

На правах рукописи

КОСТИЦЫНА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ В УСЛОВИЯХ БЫСТРОГО ОХЛАЖДЕНИЯ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва - 2011

Диссертация выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и в Учреждении Российской академии наук
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
НИТУ «МИСиС»
Филонов Михаил Рудольфович

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
ИСМАН РАН
Столин Александр Моисеевич

Официальные оппоненты д.ф-м.н., профессор НИТУ «МИСиС»
Калошкин Сергей Дмитриевич

д.т.н., директор ФГУП НТЦ «Электронтех»
Лёвин Юрий Борисович

Ведущее предприятие ОАО «Центральное конструкторское бюро
спецрадиоматериалов»

Защита диссертации состоится «17» ноября 2011 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета **D212.132.03** при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан « » октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Муковский Я.М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В настоящее время одним из перспективных направлений развития материаловедения является разработка новых материалов, обладающих набором физических, механических и химических свойств, которые не могут быть достигнуты на базе традиционных технологий.

К таким материалам относятся сплавы, полученные путем сверхбыстрого охлаждения. Благодаря быстрому охлаждению в материале образуется аморфная или нанокристаллическая структура, определяющая уникальное сочетание физико-механических свойств и служебных характеристик конечных изделий. В условиях затвердевания расплава при резком охлаждении получают металлические аморфные ленты методом спиннингования, методом экструзии - микропровода в стеклянной оболочке, а также металлокерамические материалы путем экструзии продуктов горения.

Перспективным материалом, представляющим большой интерес, как для фундаментальных исследований, так и высокотехнологичных приложений, являются микропровода в стеклянной оболочке, получаемые быстрым охлаждением из расплава по методу Улитовского-Тейлора.

Формирование нанокристаллической или аморфной структуры в лентах и микропроводах проходит в основном за счет высокой скорости охлаждения, которую возможно реализовать для микронных сечений материала, в то время как в продуктах горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), оно проходит за счет протекания конкурирующих фазовых превращений при горении экзотермической смеси исходных компонентов с последующим сдвиговым пластическим деформированием, прикладываемом при затвердевании расплава. Такая технология реализуется в условиях метода СВС-экструзии. Развитие СВС-экструзии открывает новый подход в организации технологии получения длинномерных изделий из труднодеформируемых тугоплавких неорганических соединений.

Однако, в отличие от способа производства аморфных лент, имеющего достаточно хорошо разработанные теоретические основы, промышленное производство изделий методом экструзии сдерживается недостаточной проработкой физико-математических основ процесса, вследствие чего технологические параметры определяются эмпирически, что ведет к росту брака, особенно на этапе освоения серийного производства.

Поэтому, актуальной проблемой является получение перспективных материалов с заданными свойствами, на основе теоретических моделей, которые с большей полнотой описывают процесс и позволяют рассчитывать технологические режимы формирования

металлических и металлокерамических изделий методом экструзии в условиях быстрого охлаждения.

Цель работы

Целью настоящей работы является получение металлических и металлокерамических материалов с нанокристаллической структурой методом экструзии в условиях быстрого охлаждения, путем управления стадиями формирования изделий на основе разработанных моделей процессов затвердевания расплава.

Научная новизна:

- Разработана аналитическая модель процесса растекания расплава по охлаждающей подложке с учетом затвердевания расплава и температурной зависимости вязкости. Получено аналитическое соотношение, связывающее характерные времена растекания и затвердевания.
- Разработана аналитическая модель процесса затвердевания расплава в капилляре реализуемого в методе Улитовского-Тейлора, включающая уравнения движения материала, теплопереноса в твердой и жидкой фазах и условия на межфазной границе. Получено аналитическое соотношение для оценки характерного времени затвердевания металла в капилляре.
- Проведено теоретическое исследование процесса СВС-экструзии электродов с наноразмерными элементами структуры на основе применения неизотермической реодинамической модели.
- Разработан и апробирован метод оценки внутренних напряжений в микропроводах, возникающих при их изготовлении методом Улитовского-Тейлора.

Практическая значимость:

Результаты работы использовались для получения конкретных изделий: СВС-электродов с наноразмерной структурой и аморфных микропроводов в стеклянной оболочке.

Методом Улитовского-Тейлора получены опытные партии микропроводов в стеклянной оболочке на основе Fe и Co. Разработаны и апробированы новые методологические подходы для изучения структуры и свойств микропроводов с учетом геометрии образцов и микронных сечений металлической жилы и стеклянной оболочки: методика приготовления шлифов для изучения геометрических характеристик и измерения механических свойств методом избирательного наноиндентирования; методика приготовления образцов для изучения структуры с помощью сканирующей микроскопии; методика определения химсостава образцов и распределения элементов по диаметру микропровода.

Определены оптимальные значения технологических параметров процесса получения электродных материалов с нанокристаллической структурой методом СВС-экструзии: давление прессования (Р) 120-140 МПа; скорость плунжера пресса (V) 25-30 мм/с; время задержки (t_3) 3-5 с. Получены опытные партии СВС – электродов с составом исходной шихты $53,5\text{TiO}_2+3,8\text{C}+7,7\text{B}+16,9\text{Al}+18,1\text{Zr}$. Показано, что получение наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонент в сочетании со сдвиговым пластическим деформированием и высокими скоростями охлаждения в условиях СВС-экструзии. Полученные СВС - электроды могут быть использованы для нанесения покрытий методом электроискрового легирования.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах:

- «International Workshop on Magnetic», Bodrum, Turkey. (2010 г.);
- International Workshop "Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings", Moscow. (2009 г.);
- «19-th International Conference on Soft Magnetic Materials», Turin, Italy, (2009 г.);
- «18-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials», Gijon, Spain, (2011 г.);
- Всероссийская научно-инновационная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г.Тамбов (2009-2010 гг.);
- «4-я – 7-я Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых», г.Черноголовка (2006-2009 гг.);
- «4-я и 6-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ", г. Москва (2008 г., 2010 г.);
- 8-я Всероссийская конференция ультрадисперсных систем. г. Белгород (2008 г.);
- I Московские чтения по проблемам прочности материалов, Москва, ИК РАН, ЦНИИЧермет (2009 г.).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 5 статьях в рецензируемых научных журналах и 14 тезисах в сборниках трудов перечисленных выше конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из 6 глав, изложена на 132 листах, содержит 48 рисунков и 10 таблиц. Список литературы включает 106 источников.

1. Постановка задач исследований

Аналитический обзор зарубежной и отечественной литературы, посвященный описанию методов получения исследуемых объектов, анализу основных факторов, влияющих на процесс получения изделий, а также свойствам и областям применения, показал перспективность получения и использования аморфных микропроводов и СВС-электродных материалов.

При разработке технологических режимов весьма эффективными являются методы моделирования, позволяющие выявить значимые факторы, влияющие на процесс и оптимизировать основные технологические параметры. Рассмотрение подходов к моделированию основных стадий процессов получения металлических изделий в условиях быстрого охлаждения, показало, что вследствие невозможности адекватного воспроизведения всех параметров процесса, полученные различными авторами зависимости отличаются.

В существующих подходах к моделированию процессов быстрого охлаждения используют уравнения неравновесной термодинамики. Однако система уравнений обычно решается для стационарного режима с определенными допущениями. Дополнительные трудности создают межфазные граничные условия (между жидкой и затвердевшей фазами). Поэтому обычно решается гидродинамическая задача при заданной теплофизике процесса или наоборот. Вязкость расплава принимается постоянной величиной. При этом во многих технологических процессах интервал изменения температуры велик и вязкость меняется на несколько порядков. Однако, получение материалов в условиях быстрого охлаждения с одновременным достижением необходимого уровня служебных свойств невозможно без детального понимания процессов затвердевания, происходящих при охлаждении расплава и определения их зависимости от технологических параметров и физико-химических свойств исходного материала.

