

*Experimental researches results of reception WC-(Ti, W)C-Co cemented carbides from a mix of cemented carbides, which contains a solid solution (Ti, W)C of gas-phase synthesis are presented. Application (Ti, W)C of gas-phase synthesis at manufacturing of WC-(Ti, W)C-Co cemented carbides to raise physicomechanical characteristics of cemented carbides is shown.*

**Key words:** WC-(Ti, W)C-Co cemented carbides, solid solution (Ti, W)C, gas-phase synthesis.

### Література

1. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.
2. Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П. Сопоставление способов и выбор оптимального варианта изготовления высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C для производства твердых сплавов // Сб. науч. тр. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1975. – № 15. – С. 190–200.
3. Бондаренко В. П., Савчук И. В., Беляева А. Г. Синтез высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 471–478.
4. Новые технологии синтеза вольфрамсодержащих составляющих твердых сплавов групп ВК и ТК / В. П. Бондаренко, И. В. Андреев, И. В. Савчук, А. А. Матвейчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 353–361.
5. Бондаренко В. П., Матвейчук А. А., Савчук И. В. Газофазная карбидизация в производстве твердых сплавов / Под общ. ред. Н. В. Новикова // Современные спеченные твердые сплавы. Сб. науч. тр. / – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 226–242.

*Надійшла 21. 06. 12*

УДК 536.421.5

**В. И. Бугаков**, д-р техн. наук; **В. Д. Бербенцев**

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина РАН, г. Троицк*

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

*В работе исследованы процессы консолидации нанопорошков никеля и железа. Данные материалы могут быть деформированы с большими степенями пластической деформации (92% и выше) методом высокотемпературной газовой экструзии с получением изделий в виде тонких стержней. Относительная плотность никелевого наноматериала в результате его обработки может быть повышена с 93% до 99% от теоретической, а предел прочности до 520 МПа. Относительная плотность железного наноматериала, при данных параметрах, не меняется и составляет 87% при прочности на изгиб 630 МПа.*

**Ключевые слова:** *экструзия, нанопорошок, никель, железо, удлинение, высокие давления, матрица.*

Известно [1–4], что нанопорошковые металлические материалы и выполненные из них изделия существенно отличаются от их крупнозернистых аналогов. С уменьшением размера зерна ниже 100 нм наблюдается изменение качества материалов, а именно:

повышение прочности с сохранением пластичности, проявляется эффект сверхпластичности, уменьшается температура плавления и др. Разработка методов изготовления массивных нанокристаллических материалов, обладающих высокими физико-механическими свойствами, является важной и актуальной задачей физического материаловедения, имеет большое практическое значение. Конечные свойства нанокристаллических материалов определяются условиями их получения и применяемыми методами обработки.

Данная работа посвящена исследованию возможности обработки металлических наноматериалов методом высокотемпературной газовой экструзии, определению области возможной деформации этих материалов, изучению особенностей их деформации, определению параметров обработки, качества материала, получаемого в результате его обработки методом газовой экструзии.

Метод высокотемпературной газовой экструзии [5] отличается от других методов обработки металлов давлением тем, что в этом методе обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзией) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа и при высокой температуре. Инертная рабочая среда позволяет вести безокислительный нагрев. Благодаря локальности нагрева обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации, процесс газовой экструзии обладает скоростной устойчивостью и регулируемостью, что позволяет управлять параметрами его обработки. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что имеет важное значение при обработке наноматериалов, когда необходимо не допустить роста зёрен во время нагрева и деформации. В результате обработки методом горячей газовой экструзии материал приобретает форму тонкого стержня или проволоки круглого или профильного сечения с точными размерами и гладкой поверхностью, что положительно сказывается при определении его механических и физических свойств.

Процесс газовой экструзии осуществляется на установке, схема которой показана на рис. 1.

