

Комбинирование СВС и ударно-волнового компактирования для получения композиционных материалов

Алымов М. И., Первухин Л. Б., Рогачев А. С., Первухина О. Л., Сайков И. В.[†]

[†] revan.84@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ул. Академика Осипяна 8, 142432, Черноголовка

Исследованы вопросы, связанные с особенностями ударно-волновой обработки порошковых составов, способных к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС). Проведены эксперименты по ударно-волновому инициированию и прохождению синтеза керметов TiB_2 — Al, TiC — Ni. Выявлены критерии устойчивого инициирования СВС в системе на основе Ti+B, Ti+C при взрывном воздействии на ампулы сохранения. Показана возможность комбинирования сварки и компактирования взрывом с СВС для получения слоистых металлокерамических материалов заданного состава.

Ключевые слова: сварка взрывом, СВС, ударно-волновой синтез, композиционный материал.

Combination of SHS and shock wave compacting for production of composite materials

M. I. Alymov, L. B. Pervukhin, A. S. Rogachev, O. L. Pervukhina, I. V. Saikov

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Academician Osipyan str. 8, 142432, Chernogolovka

The features of the shock-wave treatment of the powder mixtures capable to the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are investigated. Experiments of shock wave initiation and cermet TiB_2 -Al, TiC — Ni synthesis are made. The criteria of steady initiation of SHS in Ti+B and Ti+C by explosive impact to recovery fixtures are revealed. Possibility of a combination of explosive welding and compaction with SHS for receiving layered ceramic-metal materials is shown.

Keywords: explosive welding, SHS, shock-wave synthesis, composite material.

1. Введение

Синтез материалов под воздействием интенсивного ударно-волнового воздействия привлекает возрастающее внимание исследователей. Большое количество работ посвящено трансформации кристаллической решетки в веществе с целью получения сверхтвердых фаз высокого давления, таких как детонационный алмаз, кубический нитрид кремния и карбонитрид бора. Другим направлением в ударно-волновой обработке материалов, сопровождающимся не только структурными изменениями, но и химическими превращениями, является взрывное инициирование химических реакций синтеза в составах, состоящих из порошков исходных элементов. Такие исследования, как правило, сугубо экспериментальные и отличаются сложностью изучения быстропотекающих физико-химических процессов непосредственно в процессе взрывного нагружения, которое характеризуется высокими скоростями деформирования, давлениями и температурами. По этой причине твердофазный синтез под действием ударно-волновой обработки не достаточно изучен и на данный момент не достиг уровня промышленной технологии.

Для ряда областей машиностроения перспективно применение слоистых металлокерамических композиционных материалов. Однако их получение затруднено из-за сложности технологически совместить металл и керамику в одном материале. С этой точки зрения перспективным представляется объединение либо комбинация двух технологий: ударно-волнового компактирования СВС-составов (с герметизацией их в слоях металла) и термохимического синтеза для получения слоистого композиционного материала. Помимо этого инициирование синтеза в высокоэнергетических материалах под действием ударных волн само по себе представляет научный и практический интерес.

Анализ опубликованных данных показал, что исследования идут в основном в направлении ударно-волнового инициирования реакции в СВС-составах метанием ударника и обжатия цилиндрической ампулы сохранения. При этом обеспечивается устойчивый термохимический синтез в механоактивированных составах. Можно выделить четыре основных метода ударно-волнового нагружения:

1) Удар по мишени металлическим ударником в газовой пушке; обеспечивает давления в диапазоне 4,4–8,6

ГПа и скорости от 0,25 до 2 км/с, что позволяют проводить синтез только в тонком слое порошков [1, 2].

2) Нагружение плоской ампулы сохранения металлическим или неметаллическим ударником, разогнанным до высокой скорости с помощью заряда взрывчатого вещества (ВВ) позволяет расширить диапазон давлений от 20 до 90 ГПа и скоростей до 2,5 км/с. Вследствие интерференции ударных волн в порошке и стальной матрице давление и температура распространяются внутри капсулы неоднородно, что приводит к неравномерности распределения продуктов синтеза по объему образцов [1, 3, 4, 5].

3) Нагружение сферическим зарядом ВВ. Амплитуда этой волны в стенке капсулы позволяет достигать высоких давлений (50 ГПа). Методика позволяет также создавать в системе значительные температурные градиенты и обеспечить быструю закалку материала. Однако схема эксперимента очень сложна в исполнении [6].

4) Обжатие цилиндрической ампулы сохранения по осесимметричной схеме нагружения контактным зарядом ВВ позволяет достигать скорости 103 м/с и значительных давлений (в зависимости от типа используемых ВВ) [7–10]. При этом синтез реализуется вблизи полос локализации деформации [11, 12]. Процесс сосредоточен внутри относительно малой части объема материала — зонах сильного сдвига, в которых скорости деформации и локальные температуры могут быть на порядок выше, чем в целом по образцу. При определенных режимах в порошке возникает сходящаяся к центру ударная волна, уплотняющая порошок и формируется так называемая Маховская ударно-волновая конфигурация, приводящая к выносу сильно сжатого и нагретого материала из центра ампулы [13].