Следует отметить, что при получении материалов в условиях быстрого охлаждения, структура готового изделия обладает рядом особенностей. Ввиду того, что она формируется в неравновесных условиях охлаждения и определяется скоростью и характером теплоотвода.

Таким образом, основными направлениями и задачами данной работы являются:

- Исследовать особенности строения и свойств микропроводов и электродных материалов, получаемых в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава. Определить

значимые факторы, влияющие на процесс формирования структуры и свойств готовых изделий.

- Определить принципы моделирования, позволяющие установить степень влияния значимых факторов на процесс быстрого охлаждения в применении к задаче растекания затвердевающей капли по охлаждающей подложке.
- Разработать и исследовать возможности теоретических моделей процессов быстрого охлаждения для прогноза и качественного сопоставления с экспериментом в конкретных практических приложениях, а именно: при получении изделий методом Улитовского-Тейлора и методом СВС-экструзии.
- Получить микропровода на основе Fe и Co методом Улитовского-Тейлора с заданными геометрическими размерами и служебными свойствами.
- Получить электродный материал с нанокристаллической структурой методом СВС-экструзии, и исследовать возможность его применения для нанесения покрытий методом ЭИЛ.

2. Определение общих принципов моделирования, позволяющих установить степень влияния значимых факторов на процесс охлаждения

Растекание жидкости по поверхности твердых тел играет важную роль во многих физико-химических и технологических процессах. При этом с одной стороны растекание капли является хорошо изученным процессом. С другой стороны полученные результаты основаны на достаточно грубых приближениях или на решении частных гидродинамических или теплофизических задач. Поэтому для определения общих принципов моделирования процессов быстрого охлаждения было проведено теоретическое исследование неизотермического процесса растекания капли расплава по поверхности охлаждающей подложки, включающее уравнение движения и теплового баланса с одновременным учетом зависимости вязкости от температуры.

Рассматривалась качественная модель процесса, в которой в начальный момент времени жидкий слой толщиной δ , радиусом растекания R и начальной температурой T_0 приводится в контакт с твердой металлической основой толщиной Δ . Под действием сил гравитации и равнодействующей силы поверхностного натяжения происходит растекание жидкого слоя. Одновременно с процессом растекания происходит интенсивное охлаждение расплава, которое приводит к кристаллизации жидкой среды.

При выводе уравнения растекания рассматривался случай «гравитационного» растекания, а равнодействующая сил поверхностных натяжений фаз пренебрежимо мала. При этом основной силой, препятствующей растеканию, является сила вязкости,

обусловленная градиентом скорости течения в слое, а сила инерции и сила сопротивления смачиванию пренебрежимо малы.

Уравнение для скорости растекания имеет следующий вид:

$$V_r = \frac{m^3 g}{2\pi^3 R^7 \rho^2} \frac{1}{\mu}$$

где m – масса капли расплава; ρ – плотность расплава; μ – вязкость расплава.

В рамках решаемой задачи вязкость (μ) является функцией температуры (T). Для вязкости выбирается следующая зависимость:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{A_1}{T - T_k}\right)$$

Где $A_1 = T_h - T_k$ – температурный интервал процесса от начальной (T_h) до температуры кристаллизации (T_k).

Для описания процесса остывания материала использовали уравнение теплового баланса:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = -\alpha \frac{S}{V} (T - T_0)$$

где c - теплоемкость материала, Дж/(кг·К); ρ - плотность материала, кг/м³; α - коэффициент теплопроводности, Вт/(м²·К); S/V - удельная поверхность, м⁻¹.

Из приведенных выше уравнений, получено аналитическое соотношение, связывающее характерные времена растекания ($t_{раст}$) и остывания ($t_{ост}$). Показано, что между ними с достаточной степенью точности можно принять линейное соотношение, где коэффициент пропорциональности является функцией различных параметров (массы, вязкости, температурного интервала θ_s и плотности).

$$t_{раст} = C t_{ост}$$

где C -коэффициент, являющийся функцией ряда параметров:

$$C = -\ln\left[\frac{\theta_s - 1 - \frac{1}{\ln(B/\varepsilon)}}{\theta_s}\right]$$

где $B = (m^3 g)/(2\pi^3 \rho^2 \mu_0)$ - параметр; $\theta_s = (T_h - T_0)/(T_h - T_k)$.

Полученное соотношение позволяет без численных расчетов получить наглядное представление о характере влияния различных параметров на время растекания. Например, влияние теплофизических параметров, таких как коэффициент теплоотдачи и теплоемкость, проявляется только через время остывания. Группа параметров, входящих в комплекс (B/ε), оказывают слабое влияние на время растекания, поскольку входит под знак двойной логарифмической функции. Наиболее сильно время растекания зависит от температурного

интервала θ_s . Ведущая роль этого параметра определяется способностью материала к вязкому течению, которая зависит от температурного интервала процесса.

Задача, описанная выше, реально может реализоваться в подсопельной области при получении аморфной ленты методом спиннингования. Данный процесс является хорошо изученным и имеет большую экспериментальную базу, поэтому для проверки физичности построенной модели и сравнении с экспериментом, выбраны технологические параметры и физико-химические свойства из эксперимента по получению аморфной ленты.

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициента С от температурного интервала θ_s и массы расплава

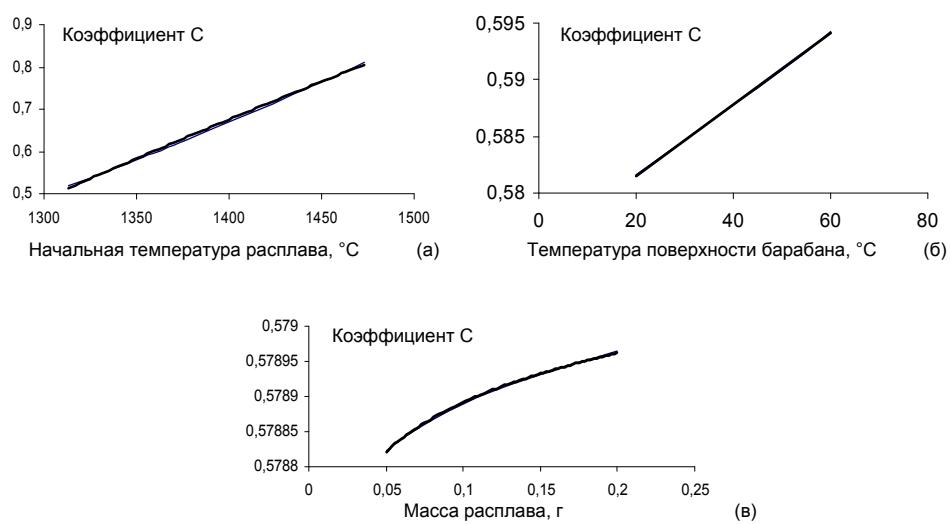


Рисунок 1. Зависимость коэффициента С от начальной температуры расплава (а), температуры поверхности барабана-холодильника (б), начальной массы расплава (в)