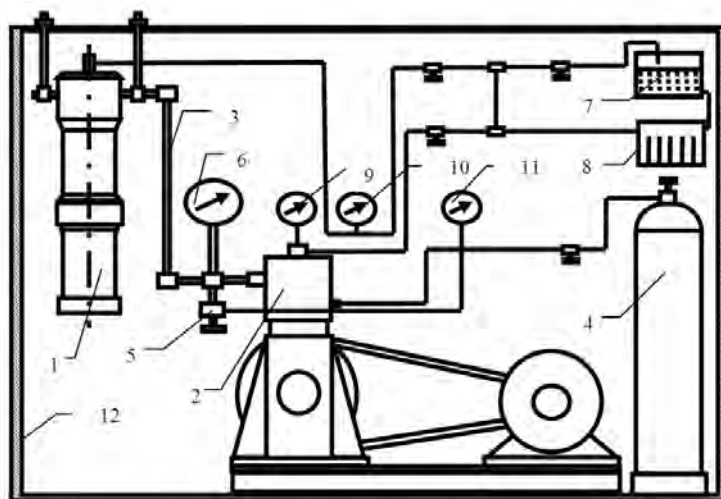


Рис. 1. Схема газовой экструзионной установки: 1 – газовой экструзионная камера; 2 – газовой компрессор; 3 – трубопровод высокого давления; 4 – газовой баллон; 5 – газовой вентиль высокого давления; 6 – газовой манометр высокого давления; 7 – масляный бак; 8 – масляный насос; 9, 10 – масляные манометры; 11 – газовой манометр низкого давления; 12 – защитный сейф

В состав установки входят: газовой экструзионная камера 1, газовой компрессор 2, трубопровод высокого давления 3, газовой баллон 4, вентиль высокого давления 5, газовой манометр высокого давления 6, масляный бак 7, масляный насос 8, масляные манометры 9 и 10, газовой манометр низкого давления 11, защитный шкаф 12, система газовой и жидкостных трубопроводов, система электропитания.

Основной узел установки – это газоэкструзионная камера. Её схема вместе со схемой измерения параметров газоэкструзии показана на рис. 2.

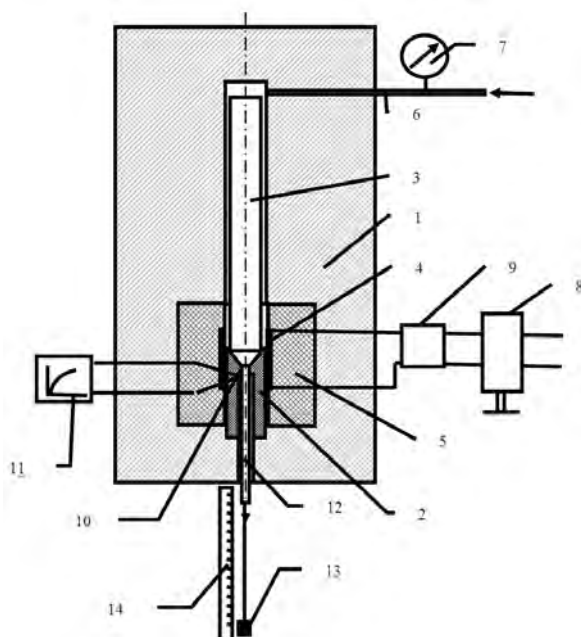


Рис. 2. Принципиальная схема газоэкструзионной камеры и схема измерения параметров газоэкструзии: 1 – сосуд высокого давления; 2 – газоэкструзионная матрица; 3 – экструдированная заготовка; 4 – нагреватель; 5 – теплоизолятор; 6 – газопровод высокого давления; 7 – манометр высокого давления; 8 – регулятор мощности; 9 – ваттметр; 10 – термопара; 11 – регистратор температуры; 12 – экструдированное изделие; 13 – груз для регистрации выхода изделия; 14 – измерительная линейка

температуры по времени записывается регистратором температуры 11. Мощность нагрева измеряется ваттметром 9 и задается регулятором мощности 8. Давление инертного газа в камере высокого давления измеряется манометром 7, установленным на входном газопроводе 6.

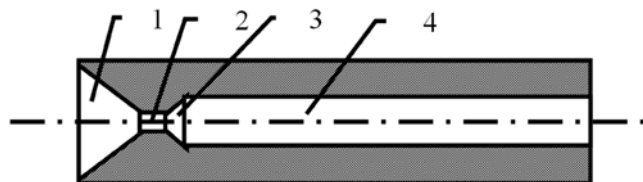


Рис. 3. Конструкция газоэкструзионной матрицы: 1 – входной конус, 2 – калибровочное отверстие, 3 – выходной конус, 4 – выходной канал

изготовлены из жаропрочного сплава системы молибден-титан-углерод, способного работать без деформации до температуры 1250 °С.