Помимо механической активации повышению чувствительности порошковых реакционных составов к ударным воздействиям способствует уменьшение размеров частиц вплоть до наноуровня. Так, в работе [14] на смеси Ni+Al с размерами частиц 100–200 нм и 50–70 нм соответственно показано, что давление инициирования для них значительно ниже, чем для микрочастиц. Отсюда большая опасность их самовоспламенения при комнатной температуре или на стадии смешивания, вследствие чего, количество вещества для каждого эксперимента должно быть минимальным.

В работах [8–10] предложен новый подход к численному анализу процессов твердофазного синтеза при взрывном и ударно-волновом нагружении на основе развитой математической модели многокомпонентной среды. С учетом качественного и количественного соответствия результатов экспериментального и теоретического определения параметров взрывного нагружения цилиндрической ампулы была получена зависимость давления продуктов взрыва от времени. Выявлены условия перехода реакции синтеза в ударном фронте от частичного к полному. Экспериментально и теоретически установлено, что при полном завершении реакции в ударной волне ампула разрушается вследствие образования газовой фазы и роста давления, причем процесс разрушения инициируется в нижней части ампулы.

Цель работы: экспериментально и теоретически ис-

следовать особенности и параметры ударно-волнового компактирования и инициирования СВС-порошков, структуру и свойства полученных материалов и предложить новый принцип получения композиционных материалов.

2. Эксперименты и результаты

Экспериментальное исследование особенностей синтеза керметов в СВС-составах с металлической связкой, заключенных в ампулу при воздействии ударника, метаемого зарядом ВВ.

Основными объектами исследований были приняты следующие системы: 80% вес. (Ti+2B) +20% вес. Al и 80% вес. (Ti+C) +20% вес. Ni с адиабатическими температурами синтеза порядка 2522 °С и 2647 °С соответственно.

В исследованиях использовали составы как в исходном, так и в маханоактивированном состоянии. Механическая обработка реакционной смеси проводилась в мельнице планетарного типа АГО-2 при отношении масс шаров и порошка 20:1 и ускорении 70 g в течение 5 минут. Далее осуществлялось нагружение шихты, помещенной в плоскую ампулу, скользящей ударной волной, создаваемой зарядом взрывчатого вещества. Оценка степени полноты реакции синтеза по структуре и составу конечных продуктов проводилась методами: рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии [15].

Для экспериментального исследования факторов, влияющих на синтез керметов при ударно-волновом воздействии, разработали схемы, предусматривающие использование многоячеистых плоских ампул сохранения (рис.1). Метание пластины производилось зарядом ВВ на СВС шихту, помещенную в ячейки матрицы. Схемы предложены в двух вариантах: а — ударно-волновое воздействие ударника через промежуточную среду (стальной пуансон); б — воздействие метаемой пластины-ударника непосредственно на поверхность шихты. Во втором случае тепловой эффект складывается из двух факторов: нагрева поверхности ударно-сжатым газом и нагрева вследствие ударно-волнового воздействия ударника. Для измерения температуры на глубине 10 мм от поверхности матрицы в центре ячейки устанавливали термопары ВР. Для отсчета времени их срабатывания на поверхности ампулы размещали датчик, срабатывающий при касании ударника.

Для анализа исследуемого ударно-волнового процесса большое значение имеет расчет параметров ударного сжатия экзотермических систем. Для расчетов был

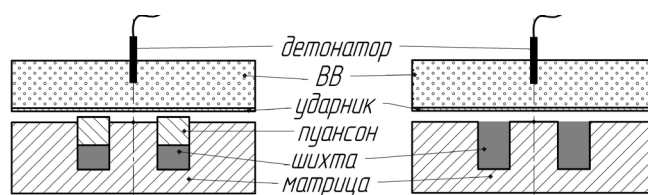


Рис. 1. Схема экспериментов по инициированию СВС ударом пластины.

применен метод P-U диаграмм [16] (P — давление, u — скорость движения среды). Результат приведен в графическом виде на рис.2. Кривые 1–3, выходящие из начала координат, представляют собой ударные адиабаты порошковых сред. Ударная адиабата определяет связь между параметрами ударного сжатия, в данном случае — между давлением P и массовой скоростью u . Кривые 4, 5 представляют собой ударные адиабаты материала ударника (в нашем случае — стали), который перед столкновением с исследуемой средой движется с определенной скоростью. Поскольку при этом давление в ударнике тоже равно нулю, его ударная адиабата начинается в точке на оси U . В момент столкновения от границы контакта ударника с исследуемой средой в разные стороны бегут ударные скачки. Исследуемая среда за ударным скачком движется в положительном направлении. Массовая скорость ударно-сжатого материала ударника имеет противоположное направление и вычитается из его начальной скорости. Поэтому на рис.2 ударная адиабата ударника наклонена в отрицательном направлении. Поскольку ударно-сжатая исследуемая среда и ударно-сжатый материал ударника находятся в контакте, они должны иметь одну и ту же скорость относительно неподвижной системы отсчета и должны быть сжаты до одинакового давления. Отсюда следует, что параметры ударного сжатия исследуемой среды определяются точкой пересечения ударных адиабат 1–3 и 4,5.