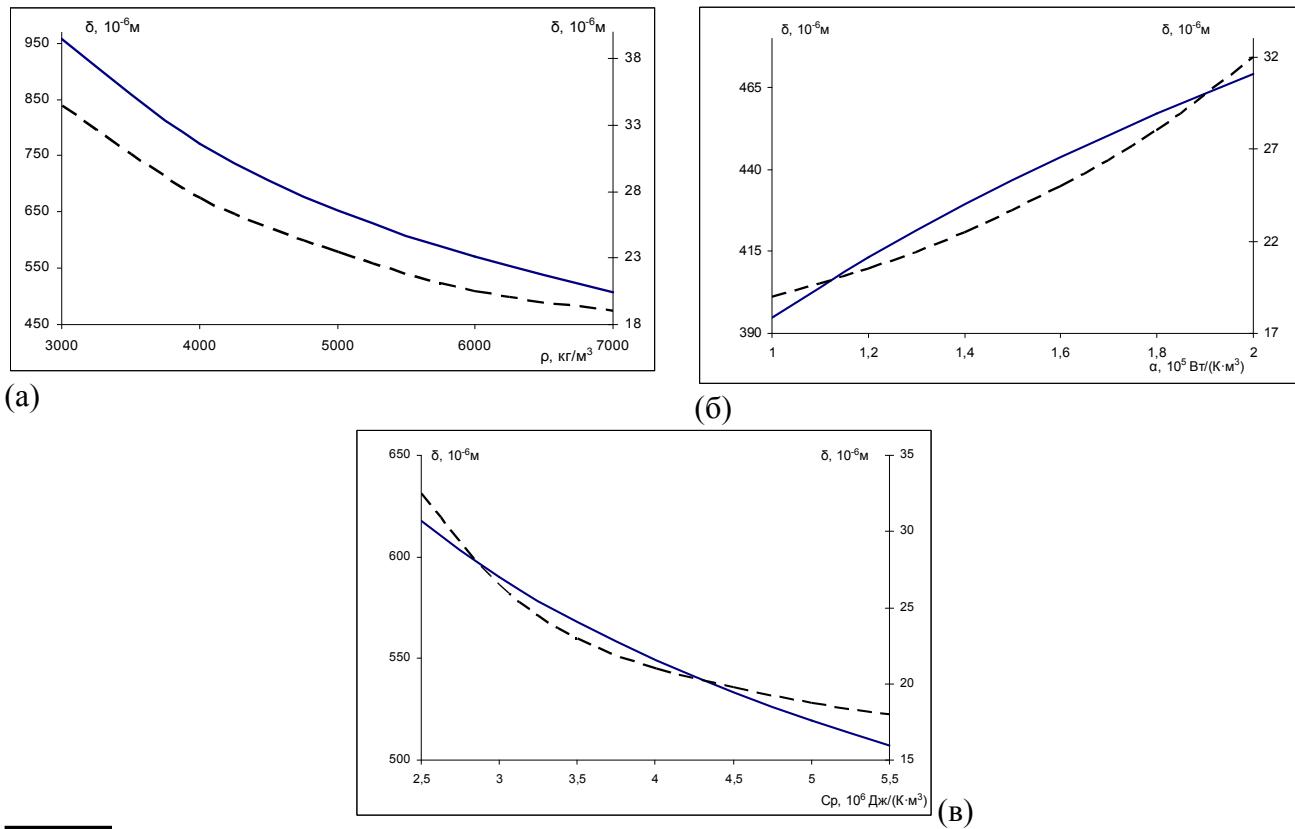
Расчеты показывают, что для выбранного диапазона изменения параметров С меньше 1. Физически это означает, что время растекания всегда меньше времени остывания. Наиболее сильно коэффициент С зависит от температурного интервала, а именно, от разности начальной температуры и температуры кристаллизации. В связи с тем, что между С и начальной массой существует двойная логарифмическая зависимость, от начальной массы коэффициент С зависит очень слабо.

Данная модель позволяет рассчитать толщину жидкого слоя (δ):

$$\delta = \frac{m}{\pi \sqrt[4]{B t_{pacm} \rho}}$$

Рассмотрено влияние свойств расплава на δ (Рис. 2). Качественно, характер этих зависимостей совпадает с литературными данными, за исключением зависимости от вязкости, причем, численные значения толщин на этих кривых на порядок отличаются от

экспериментальных. Это различие обусловлено тем, что в нашей упрощенной аналитической модели не учитывается скорость истечения жидкости из сопла и скорость вращения барабана, а рассматривается лишь свободное растекание жидкости под действием силы тяжести.



расчет по предложенной модели; - - - - литературные данные

Рисунок 2. Зависимость толщины ленты от плотности (а); коэффициента теплоотдачи (б); теплоемкости (в)

Математическая модель процесса растекания с учетом зависимости вязкости от температуры, позволяет изучить конкурентное влияние на процесс вязкостных эффектов и остывания материала. Установлено, что при свободном растекании имеет значение способность материала к вязкому течению в условиях переменной температуры. В этих условиях необходимо решать термогидродинамическую задачу, в которой гидродинамика и теплообмен взаимно влияют друг на друга.

3. Моделирование процесса получения материалов методом экструзии расплава, в условиях быстрого охлаждения

Рассмотренный в предыдущем разделе процесс растекания капли по поверхности, выявил необходимость учета как тепловых, так и гидродинамических факторов при рассмотрении процесса быстрого охлаждения. Качественное сопоставление с

экспериментальными данными показало правомерность введения температурной зависимости вязкости в математическую модель.

3.1. Моделирование процесса затвердевания расплава в капилляре в условиях сверхбыстрого охлаждения

При получении микропровода по методу Улитовского-Тейлора основными технологическими стадиями являются: расплавление заготовки в стеклянной ампуле и ее размягчение, формирование капилляра с одновременным затеканием в него расплава, затвердевание расплава и капилляра при высоких скоростях охлаждения. Полученный микропровод представляет собой стеклянный капилляр, заполненный затвердевшим металлом. С точки зрения технологии и качества готового продукта важно предотвратить преждевременное затвердевание металла, а также чрезмерное оползание стекла и отрыв его от трубы. С теоретической точки зрения получение микропровода является процессом, протекающим в условиях резкого изменения вязкости, для которого теплообмен является лимитирующей стадией и который сопровождается фазовым переходом. Несмотря на то, что в данной области имеется большое количество работ, в литературе отсутствуют аналитические соотношения, позволяющие оценить время и скорость затвердевания металла при сверхбыстрой закалке.

При постановке задачи рассматривалась кондуктивная теплопередача в условиях фазового перехода первого рода. В качестве примера конкурентного взаимодействия фронтального фазового перехода (затвердевания жидкости) с объемным тепловыделением (в данном случае диссипативным) рассматривалось напорное течение вязкой ньютоновской жидкости в бесконечной трубе круглого сечения, стенки которой поддерживаются при постоянной температуре T_0 , меньшей, чем температура фазового перехода T_* , что и обуславливает появление внутренней границы раздела фаз $r=r_*(t)$. Зависимость вязкости от температуры принималась в аррениусовой форме:

$$\mu(t) = \mu_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

Система уравнений движения и теплового баланса с подходящими условиями на стенке трубы $r=r_0$ и на границе раздела фаз $r=r_*$, записывается в следующем виде

$$\begin{aligned} r < r_* : \quad & \alpha_1^{-1} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda_1^{-1} \sigma \frac{\partial \vartheta}{\partial r}; \\ & \rho_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = r^{-1} \frac{\partial}{\partial r} (\sigma r) + b; \\ r > r_* : \quad & \alpha_2^{-1} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial T}{\partial r}; \\ r = r_* : \quad & T = T_*, \quad \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r_{r^*-0}} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r_{r^*+0}} - \rho_1 Q_* \frac{\partial r_*}{\partial t}, \quad \vartheta = 0; \end{aligned}$$

$$r=r_0 : T=T_0, r=0 : \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \frac{\partial \sigma}{\partial r} = 0,$$

$$\sigma = \mu(T) \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \quad b = -\frac{\partial P}{\partial z}$$

где v - скорость жидкости; σ - напряжение сдвига; b - градиент давления по длине трубы; b - перепад давления в трубе; ρ_1 - плотность жидкости; α_1 и α_2 - коэффициенты температуропроводности жидкой и твердой фаз; λ_1 и λ_2 - коэффициенты теплопроводности жидкой и твердой фаз; Q_* - теплота фазового перехода.

