста наночастиц на основе железа при окислении / Васильева Е.С. [и др.]: “Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке”: Материалы XII международной конференции. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2005. — Т. 1. — С. 308–311.

17. Васильева, Е.С. Технология получения наноразмерных частиц на основе железа методом аэрозольного синтеза / Васильева Е.С., Толочко О.В., Цеменко В.Н. // “XXXIII неделя науки СПбГПУ”, 29 ноября — 4 декабря 2004: Материалы межвузовской научно-технической конференции. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2005. — Ч. III. — С. 192–194.

18. Применение метода Мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа/ Васильева Е.С. [и др.]: Письма в журнал технической физики. — 2007. — Т. 33, вып. 1. — С. 81–87.

19. Sugimoto, T. Fine Particles — Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth / ed. by T. Sugimoto. — New York: Marcel Dekker, 1996. — P. 235–240 (62).

20. Aerosol Synthesis and Growth Mechanism of Magnetic Iron Nanoparticles/ Kim D. [et al] : Material Science Forum. — 2007. — Vol. 534–536. — P. 9–12.

21. Vasilieva, E.S. Production and application of metal- based nanoparticles / Vasilieva E.S. [et al] : 2<sup>nd</sup> International conference “European Nanosystems 2006” (ENS 2006), 13–15 December 2006: Book of abstract. Paris, France. — 2006. — P. 75–79.

22. Structure, Phase Composition and Growth Mechanisms of Iron-based Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation / Vasilieva



E.S. [et al]: 7<sup>th</sup> International Conference “Solid State Chemistry 2006” (SSC 2006) 24–29 September 2006: Book of abstracts. Pardubice, Czech Republic. – 2006. – P. 122–123.

23. Hayashi, C. Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology / ed. by Hayashi C., Ueda R., Tasaki A. // USA, NJ: Noyes Publ. Westwood, 1997. – P. 447.

24. Мартин, Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем/ Мартин Дж., Дозэрти Р. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

25. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – М.: Физматгиз, 1962. – С. 693.

26. Studies of Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube Formation/ Nasibulin A.G. [et al] : Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2006. – Vol. 6. – P. 1–14.

27. Aerosol synthesis of iron and iron carbide nanoparticles: experimental and theoretical study / Tolochko O.V.[et al]: European Aerosol Conference, Madrid, Spain. 31 August – 5 September 2003. – Vol. 1, J. Aerosol Sci. P. 301–302.

28. Aerosol synthesis of iron and iron carbide nanoparticles: experimental and theoretical study / Tolochko O.V.[et al] : European Aerosol Conference, Madrid, Spain. 31 August – 5 September 2003. – Vol. 1, J. Aerosol Sci. P. 301–302.

29. Васильева Е.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Каурпинен Еско И. Синтез наночастиц на основе железа методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода / Васильева Е.С. [и др.] : Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2006. – Т. 4.9 с. p://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-07-18-001.pdf.

30. Sugimoto, T. Fine Particles – Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth./ Ed. by T.Sugimoto, Marcel Dekker. – Inc. New York-Basel, 1996.

31. Xueming, M.A. Structure and properties of bulk nanostructured WC-Co alloy by mechanical alloying / Xueming M.A., Gang J.I., Ling Z., Yuanda D. // J. of alloys and compounds. 1998. – Vol. 264. – P. 267–270.

32. Thermochemical synthesis of nanophase WC/Co / Kim B.K.[et al] : Proc. PM World Congress, Kyoto, 1993. – P. 1252–1255.

33. Yamamoto, T. High resolution transmission electron microscopy study in VC doped WC-Co compounds /Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T. // Science and technology of advanced materials. – 2000. – Vol. 1. – P. 97–104.

34. Bock, A. Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides/ Bock A., Schubert W.D. and Lux B. // Powder Metall. Intern. – Vol. 24(1992). – P. 20–26.

35. Hu, L. Preparation of Ultrafine Powder: the Frontier of Chemical Engineering (review) / Hu L., Chen M.// Materials Chemistry and Physics. – 1996. – Vol. 43. – P. 212–219.



36. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды/ Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. — М.: Атомиздат, 1977. — 356 с.
37. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах/ Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд П. Е. — М.: Химия, 2000. — 671 с.
38. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ/ Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. // Учебное пособие для вузов, 3-е изд. доп. и перераб.— М.: МИСИС, 1994. — 328 с.
39. Schelm, S. Tuning the surface-plasmon resonance in nanoparticles for glazing applications /Schelm S, Smith G B.// J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 97 (124314): 1-8.
40. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / Толочко О.В. [и др.]// Письма в журнал технической физики. — 2005. — Т. 31, Вып. 18. — С. 30—36.
41. Kodama, R.H. Magnetic nanoparticles./ Kodama R.H. //J. Magn. Mater. — 1999. — Vol. 200. P. 359—372.
42. Hu, L. Preparation of ultrafine powder: the frontier of chemical engineering (review) / L. Hu, M. Chen. // Materials Chemistry and Physics. — 1996. — Vol. 43. — P. 212—219.
43. Hayashi, C. Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology/ ed. by C. Hayashi, R.Ueda, A.Tasaki. 1997. Noyes Publ. Westwood, NJ. USA. 447 p.
44. Choi, C.J. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation / C.J. Choi, O. Tolochko, B.K. Kim // Materials Letters. — 2002. — Vol. 56. — P. 289—294.
45. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles / G. F. Goya [et al] // Journal of Applied Physics — September 1. 2003. — Vol. 94, Issue 5. — P. 3520—3528.
46. Gong, W. Ultra fine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals / Gong W., Zhao H., Li Z. and Chen J./ J. Appl. Phys. — 1991. — Vol. 69. — P. 5119—5121.
47. Васильева Е.С., Толочко О.В., Семенов В.М., Володин В.С., Ким Д. Применение метода Мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа // Письма в журнал технической физики. — 2007. — Т. 33, вып. 1. — С. 81—87.
48. Барабанов, В. Ф. Современные физические методы в геохимии./ Под ред. В.Ф. Барабанова. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. — 245 с.
49. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles / Goya G. F. [et al]// Journal of Appl. Phys. — 2003. — Vol. 94, № 5. — P. 3520—3528.
50. Магнитные свойства наночастиц на основе железа, легированных кобальтом / Ким Д. [и др.]// Физика и химия стекла. — 2007. — Т. 33, № 3. — С. 304-307.

51. Лякишев, Н.П. Нанокристаллические структуры — новое направление развития конструкционных материалов/ Лякишев, Н.П.// Вестник Российской академии наук. — 2003. — Т. 73, № 5. — С. 422.

52. Dominguez, O. The Relationship between Consolidation Behavior and Particle Size in Fe Nanometric Powders./ Dominguez O., Phillippot M., Bigot J.// Scripta Metallurgica and Materialia. — 1995. — Vol. 32, — No 1. — P. 13–17.

53. Aluminum Oxide Dispersion Strengthened Copper Produced by Thermo-Chemical Method /Lee D.W. [et al] // Powder Metallurgy. — 2002. — Vol. 45, No3. — P. 267–270.

54. Соколовская, Е.М. Металлохимия/ Соколовская Е.М., Гузей Л.С. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 350 с.

55. A Material For Today, A Technology For Tomorrow «GlidCop»: SCM Metal Products Inc., Cleveland, OH, USA, 1988.

56. Bock, A. Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides/ Bock A., Schubert W.D. and Lux B. // Powder Metall. Intern. — 1992. — Vol. 24. — P. 20–26.

57. Толочко, О.В. Механические свойства нанопорошкового сплава WC-10Co / Толочко О.В., Ким В.К.// Научно-технические ведомости СПбГТУ. — 2003. — №3 (33). — С. 74–77.

58. Jia, K. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites / Jia K., Fisher T.E., and Gallois B.// Nanostructured Materials. — 1998. — Vol. 10, No 5. P. 875–891.

59. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией/ Валиев Р.З., Александров И.В. — М.: Логос, 2000. — 271 с.

60. Valiev R.Z.// Nanostructured Materials. — 1995. — Vol. 6. — P. 73.

61. Рыбин, В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов/ Рыбин В.В. М.: Металлургия, 1986. — 224 с.

62. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. — М.: Изд-во МИСИС, 2005. — 432 с.