Типичный график параметров процесса горячей газовой экструзии во времени показан на рис.4.

В сосуде высокого давления 1 размещены газоэкструзионная матрица 2, в рабочую часть которой введена и уплотнена обрабатываемая заготовка 3. Вокруг рабочей части матрицы и примыкающей к ней части заготовки размещен нагреватель 4, который окружен и отделен от сосуда высокого давления теплоизолятором 5. К концу введенной в матрицу заготовки прикреплена следящая проволока с грузом 13 на ее конце, который во время экструзии перемещается вдоль измерительной линейки 14 и показывает длину проэкструдированного стержня  $L$  и скорость экструзии  $V = dL/dt$ , как производную длины по времени. Температура деформации при экструзии измеряется термопарой 10, спай которой находится в выходном канале матрицы в месте выхода продеформированного стержня из очага деформации. График

Важнейшим элементом газоэкструзионной камеры, ее основным инструментом является газоэкструзионная матрица (рис.3).

Матрица выполнена тонкостенной для быстрого прогрева, с удлиненным выходным каналом для уменьшения теплоотвода на детали сосуда высокого давления. Матрицы

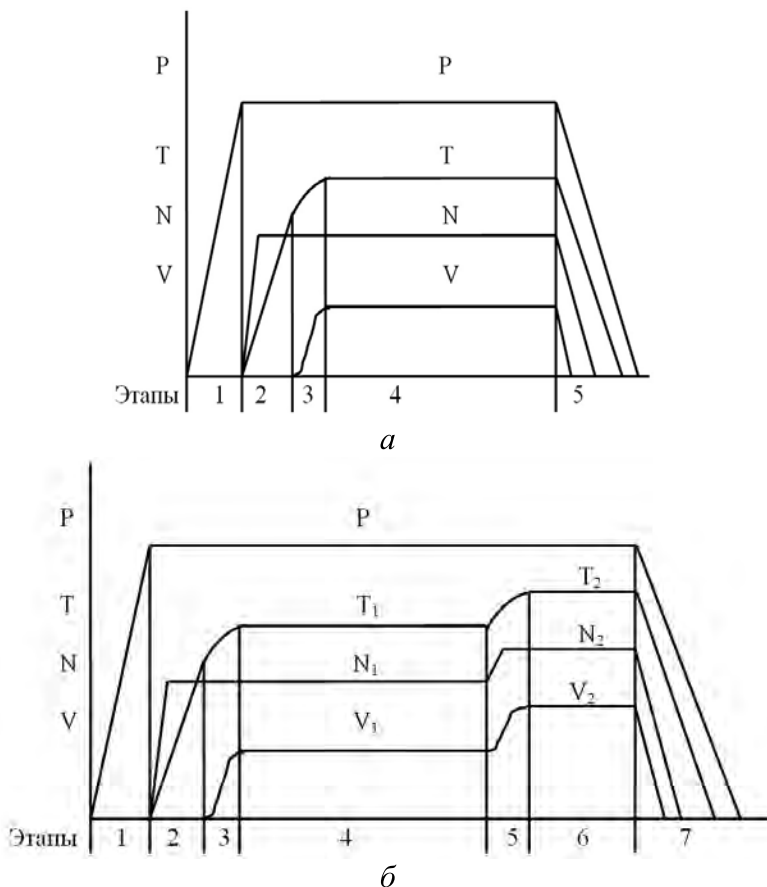


Рис. 4. График изменения параметров газоэкструзии во времени: а – вариант 1; б – вариант 2

Процесс состоит из следующих этапов: этап 1 – создание в камере давления газа  $P_1$ ; этап 2 – нагрев зоны деформации включением нагревателя мощностью  $N_1$  до температуры начала экструзии  $T_n$ ; этап 3 – начало экструзии, продолжение нагрева зоны деформации до установившейся температуры  $T_1$  и повышение скорости экструзии до установившейся  $V_1$ ; этап 4 – экструзия заготовки при постоянных параметрах: давлении газа  $P_1$ , мощности нагрева  $N_1$ , температуре деформации  $T_1$  и скорости экструзии  $V_1$ ; этап 5 – остановка процесса, т. е. снижение, сброс, мощности нагрева до нулевой и, как следствие снижение