Для численных расчетов параметры выбирались применительно к реальным технологическим условиям получения микропроводов из сплава Co₆₉Fe₄Cr₄Si₁₂B₁₁. Данная модель позволяет рассчитать время затвердевания расплава в капилляре:

$$t_e = \frac{Q \rho_1 r_0^2}{-4 \lambda_2 (T_0 - T_*)}$$

Из полученного уравнения видно, что время затвердевания зависит от свойств расплава, радиуса трубы и от разницы температур стенки трубы и фазового перехода.

Проведен анализ зависимости времени затвердевания от основных физических и теплофизических параметров процесса (Рис. 3,4).

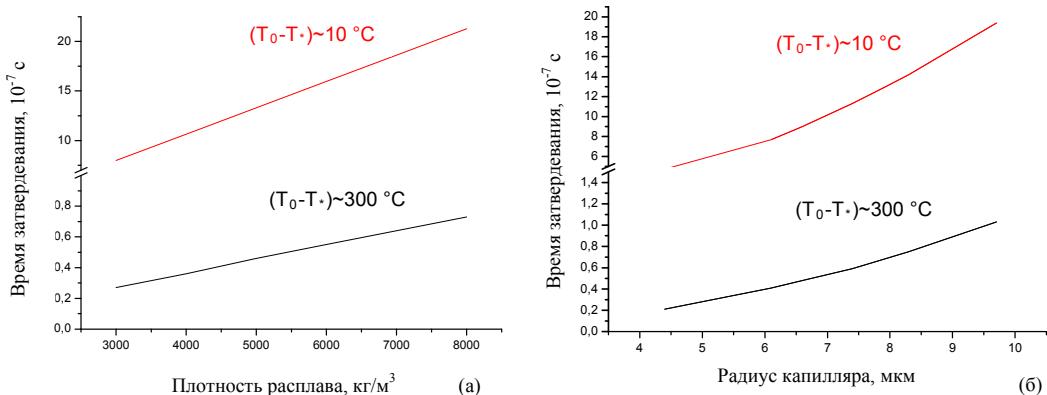


Рисунок 3. Зависимость времени затвердевания от плотности расплава (а) и от радиуса капилляра при различной разнице температур ($T_0 - T_*$)

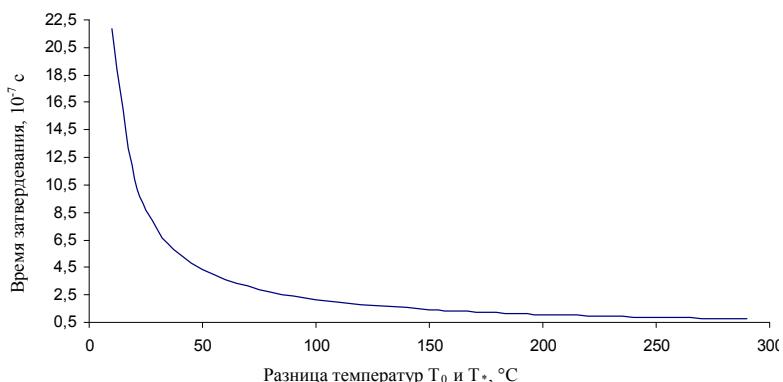


Рисунок 4. Зависимость времени затвердевания от разницы температур на стенке капилляра T_0 и фазового перехода T_*

Из приведенных зависимостей видно, что плотность расплава незначительно влияет на время затвердевания. Наибольшее влияние на процесс затвердевания оказывает разница температур стенки трубы и фазового перехода и радиус капилляра.

Известно, что скорость охлаждения определяется изменением температуры со временем ($V_{\text{охл}} \sim \Delta T/t$). Таким образом, зная диапазон изменения температуры и рассчитав время затвердевания по полученному уравнению, можно оценить среднюю скорость охлаждения. Из приведенных выше расчетов можно сделать вывод, что в рамках данной задачи она составляет $\sim 10^6\text{-}10^7$ К/с. Как известно, для получения аморфной структуры необходима сверхвысокая скорость охлаждения (для ленты $V_{\text{охл}} \sim 10^6$ К/с). Таким образом, при получении микропроводов с аморфной структурой жилы, зная свойства расплава и оценив среднюю скорость охлаждения, можно решить вопрос о необходимости дополнительного охлаждения микропровода.

Разработанная модель позволила изучить условия полного затвердевания металла в капилляре в условиях конкурентного взаимодействия объемного тепловыделения и фазового перехода в реальных технологических условиях получения микропроводов. Было установлено, что объемное тепловыделение является малой величиной. В этом случае процессы теплопереноса и фазового перехода не зависят от гидродинамики, и величина вязкости уже не влияет на величину времени затвердевания расплава.

3.2. Физико-математическое исследование процесса СВС-экструзии электродов на основе применения неизотермической реодинамической модели

Сформулированные принципы моделирования, апробированный подход моделирования процессов формирования изделий в условиях охлаждения и разработанные на их основе математические модели растекания и затвердевания расплава, позволяющие непосредственно определить степень влияния тепловых и гидродинамических факторов на процесс, могут быть применены для описания других процессов охлаждения, где лимитирующими процессами являются реодинамика и теплообмен.

Для качественного и количественного анализа неизотермического течения сжимаемых материалов в различных зонах оборудования СВС-процессов были разработаны неизотермические реодинамические модели, которые являются усложнением ранее разработанных тепловых моделей.

Основной задачей теоретического рассмотрения в рамках реодинамических моделей является анализ плотности (ρ), температуры (T) и напряженно-деформированного состояния материала в процессе его прессования и экструзии в зависимости от давления (P), а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца. Важным моментом

такого описания является выбор реологических уравнений. Теоретическое описание основано на рассмотрении уравнений неразрывности, движения, реологических соотношений и теплообмена:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V)}{\partial z} &= 0 \\ \rho \rho_1 \left(\frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial z} \right) &= \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \\ \sigma_{zz} &= \left(\frac{4}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z} \\ \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= \left(-\frac{2}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z} \\ c \rho_1 \left(\frac{\partial(\rho T_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V T_i)}{\partial z} \right) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(\rho) \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) - \frac{2\alpha_i}{r_i} (T_i - T_0) \end{aligned}$$

где t – время; r , z - поперечная и продольная координаты; μ , ξ - сдвиговая и объемная вязкости материала; c , λ - удельная теплоемкость и теплопроводность материала; α - коэффициент теплоотдачи образца; σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$, σ_{zz} - радиальные, тангенциальные и осевые напряжения; индекс $i=1, 2$, соответственно, для температуры образца, находящегося внутри прессформы, и выдавливаемой части образца (при экструзии).