63. Коджаспиров, Г.Е.. Физические основы и ресурсосберегающие технологии изготовления изделий пластическим деформированием/ Коджаспиров Г.Е., Рудской А.И., Рыбин В.В. — СПб.: Наука, 2007. — 350 с.

64. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R.// Mater. Sci. Eng. — 1993. — Vol. A186. — P. 141.

65. Valiev, R.Z. Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation/ Ed.R.Z.Valiev //Annales de Chimie. Science des Materiaux. — 1996. — Vol. 21. — P. 369.

66. Iwahashi Y., Wang J., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G. // Scripta Mater. — 1996. — Vol.35. — P.143.

67. Korznikov A.V., Ivanishenko Yu.V., Laptionok D.V., Safarov I.M., Pilyugin V.P., Valiev R.Z. // *Nanostructured Materials*. — 1994. — Vol. 4. — P. 159.
68. Mishra R.Z., Valiev R.Z., McFadden S.X., Islamgaliev R.K. // *Mukherjee A.K. Scripta Mater.* — 1999. — Vol. 40. — P. 1151.
69. Получение ультрамелкозернистого листа из ультранизкоуглеродистой стали пакетной прокаткой / Г.Е. Коджаспиров [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 2007. — № 12. — С. 13–16.
70. В сб.: “Современные достижения в теории и технологии пластической обработки металлов / А.И. Рудской [и др.] СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2007. — С. 284–288.
71. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал [и др.]. — Мн.: Навука і тэхніка, 1994. — 232 с.
72. Бриджмен, П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П.В. Бриджмен. — М.: Изд-во иностр. лит., 1955. — 444 с.
73. Salishev, G.A. Formation of submicrocrystalline structure in the titanium alloy VT8 and its influence on mechanical properties / G.A. Salishev, O.R. Valiakhmetov, R.M. Galeev // *J. Mater. Sci.* — 1993. — Vol. 28. — P. 2898–2904.
74. Segal, V.M. Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion / V.M. Segal // *Materials Science and Engineering*. — 2003. — Vol. 345A, N1–2. — P. 36–46.
75. Равноканальная многоугольная экструзия / В.Н. Варюхин [и др.] // *Физика и техника высоких давлений*. — 2001. — Т. 11, № 1. — С. 31–39.
76. Винтовая экструзия — процесс накопления деформации / Я.Е. Бейгельзимер [и др.]. — Донецк: Фирма ТЕАН, 2003. — 87 с.
77. Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии / Я.Е. Бейгельзимер [и др.] // *Физика и техника высоких давлений*. — 1999. — Т. 9, № 3. — С. 109.
78. Мазурский, М.И. О некоторых принципах получения однородной сверхмелкозернистой структуры методами обработки металлов давлением / М.И. Мазурский, Ф.У. Еникеев // *Кузнечно-штамповочное производство*. — 2000. — № 7. — С. 15–18.
79. Properties and nanostructures of materials processed by SPD techniques / Ed. By Y.T. Zhu [et al] // *Ultrafine Grained Materials II*. — 2002. — P. 331–340.
80. Jong—Jin, Park. Numerical analysis of plastic deformation in Constrained Groove Pressing / Park Jong— Jin, Hyuk Shin Dong // *Ultrafine Grained Materials II*. — 2002. — P. 253–258.
81. Закономерности упрочнения волокнистых наноматериалов, полученных пакетной гидроэкструзией / В.Н. Варюхин [и др.] // *Физика и техника высоких давлений*. — 2003. — Т. 13, № 1. — С. 96–105.

82. Сынков, С.Г. Пакетная гидроэкструзия микроволокон из хромо-никелевых сталей / С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, А.Н. Сапронов // Физика и техника высоких давлений. — 1996. — Т. 6, № 2. — С. 141–145.

83. Novel ultra-high straining process for bulk materials – development of the accumulative roll-bonding (ARB) process / Y. Saito [et al] // Acta Materialia. — 1999. — Vol. 47, Issue 2. — P. 579–583.

84. Сторожев, М.В. Теория обработки металлов давлением / М.В. Сторожев, Е.А. Попов. — М.: Машиностроение, 1971. — 424 с.

85. Казакевич, Г.С. Механика сплошных сред. Теория упругости и пластичности / Г.С. Казакевич, А.И. Рудской. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 264 с.