температуры зоны деформации, скорости экструзии до полной остановки, а затем сброс давления в камере до атмосферного. Если на этапе 5 задать не остановку процесса, т. е. не сброс мощности, а повышение её до большего значения  $N_2$  (рис. 4, б), то на этапе 5 температура зоны деформации будет повышаться до нового установившегося значения  $T_2$ , а скорость экструзии повысится до нового установившегося значения  $V_2$ ; этап 6 – экструзия заготовки при новых постоянных параметрах: мощности  $N_2$ , температуре  $T_2$ , скорости  $V_2$ ; этап 7 – остановка процесса или задание новых параметров.

В данной работе в качестве исходных материалов были выбраны нанопорошки никеля и железа.

Никелевый порошок был получен методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ показывает, что материал представляет собой чистый кристаллический никель с ГЦК решёткой и параметром  $a = 3.522-3.524 \text{ \AA}$ . Электронная микроскопия высокого разрешения свидетельствует о наличии многочисленных кристаллических дефектов.

Средний размер частиц порошка, измеренный при помощи ТЕМ – 72 нм, при помощи SEM – 73 нм. Площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ – 4.5–6.0 м<sup>2</sup>/г. Частицы в порошке агломерированы с размером агломератов до 10 мкм. Насыпная плотность порошка – около 0.66 г/см<sup>3</sup>.

Из нанопорошка никеля методом гидростатического прессования изготавливали прессовки плотностью около 60% от теоретической плотности. Сырые прессовки массой 25 г, полученные методом гидростатического прессования, обрабатывали по следующему режиму: нагрев до 500 °С в течение 4 ч, выдержка при 500 °С в течение 2 ч, нагрев до 700 °С в течение 2 ч и охлаждение с печью. Процесс термической обработки проводили в потоке

водорода со скоростью 90 л/ч, охлаждение проводили в потоке аргона со скоростью 60 л/ч. Плотность прессовок после спекания 8,32–8,33 г/см<sup>3</sup> или 93.5% от теоретической.

Порошок железа был получен также методом взрыва проводника. Средний размер частиц был равен 60 нм. Из нанопорошка железа, так же как и никеля, методом гидростатического прессования изготавливали прессовки с плотностью около 60% от теоретической плотности. Сырую прессовку, так же как никелевую, термически обрабатывали по режиму: нагрев до 500 °С в течение 4 ч, выдержка при 500 °С в течение 2 ч, нагрев до 700 °С в течение 2 ч и охлаждение с печью. Процесс термической обработки проводили в потоке водорода со скоростью 90 л/ч, охлаждение проводили в потоке аргона со скоростью 60 л/ч. Линейная усадка после термической обработки составила около 13%. Плотность железных прессовок после спекания составляла 6.77 г/см<sup>3</sup> или 86% от теоретической.

Ввиду того, что размеры железных и никелевых прессовок были различны, размеры подготовленных из них заготовок для экструзии были также различны, железные имели диаметр 10,5 мм, а никелевые 7,5 мм.

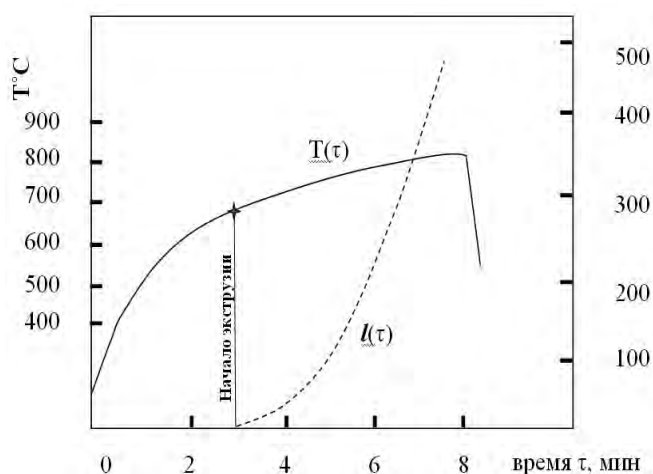


Рис. 5. График изменения параметров экструзии железного образца во времени:  $T$  – температура деформации;  $l$  – длина продеформированного стержня; давление газа при экструзии – 320–340 МПа