Границные условия:

$$\begin{aligned} -\lambda(\rho) \frac{\partial T_1}{\partial z} &= \alpha_4 (T_1 - T_0), z = H(t), -\lambda(\rho) \frac{\partial T_2}{\partial z} = \alpha_5 (T_2 - T_0), T_1 = T_2, z = -L(t), \\ \sigma_{zz} &= -P, z = H(t), V = \begin{cases} -\frac{k P^n S_2}{\rho_1 \rho(0, t) S_1}, & z = 0 \text{ (экструзия)} \\ V_n, & z = H(t) \end{cases} \end{aligned}$$

где S_1 , S_2 - площадь поперечного сечения камеры и калибра; k , n - параметры гидравлического сопротивления отверстия матрицы; V_n - скорость перемещения плунжера; V - скорость течения материала.

Уравнения движения верхней $H(t)$ (плунжера пресса) и нижней $L(t)$ (при экструзии) границ образца:

$$\frac{dH(t)}{dt} = V_n(t), \frac{d(-L(t))}{dt} = -\frac{k P^n S_2}{\rho_1 \rho(0, t) S_1}.$$

Начальные условия:

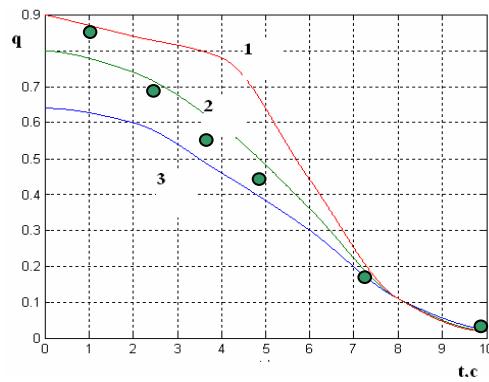
$$T(z, 0) = T_*(z), \rho(z, 0) = \rho_0(z).$$

Задача решалась в лагранжевой массовой системе координат (q, t) где координата q имеет смысл относительной массы материала в объеме от 0 до z :

$$q = \int_0^z \rho(z, t) dz$$

Исходные данные для расчета были выбраны применительно к шихте следующего состава: $53,5\text{TiO}_2 + 3,8\text{C} + 7,7\text{B} + 16,9\text{Al} + 18,1\text{Zr}$.

Одним из важнейших технологических параметров является время задержки t_3 - время от начала инициирования химической реакции до начала подачи давления. Возможными причинами влияния времени задержки на кинетику уплотнения являются изменение температуры и пластичности материала и образование прочных межзеренных мостиков (структурного каркаса). На рисунке 5 показана зависимость относительной массовой координаты, которая пропорциональна длине выдавленной части стержня, от времени задержки при различных давлениях на плунжере пресса. С увеличением времени задержки резко снижается температура материала, в особенности, в отверстии профилирующей матрицы. Поэтому длина выдавленной части образца уменьшается. При выбранных параметрах расчета, время задержки 10 секунд соответствует полной закупорке выходного сечения матрицы.



● - экспериментальные данные при $P=100$ МПа

1- $P=140$ МПа, 2- $P=100$ МПа, 3- $P=60$ МПа

Рисунок 5. Зависимость относительной массовой координаты (q) от времени задержки экструзии (t) для различных значений приложенного давления

При проведении экспериментов по получению СВС-электродных материалов была получена зависимость длины экструдированных изделий от скорости перемещения плунжера (Рис.6).

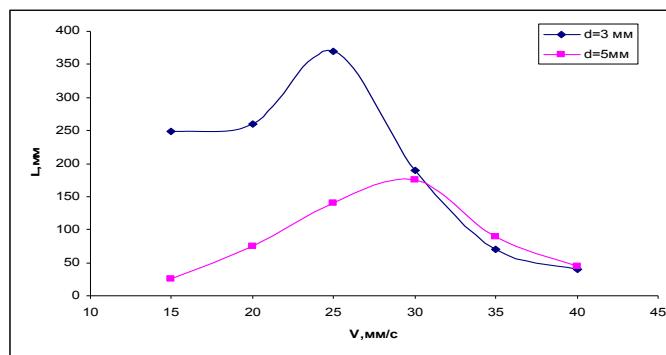


Рисунок 6. Зависимость длины экструдированных изделий (L) от скорости плунжера пресса (V) (эксперимент)

Как видно из графика, зависимость имеет немонотонный характер. Данную зависимость позволил объяснить теоретический расчет, проведенный по предложенной выше модели. А именно, найдена зависимость скорости плунжера пресса от приложенного на него давления для фиксированных моментов времени (Рис. 7). Видно, что эта зависимость также имеет немонотонный характер, что обусловлено конкурентным влиянием механического воздействия на материал и его уплотнения. На этой зависимости можно выделить две ветви: на первой ветви изменение плотности, а, следовательно, и объемной вязкости, как меры сопротивления уплотнению, не существенно. Основное влияние на этом участке имеет увеличение нагрузки (давления), вызывающее рост скорости. На второй ветви более существенно влияние увеличения плотности и, как следствие, повышение сопротивления деформированию. Это приводит к понижению скорости. При постоянных сдвиговой и объемной вязкости этот эффект отсутствует и скорость возрастает с повышением давления.

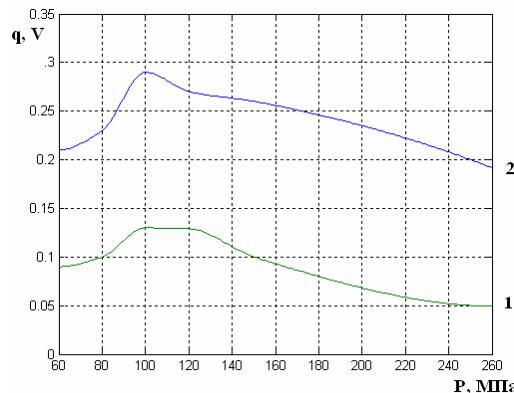
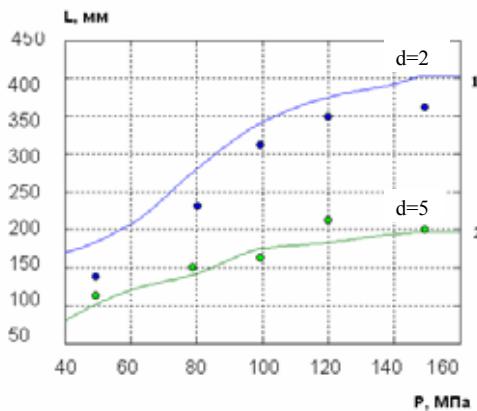


Рисунок 7. Зависимость относительной скорости пресса (V) (кривая –1) и массовой координаты (q) (кривая - 2) от приложенного давления на плунжере пресса. (P)

На рисунке 8 приведены зависимости длины экструдированных изделий от давления прессования при времени задержки $\tau_3=3$ с, полученные по теоретическому расчету. Как видно из рисунка, процесс СВС-экструзии идет при росте давления. Ограничение давления сверху приводит к прерыванию процесса на разных стадиях. При определенном давлении 140 МПа и выше длина стержней не меняется, что можно объяснить потерей живучести материала в пресс-остатке. Таким образом, диапазон оптимальных давлений прессования составляет 120 - 140 МПа. Как видно из графика, теоретический расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными.



● - экспериментальные данные.