86. Кайбышев, О.А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов / О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев. — М.: Наука, 2002. — 438 с.

87. Kodjaspirov, G.E. Application of severe plastic deformation to produce ultrafine-grained and nanostructured metallic materials / Kodjaspirov G.E. Rudskoy A.I., Drakatos P.A. // Proc. of “International Scientific Conference New Technologies and Achievements in Metallurgy and Material Engineering”, Czesochowa, Poland, 2005. — P. 638–641.

88. Салищев Г.А., Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Малышева С.М. // Металлы. — 1996. — № 4. — С. 86.

89. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai // Acta mater. 1999. — Vol. 47, No. 2. — P. 579–583.

90. Коджаспиров, Г.Е. Влияние числа слоев при многоэтапной пакетной прокатке на формирование наноструктуры в листе из IF-стали. / Г.Е. Коджаспиров, С.В. Добаткин, А.А. Наумов // 2-я Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО 2007”. Новосибирск, 2007. — С. 167.

91. Rudskoy, A.I. IF-steel sheet anisotropy under accumulative Roll bonding process / Rudskoy A.I., Kodjaspirov G.E., Naumov A.A. // 8 th-International scientific conference “New Technologies and Achievements in Metallurgy and Material Engineering”. Czesochowa, 2007. — P. 532–539.

92. Zhu, Y.T. Observation and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process / Y.T. Zhu, T.C. Lowe // Mater. Sci. Eng. — 2000. — Vol. A291. — P. 46–53.

93. Met. Trans. / Y. Iwahashi [et al]. — 1998. — Vol. 29A. — P. 2503.

94. Ferrase, S. Metall. Mater. Trans. / S. Ferrase, V.M. Segal, K.T. // Hartwig. — 1997. — Vol. 28A. — P. 1047.

95. Horita Z., Furucava M., Nemoto M., Langdon T.G. Grain refinement of aluminum using equal channel angular pressing // Mater. Res. soc. Sump. Proc. Vol. 601. Superplasticity— Current status and future potential. — P. 311–322. Symposium held Nov. 29 – Dec. 1, 1999. Boston. Massachusetts, USA.

96. Зенкевич, О. Метод конечных элементов в технике / О. Зенкевич. — М.: Мир, 1975. — 541 с.
97. Сегал, В.М. Развитие обработки материалов интенсивной сдвиговой деформацией / В.М. Сегал // Металлы. — 2004. — №1. — С. 5–14.
98. Жолобов, В.В. Прессование металлов / В.В. Жолобов, Г.И. Зверев. — М.: Металлургия, — 1971. — 456с.
99. Лаповок, Р.Е. Роль противодействия при равноканальном угловом прессовании / Р.Е. Лаповок // Металлы. — 2004. — №1. — С. 44–50.
100. Довнар, С.А. Термомеханика упрочнения и разрушения штампов объемной штамповки / С.А. Довнар. — М.: Машиностроение, 1975. — 255 с.
101. Рудской, А.И. Теория и технология прокатного производства / А.И. Рудской, В.А. Лунев. — СПб.: Наука, 2005. — 540 с.
102. Третьяков, А.В. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением / А.В. Третьяков, В.И. Зюзин. — М.: Металлургия, 1983. — 244 с.

Научное издание

*Рудской Андрей Иванович*

## НАНОТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

Редактор издательства *Р.Н. Беркутов*  
Корректор *А.В. Явственная*  
Компьютерная верстка *Р.Е. Мурашова*  
Дизайн обложки *Т.М. Ивановой*

Книга отпечатана с оригинал-макета, подготовленного Издательством  
Политехнического университета.

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 — научная и производственная литература

Санкт-Петербургская издательская фирма «Наука» РАН.  
199034, Санкт-Петербург, Менделеевская лин., 1.  
E-mail: [main@nauka.nw.ru](mailto:main@nauka.nw.ru)  
Internet: [www.nauka.spb.spb.ru](http://www.nauka.spb.spb.ru)

Лицензия ИД № 02980 от 06.10.2000 г.

---

Подписано в печать 15.11.2007. Формат 60×84/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 9,5. Тираж 500. Заказ 2695b.

---

Отпечатано в типографии Издательства  
Политехнического университета.  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

ISBN 978-5-02-025312-4