ленте потенциометра. На этой же ленте проставлялись отметки длины выдавленного стержня. Пример записи процесса газоэкструзии железного наноматериала показан на рис. 5,

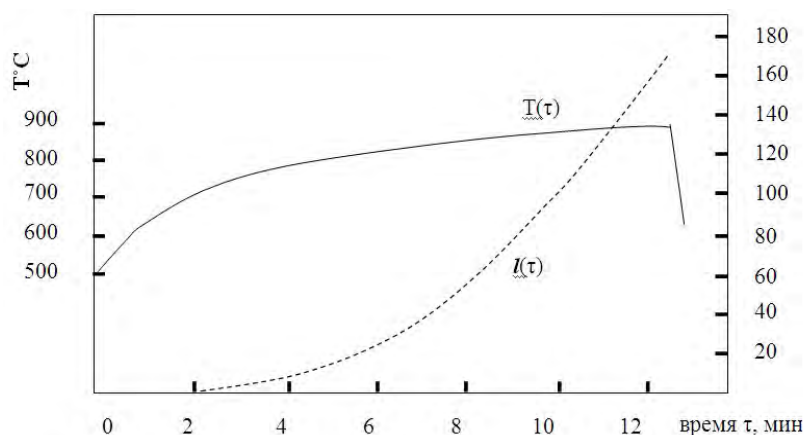


Рис. 6. График изменения параметров экструзии никелевого образца во времени. Давление газа при экструзии – 400±10 МПа

а никелевого – на рис. 6. Свод данных по параметрам газоэкструзии наноматериалов приведён в табл. 1.

Сравнивая параметры процесса экструзии никеля и железа, можно отметить, что при меньшей степени деформации никелевые образцы деформировались при больших температурах (900–1000 °С по сравнению с 700–800 °С) и с меньшими скоростями (0,4–0,5 мм/с по сравнению с 3,0–3,5 мм/с) чем железные. Это говорит о том, что

экструзия нанопорошкового никеля требует существенно больших энергозатрат, чем экструзия нанопорошкового железа.

**Таблица 1. Свод данных по результатам газоэкструзии нанопорошковых металлов**

№ экструзии	Обрабатываемый материал	Диаметр заготовки, мм	Степень деформации, %	Давление газа, МПа	Температура начала экструзии, °С	Температура конца экструзии, °С	Длина полученного стержня, мм	Максимальная скорость экструзии, мм/сек
1,	Железо	10,5	96	230	600	650	3	
2	Железо	10,5	96	330	600	830	45	
3	Железо	10,5	96	220	800	820	10	
4	Никель	7,5	92,5	250	700	1000	240	0,4
5	Железо	10,5	96	340	640	830	550	3,0
6	Железо	10,5	96	420	600	750	255	3,5
7	Железо	10,5	96	210	600	870	90	3,3
8	Никель	7,5	92,5	400	700	900	175	0,5

Исследуя внешний вид образцов, подвергнутых газоэкструзии, после извлечения их из камеры высокого давления и матрицы, можно видеть, что на поверхности некоторых прессостатков имеются раскрывающиеся трещины перед входом в очаг деформации и в самом очаге деформации (рис. 7), а на поверхности некоторых стержней, полученных после деформации имеют место вздутия, как результат запечатывания в трещинах газа высокого давления.



*Рис. 7. Внешний вид прессостатка после экструзии никелевого образца*

У полученных в результате газоэкструзии компактов из нанопорошкового никеля в виде проволоки диаметром 2 мм определили плотность двумя способами: гидростатическим способом и делением массы на объём, который был подсчитан на

основании измерения их геометрических размеров. Оба метода дали одинаковые результаты – средняя относительная плотность никелевых компактов после экструзии равна 98.5%. Однако, в зависимости от температуры экструзии значение плотности может быть разным. Так как проволока имела по длине различную температуру экструзии, её разрезали на отдельные куски длиной 40 мм с определённой температурой экструзии. Затем на этих кусках проводили измерение плотности. В табл. 2 приведены значения плотности проволоочных образцов никеля при различных температурах деформации, а на рис. 8 – график зависимости относительной плотности от температуры деформации.