Рисунок 8. Зависимость длины экструдированного стержня (L) от давления на плунжере пресса (P) для различных значений диаметра выходного сечения профилирующей матрицы:
1-d =2 мм, 2- d=5мм

Проводилось прямое сопоставление численных и экспериментальных данных, что показало возможность использования предложенной модели для прогнозирования результатов эксперимента и нахождения оптимальных технологических параметров экструзии. Таким образом, были определены оптимальные значения технологических параметров СВС-экструзии для шихты выбранного состава: давление прессования (P) 120-140 МПа; скорость плунжера пресса (V) 25-30 мм/с; время задержки (t_3) 3-5 с.

3.3. Заключение по моделированию

Процессы получения аморфной ленты, микропроводов и экструдируемых изделий с использованием процесса СВС схожи в том, что изделия формируются в условиях быстрого охлаждения. Но эти процессы протекают в различных технологических условиях. В первом случае происходит свободное растекание расплава по поверхности барабана-холодильника и, как следствие, основную роль играет конкуренция гидродинамических и тепловых процессов с учетом температурной зависимости вязкости. Во втором случае расплав находится в ограниченном объеме капилляра, и аморфная структура образуется за счет кратковременного контакта расплава с охладителем. Здесь основную роль играет конкуренция процессов теплообмена и фазового перехода. В третьем случае СВС-экструзии при выдавливании материала через формующую матрицу важную роль играют не только процессы гидродинамики и теплообмена, но и реологические особенности порошкового материала. При всей специфики каждого из рассмотренных технологических процессов, можно выделить их общую особенность: на закономерности их протекания оказывает сильное влияние температурный интервал. Предложенные математические модели дают наглядное представление о влиянии гидродинамических и теплофизических факторов, а также физико-

химических свойств материала на протекание рассматриваемых процессов, прогнозировать их особенности на основе оценочных расчетов.

4. Исследование особенностей структуры и свойств полученных материалов

Аморфные и нанокристаллические сплавы, полученные методами сверхбыстрого охлаждения, являются перспективным классом материалов, обладающим набором уникальных свойств. Физические свойства, некоторые из которых являются служебными, существенно зависят от структуры. Структура аморфных и нанокристаллических сплавов определяется скоростью охлаждения и характером теплоотвода, следовательно, структура полученного материала обладает рядом особенностей, возникших в результате кристаллизации.

4.1. Объекты, методы и методики исследований

Объектами исследований являлись образцы из сплавов на Fe и Co основе ($\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$; $\text{Fe}_{70,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{Si}_{14,5}\text{B}_{10,6}$; $\text{Fe}_{72,2}\text{B}_{13,2}\text{Si}_{10,9}\text{C}_2$) в виде микропровода в стеклянной изоляции из стекла марки «пирекс», полученные методом Улитовского-Тейлора, и электроды, полученные методом СВС-экструзии из шихты состава $53,5\text{TiO}_2+3,8\text{C}+7,7\text{B}+16,9\text{Al}+18,1\text{Zr}$.

Трудности проведения исследований микропроводов связаны со специфическими размерами и геометрической формой: его диаметр может варьироваться от нескольких микрон до десятых долей миллиметра, а также следует учитывать стеклянную оболочку, затвердевающую вместе с металлической жилой в процессе получения. В связи с этим был разработан ряд методик для изучения свойств микропроводов, в частности: методика приготовления шлифов для изучения геометрических характеристик и механических свойств, методика приготовления образцов для изучения структуры с помощью сканирующей микроскопии. А также, методика оценки внутренних напряжений, возникающих в микропроводах в процессе изготовления, на основе полученных экспериментальных данных.

Приготовление образцов сводилось к изготовлению поперечных шлифов пучков микропровода. Ввиду малых размеров для удобства исследования образцы были залиты в эпоксидную смолу. Измерение диаметров микропроводов и толщины изоляции проводили на микроскопе «AXIOVERT 25 CA» (Carl Zeiss, Германия) в светлом и в темном поле (x100-500), а также с помощью дифференциально-интерференционного контраста (ДИК) (x1000). Для изучения на сканирующем электронном микроскопе с целью получения качественного изображения образца при больших увеличениях, микропровода были залиты в эпоксидную

смолу с добавлением сажи. Это позволило получить токопроводящую поверхность и не затруднило как приготовление, так и исследование поперечного шлифа образца(Рис. 9 а).

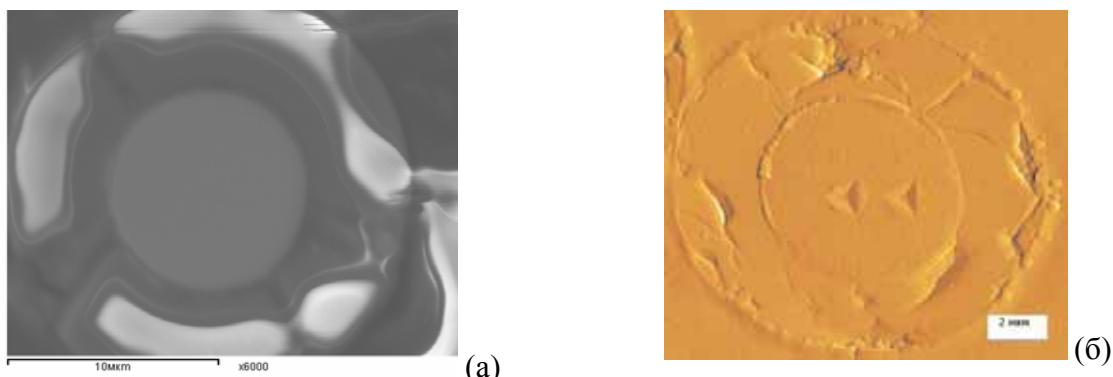


Рисунок 9. Изображения микропровода, полученные с помощью (а) сканирующего электронного микроскопа и (б) сканирующего зондового микроскопа

Модуль Юнга и твердость образцов определяли по методу избирательного наноиндентирования с помощью нанотвердомера Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария) при малых нагрузках (5-10 мН) с использованием алмазного индентора типа Берковича. Для этих нагрузок размер отпечатка составляет 1-3 мкм, что позволило сделать несколько измерений на одном сечении микропровода (Рис. 9 б).

Методом СВС-экструзии были получены электродные материалы исследуемого состава ($53,5\text{TiO}_2+3,8\text{C}+7,7\text{B}+16,9\text{Al}+18,1\text{Zr}$). Полученные электродные материалы представляют стержни длиной 40-45 мм и диаметром от 2 до 5 мм. Сущность метода состоит в следующем: предварительно спрессованную шихтовую заготовку помещают в экструзионную пресс-форму, после инициирования реакции и определенного времени задержки, происходит продавливание синтезированного материала через калибрующую матрицу.

Изучение структуры и свойств полученных электродов проводилось при помощи стандартных физико-химических методов и методик: рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ, сканирующая электронная микроскопия и др.

4.2. Экспериментальные данные

При получении микропроводов методом Улитовского-Тейлора, ввиду того, что изделие формируется в результате затвердевания металлической жилы в контакте со стеклянной оболочкой, полученная структура обладает рядом особенностей: может сформироваться переходный слой между стеклом и металлом, а из-за разницы коэффициентов термического расширения (КТР) стекла и металла возникают значительные термические напряжения. Был проведен ряд исследований для выявления подобных особенностей.

На рисунке 10 представлена фотография микропровода $Fe_{70,8}Cu_1Nb_{3,1}Si_{14,5}B_{10,6}$ при большом увеличении (x14000). При данном увеличении виден переходный слой, который образуется в результате взаимодействия стекла и металла в процессе их совместного остывания.