**Таблица 2. Плотность проволоочных образцов никеля при различных температурах деформации**

№обр	$L_{обр}$ , мм	$M_{обр}$ , г	$T_1-T_2$ , °С	$T_{ср}$ , °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , %
1	39,5	1,17035	695-895	795	8,785±0,087	98,6±1%
2	38,0	1,10635	900-920	910	8,795±0,087	98,7±1%
3	38,3	1,12575	925-960	943	8,716±0,087	97,8±1%
4	40,0	1,17290	965-975	968	8,739±0,087	98,1±1%

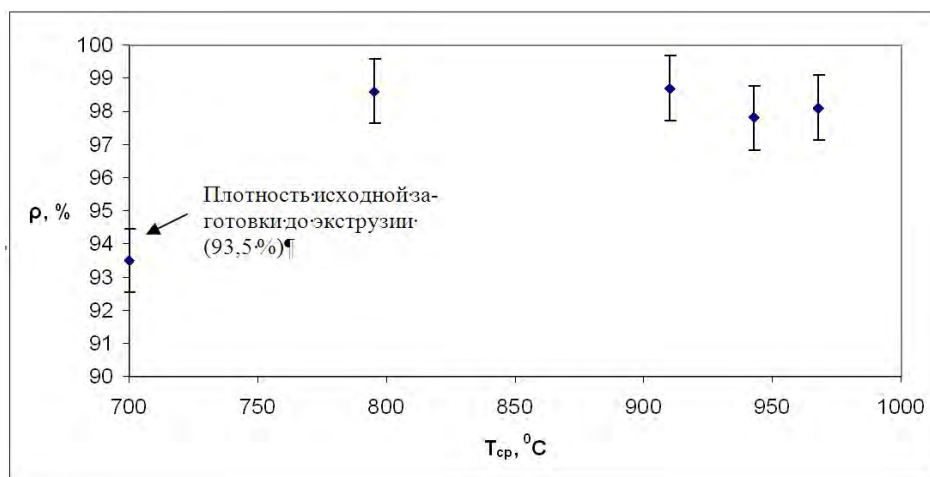


Рис. 8. Зависимость плотности никелевых образцов от температуры экструзии

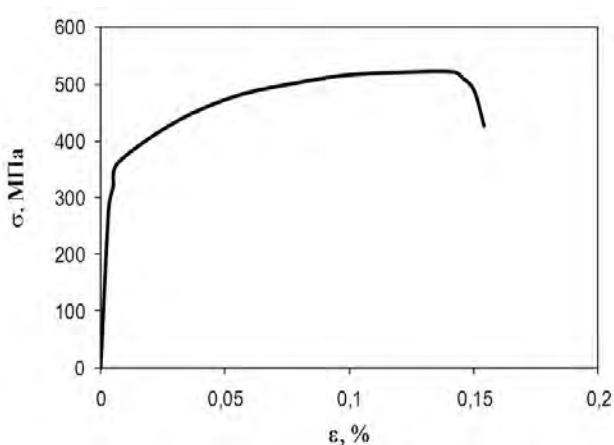


Рис. 9. Типичная диаграмма растяжения никелевого образца

Нарезанные куски нанопорошкового никеля с различной температурой экструзии испытывали на растяжение на установке Instron. Типичная диаграмма растяжения в координатах  $\sigma$ – $\varepsilon$  представлена на рис. 9.

При испытаниях измеряли предел пропорциональности  $\sigma_{пц}$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$ ; предел прочности  $\sigma_B$ ; относительное удлинение  $\delta$ . В табл. 3 приведены значения этих величин для различных температур экструзии, а на рис. 10 и 11 – график зависимости этих величин от температуры экструзии.