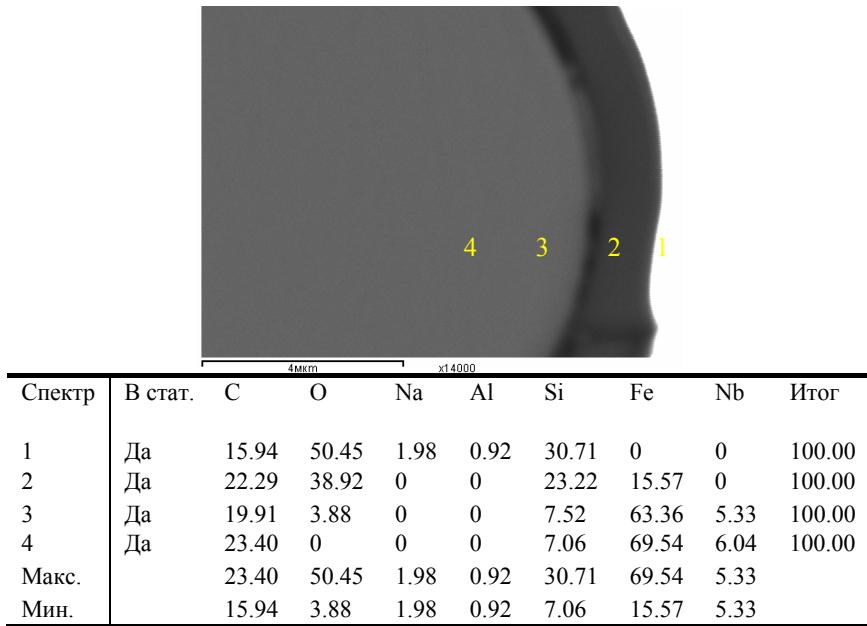


Рисунок 10. Изображение микропровода при большом увеличении (СЭМ)

Существование переходного слоя доказывает и химический анализ, из которого видно, что процентное содержание элементов резко меняется в узкой области, лежащей между стеклом и металлом. (Рис. 11)

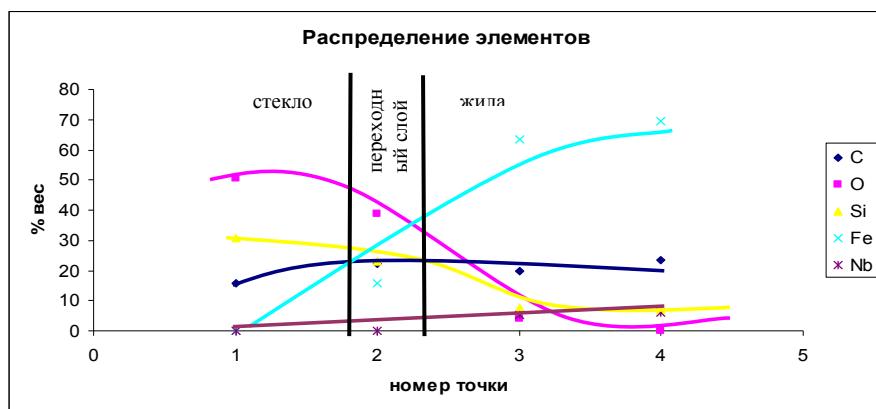


Рисунок 11. Распределение элементов в микропроводе

Экспериментально измерены механические свойства и геометрические характеристики микропроводов из аморфного сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Предложена и обоснована методика, позволяющая по экспериментальным данным рассчитать радиальные (σ_r), тангенциальные (σ_θ) и осевые (σ_z) внутренние напряжения, возникающие в металлической жиле и стеклянной оболочке из-за разницы КТР, которые играют важную

роль в определении магнитных свойств микропроводов. Значения и распределение этих напряжений зависят от геометрических характеристик микропровода (Рис.12).

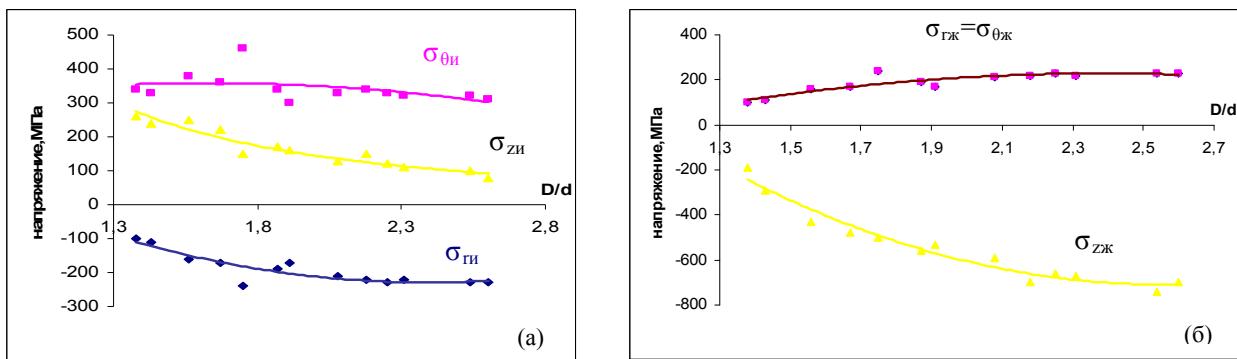


Рисунок 12. Зависимость внутренних напряжений в стеклянной изоляции (а) и в металлической жиле (б) от отношения диаметров

Расчеты показали, что возникающие в металлической жиле из аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ растягивающие радиальные и тангенциальные напряжения составляют $110\div240$ МПа, а осевые сжимающие напряжения - $200\div750$ МПа. Растягивающие (тангенциальные и осевые) напряжения, возникающие в стеклянной оболочке, имеют величину $300\div460$ МПа и $100\div260$ МПа, соответственно, а сжимающие радиальные напряжения- $110\div240$ МПа. Расчеты, выполненные для микропроводов на основе Co, могут быть распространены на микропровода любого состава.

В настоящее время одним из эффективных практических приложений метода СВС-экструзии является получение многофункциональных электродных материалов для электроискрового легирования (ЭИЛ). Главными требованиями к электродам для ЭИЛ являются высокая однородность состава электрода, равномерная и мелкозернистая структура. Поэтому требуется изучить закономерности формирования структуры, фазовый и химический состав электродных материалов.

Показана возможность получения методом СВС-экструзии электродов наноразмерной структурой для исходной шихты состава: $\text{TiO}_2\text{+C+B+Al+Zr}$. Выбор такого состава обусловлен образованием однородной смеси из TiC , TiB_2 и эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в результате протекания последовательных реакций металлотермического восстановления титана алюминием и цирконием и его взаимодействия с сажей и аморфным бором. Рентгенофазовый анализ показал, что в образце образуется 5 фаз: TiC , TiB_2 , ZrO_2 в двух модификациях: моноклинной и тетрагональной и Al_2O_3 .

На рисунке 13 представлена микроструктура полученных образцов. Серыми и темными фазами являются TiC и TiB_2 , более светлыми - ZrO_2 и Al_2O_3 . Фазы ZrO_2 и Al_2O_3 образуют между собой эвтектику, представляющую вытянутые жгутики толщиной менее 100

нм. Эвтектика окружена зернами TiC и TiB₂ (1-2 мкм.). Так же встречаются отдельные зерна ZrO₂ (менее 5 мкм), распределенные по всему объему образца.