Таблица 3. Зависимость пределов пропорциональности  $\sigma_{пц}$ , текучести  $\sigma_{0,2}$ , прочности  $\sigma_B$  и относительного удлинения  $\delta$  никелевых образцов от средней температуры экструзии

№ образца	$T_{ср}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{пц}, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
1	795	280	318	522	30
2	910	274	293	500	33
3	943	271	203	484	33
4	968	191	270	470	36

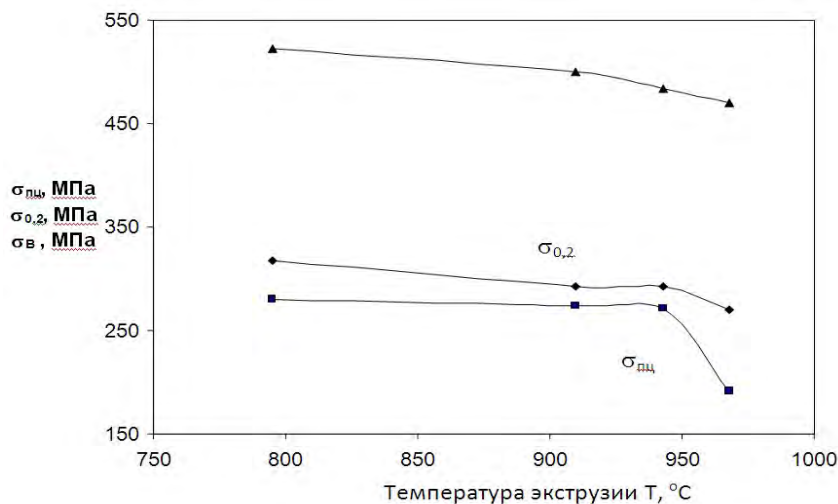


Рис. 10. График зависимостей  $\sigma_{пл}$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_B$  для никелевых образцов от средней температуры экструзии

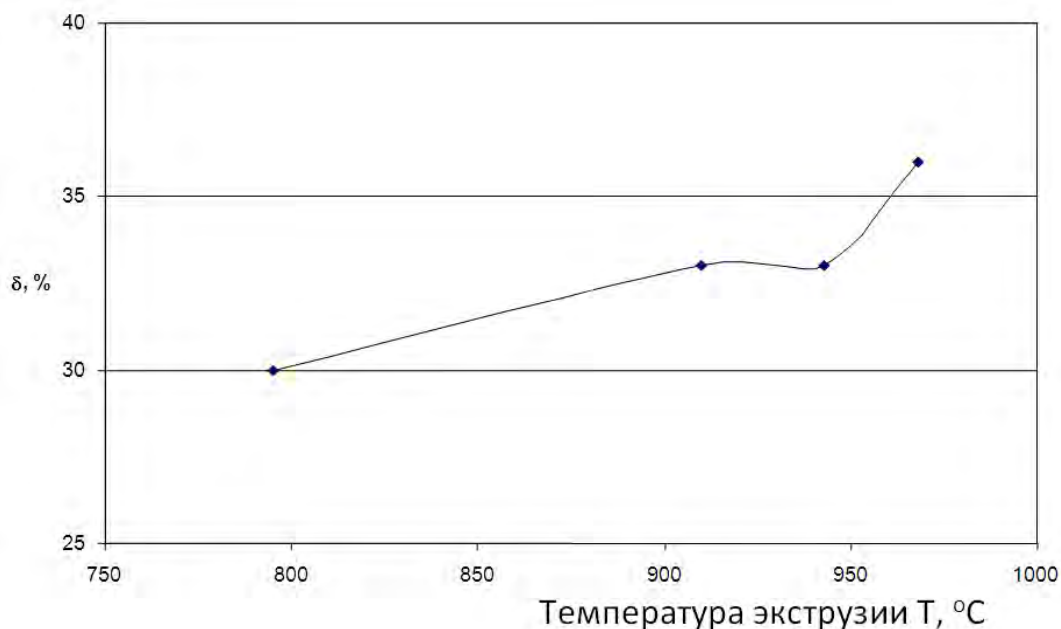


Рис. 12. График зависимости относительного удлинения ( $\delta$ , %) никелевых образцов от средней температуры экструзии (T, °C)

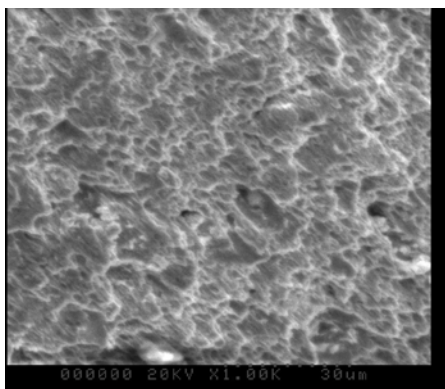


Рис. 12. Поверхность разрушения никелевого образца

Электронномикроскопические исследования поверхности разрушения никелевого образца (рис. 12) показали, что видно, что разрушение имеет пластичный характер, на поверхности разрушения отсутствуют мелкие поры, что говорит о высокой степени компактирования и консолидации нанопорошкового никеля методом высокотемпературной газовой экструзии.