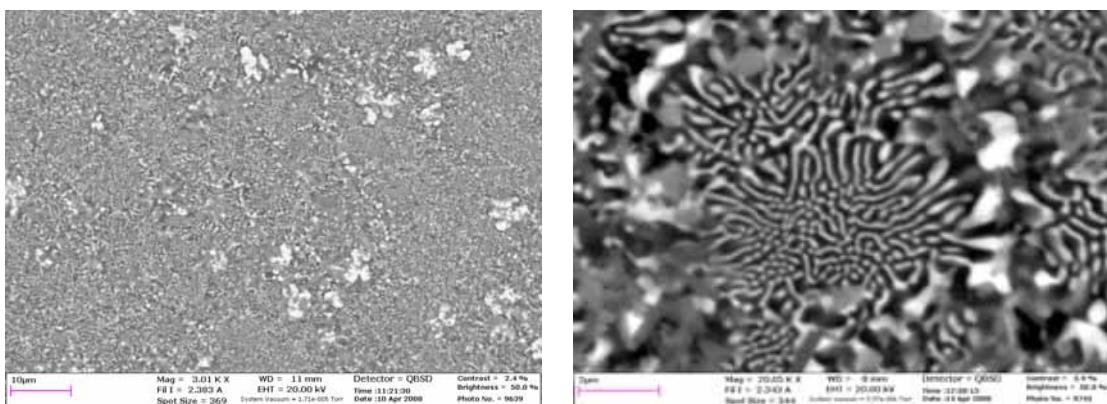


Рисунок 13. Характерный вид микроструктуры полученных образцов при разных увеличениях

Исследования свойств и микроструктуры показали, что полученные электроды имеют низкую остаточную пористость (не превышает 5%), высокую твердость (1900 кг/мм²) и равномерное распределение фаз по объему образца, что является показателем хорошего качества покрытий, нанесенных с помощью данных электродов

Выводы по работе:

- Разработана аналитическая модель процесса растекания расплава по охлаждающей подложке с учетом затвердевания материала и зависимости вязкости от температуры. В рамках этой модели проведен анализ зависимости характеристик неизотермического процесса растекания от основных физических и теплофизических параметров применительно к реальным технологическим условиям. Получено аналитическое соотношение для характерных времен процесса, а именно, времени растекания и остывания. Показано, что между ними существует линейная зависимость. Установлено, что наиболее сильное влияние на характерные времена оказывает температурный интервал процесса, а именно: разность начальной температуры и температуры кристаллизации.
- Разработана аналитическая модель процесса затвердевания расплава в капилляре, реализуемого при получении микропроводов методом экструзии (метод Улитовского-Тейлора), включающая уравнения движения материала, теплопереноса в твердой и жидкой фазах и условие на межфазной границе. Получено аналитическое соотношение для оценки характерного времени затвердевания металла в капилляре. Установлено, что наибольшее влияние на процесс затвердевания расплава, а, следовательно, и формирование структуры, оказывает разница температур стенки капилляра и фазового перехода, а также радиус

капилляра. Предложен подход, позволяющий проводить оценочные расчеты средней скорости охлаждения.

- Проведено физико-математическое исследование процесса СВС-экструзии электродов с наноразмерными элементами структуры на основе применения неизотермической реодинамической модели. На основании численных расчетов проведен анализ влияния на кинетику уплотнения одного из важнейших технологических режимных параметров - времени задержки t_3 . Показано, что свойства изделия, формируемого в процессе экструзии, в значительной степени определяются величиной этого параметра. Установлено, что зависимость скорости плунжера пресса от приложенного на него давления для фиксированных моментов времени имеет немонотонный характер, т.е. скорость плунжера пресса в реальной ситуации всегда ограничена.
- Определены оптимальные значения основных технологических параметров процесса получения нанокристаллических электродных материалов методом СВС-экструзии: давление прессования (Р) 120-140 МПа; скорость плунжера пресса (V) 25-30 мм/с; время задержки (t_3) 3-5 с.
- Показана возможность применения разработанных моделей в конкретных практических приложениях, а именно при получении микропроводов в стеклянной оболочке методом Улитовского-Тейлора и электродных материалов методом СВС-экструзии, для прогноза и качественного сопоставления с экспериментом.
- Получены опытные партии нанокристаллических СВС – электродов с составом исходной шихты $53,5\text{TiO}_2+3,8\text{C}+7,7\text{B}+16,9\text{Al}+18,1\text{Zr}$. На основе исследования структуры и свойств полученных электродных материалов установлено, что в процессе горения экзотермической смеси исходных компонентов в сочетании со сдвиговым пластическим деформированием и высокими скоростями охлаждения в условиях СВС-экструзии, возможно получение наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала.
- Предложены и апробированы новые методологические подходы приготовления образцов для изучения структуры и механических свойств микропроводов с учетом геометрии образцов и микронных сечений металлической жилы и стеклянной оболочки.

Основные результаты работы опубликованы:

1. Столин А.М., Стельмах Л.С., Филонов М.Р., Замяткина Е.В. (в наст. Костицына) / Аналитическая модель процесса получения аморфных лент методом сверхбыстрой закалки // Цветные металлы, - № 5, - 2007 г. - С. 75-78.

2. Столин А.М., Стельмах Л.С., Филонов М.Р., Замяткина Е.В. (в наст. Костицына) / Математическая модель процесса затвердевания расплава в капилляре в условиях сверхбыстрой закалки. // Материаловедение, - № 3, - 2009 г. - С. 13-17.
3. Бажин П.М., Столин А.М., Щербаков В.А., Замяткина Е.В. (в наст. Костицына) / Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии // Доклады Академии Наук, - 2010, - Т.430, - №5, - С. 650-653.
4. Замяткина Е.В. (в наст. Костицына), Петржик М.И. / Оценка внутренних напряжений, возникающих при изготовлении аморфных микропроводов в стеклянной оболочке // Деформация и разрушение материалов. - 2010. - № 7, - С. 41-45.
5. Kostitsyna E.V., Bazhin P.M., Stolin A.M., Petrzhik M.I., Filonov M.R. / Nanostructured SHS-electrodes for electro-spark deposition // Journal of Alloys and Compounds. (в печати)
6. Zamyatkina E.V. (Kostitsyna), Petrzhik M.I., Tiberto P., Piccin R., Baricco M. / Estimation of internal stresses by nanoindentation in ferromagnetic amorphous microwires covered by a glass shell // Book of abstracts «Soft Magnetic Materials 19». Turin, Italy, 6-9 September 2009.
7. Petrzhik M.I., Zamyatkina E.V. (Kostitsyna), Filonov M.R., Levashov E.A., Molokanov V.V. / Characterization of as-quenched Co-based silica glass covered microwires by selective indentation and AFM // Book of abstracts International Workshop "Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings", «MISIS», Moscow, 22 October, - 2009, - pp. 71-72.
8. Zamyatkina E.V. (Kostitsyna), Petrzhik M.I., Filonov M.R. / Method of determination of mechanical properties and internal stresses of silica glass covered microwires by selective indentation and AFM // Book of abstracts «International Workshop on Magnetic» 8-9 July, 2010, Bodrum, Turkey.
9. Kostitsyna E.V., Bazhin P.M., Stolin A.M., Petrzhik M.I. / Nanostructured SHS-electrodes for electro-spark deposition // Book of abstracts «18-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials». June 26th-July 1st , 2011, Gijon, Spain.
10. Замяткина Е.В. (в наст. Костицына), Столин А.М., Стельмах Л.С., Филонов М.Р. / Влияние гидродинамических и тепловых факторов на процесс получения аморфных микропроводов в стеклянной оболочке // Труды конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» 27-29 октября 2010 г, г.Тамбов, - С.156.