На образцах из нанопорошкового железа, обработанных газокструзией со степенью деформации 96% на диаметр 2,09 мм при давлении газа 320–340 МПа, при температуре деформации 700–800 °C определяли плотность такими же способами, как и в случае никелевых образцов. Полученная плотность железного компакта



составляла 87% от теоретической, что существенно ниже, чем на никелевых образцах. Соответственно прочность и особенно пластичность были существенно ниже, а испытания на разрыв были нецелесообразны. Поэтому были проведены испытания этих образцов на изгиб. Испытания показали, что прочность на изгиб образцов из нанопорошкового железа, обработанного газокструзией, составляет 624–636 МПа, а максимальный прогиб в середине образца с базой 20 мм при разрушении составляет 1,6–1,8 мм.

#### **Выводы**

1. Нанопорошковые металлические материалы, в частности железо и никель, прошедшие этапы гидростатического компактирования и спекания, могут быть деформированы с большими степенями пластической деформации (92% и выше) методом высокотемпературной газовой экструзии с получением качественных изделий в виде тонких стержней.

2. Никелевый наноматериал по сравнению с железным деформируется экструзией с существенно большими энергозатратами, но лучше по качеству процесса и получаемого материала.

3. Относительная плотность никелевого наноматериала в результате его обработки экструзией со степенью деформации 92,5% может быть повышена с 93,5% до 99,0% от теоретической, а предел прочности до 520 МПа при относительном удлинении 30%.

4. Относительная плотность железного наноматериала после обработки экструзией со степенью деформации 96% существенно не повышается, а его прочность на изгиб составляет 630 МПа.

*В роботі досліджено процеси консолідації нанопорошків нікелю і заліза. Ці матеріали можуть бути деформовані з великими ступенями пластичної деформації (92% і вище) методом високотемпературної газової екструзії з отриманням виробів у вигляді тонких стержнів. Відносна щільність нікелевого наноматеріалу в результаті його обробки може бути підвищена з 93% до 99% від теоретичної, а межа міцності до 520 МПа. Відносна щільність залізного наноматеріалу, при даних параметрах, не змінюється і становить 87% при міцності на вигин 630 МПа.*

**Ключові слова:** екструзія, нанопорошок, нікель, залізо, подовження, високий тиск, матриця.

*The work investigates the processes of consolidation of nanopowders of nickel and iron. These materials can be deformed with a high degree of plastic deformation (92% and above) by the method of high-temperature gas extrusion with the generation of the products in the form of thin rods. Relative density of nickel material as a result of its processing can be increased from 93% to 99% of the theoretical and limit of strength up to 520 MPa. Relative density of iron nanomaterial, with these parameters, is not changing and is equal to 87% with the flexural strength 630 MPa.*

**Key words:** extrusion, nanopowders, Nickel, iron, elongation, high pressure, the matrix.

#### **Литература**

6. Структура и свойства малых металлических частиц / И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин // УФН. – 1981. – **133**. – Вып. 4. – С. 653–692.
7. H.Gleiter. In: Deformation of Polycrystals. Proceedings of the 2nd RISO International Symposium on Metallurgy and Materials Science / Eds. N. Hansen, A. Horsewell. T. Leffers, H. Litholt. – RISO National Laboratory, Roskilde, 1981. – P. 15.
8. И. Д. Морохов, Л. Д. Трусов, В. И. Лаповок. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
9. H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. – 2000. – **48**. – P. 1–29.
10. Бербенцев В. Д., Коняев Ю. С., Высокотемпературная газовая экструзия с локальным нагревом. Кузнечно-штамповое производство. – 1980. – № 10. – С. 10–12.

*Поступила 29.06.12*