Расчет производится по приведенным ниже известным формулам [17, 18]. В соответствии с законом сохранения, считая $P_0=0$ Па:

$$P = \rho_0 \cdot D \cdot u \quad (1)$$

Ударные адиабаты при давлениях до 100 ГПа подчиняются линейному соотношению:

$$D = A + B \cdot u \quad (2)$$

где: A — параметр по величине близкий к объемной скорости звука; B — коэффициент, характеризующий наклон ударной адиабаты.

Далее по известной методике [19] были построены адиабаты порошковых смесей в предположении, что энергия, пошедшая на сжатие пористого тела ударной волной до давления P , складывается из энергии сжатия сплошного тела и работы захлопывания этим давлением пор с воздухом:

$$u_n^2 = u_{см}^2 + \frac{5}{6} \cdot (m-1) \cdot \frac{P}{\rho_{см}} \quad (3)$$

где: u_n — массовая скорость порошковой смеси; $u_{см}$ — массовая скорость монолитной смеси компонентов;

m — пористость порошковой смеси; $\rho_{см}$ — аддитивная начальная плотность смеси.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза, отобранных из ячеек ампул, закрытых пуансонами, для всех исследованных порошков, не выявил изменений в составе, синтез не прошел. В верхней части ячеек с неактивированным порошком на расстоянии от поверхности до 4 мм зафиксированы продукты синтеза, далее произошло затухание процесса синтеза.

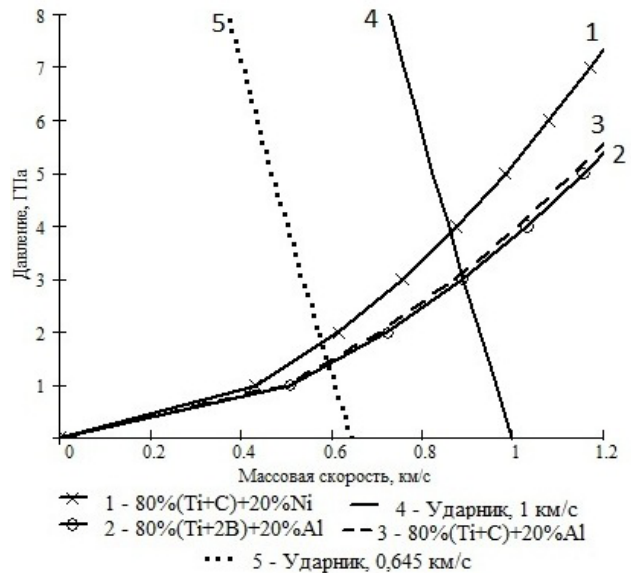


Рис. 2. Ударные адиабаты СВС-составов на заданных режимах метания ударника.

Рентгенофазовый и микроструктурный анализ продуктов из открытых ячеек с механоактивированными смесями показал, что во всех составах синтезированы керметы. В зависимости от состава шихты продукт состоит из мелких зерен (1–3 мкм) карбида либо диборида титана, распределенных в металлической матрице (рис.3). Измеренная температура процесса составила: 2100 °С для системы 80% вес. (Ti+2B) + 20% вес. Al и 2500 °С для 80% вес. (Ti+C) + 20% вес. Al, что близко к теоретическим расчетам. Результаты экспериментов сведены в таб.1.

Сопоставление результатов экспериментов, представленных в таб.1, указывает на важную роль механоактивации в повышении чувствительности СВС-составов к инициирующим ударным воздействиям. Однако при используемых условиях нагружения через промежуточную среду активации для инициирования реакции не достаточно. В работах [4, 5] показано, что инициирование реакции в плоских ампулах нагружения начинается в местах встречи волн сжатия и разрежения. В случае воздействия на шихту ударно-сжатого газа и ударной волны реакция всегда начиналась от поверхности, контактирующей с ударно-сжатым газом. Об этом свидетельствуют образцы с неактивированной шихтой, в которых произошло затухание реакции. Согласно общепринятым представлениям реакция в ударной волне возникает в очагах на границах межчастичного контакта. Скорость распространения таких очагов реакции по образцу, соответственно, будет равна скорости ударной волны. Далее реакция может идти в режиме догорания.

На основании проведенных исследований условий прохождения термохимического синтеза в процессе ударно-волнового нагружения был предложен принцип получения композиционного материала сталь-керамика-сталь. Сваркой взрывом производится герметизация и компактирование неактивированной шихты между слоями металла. Далее путем нагрева сварной заготов-

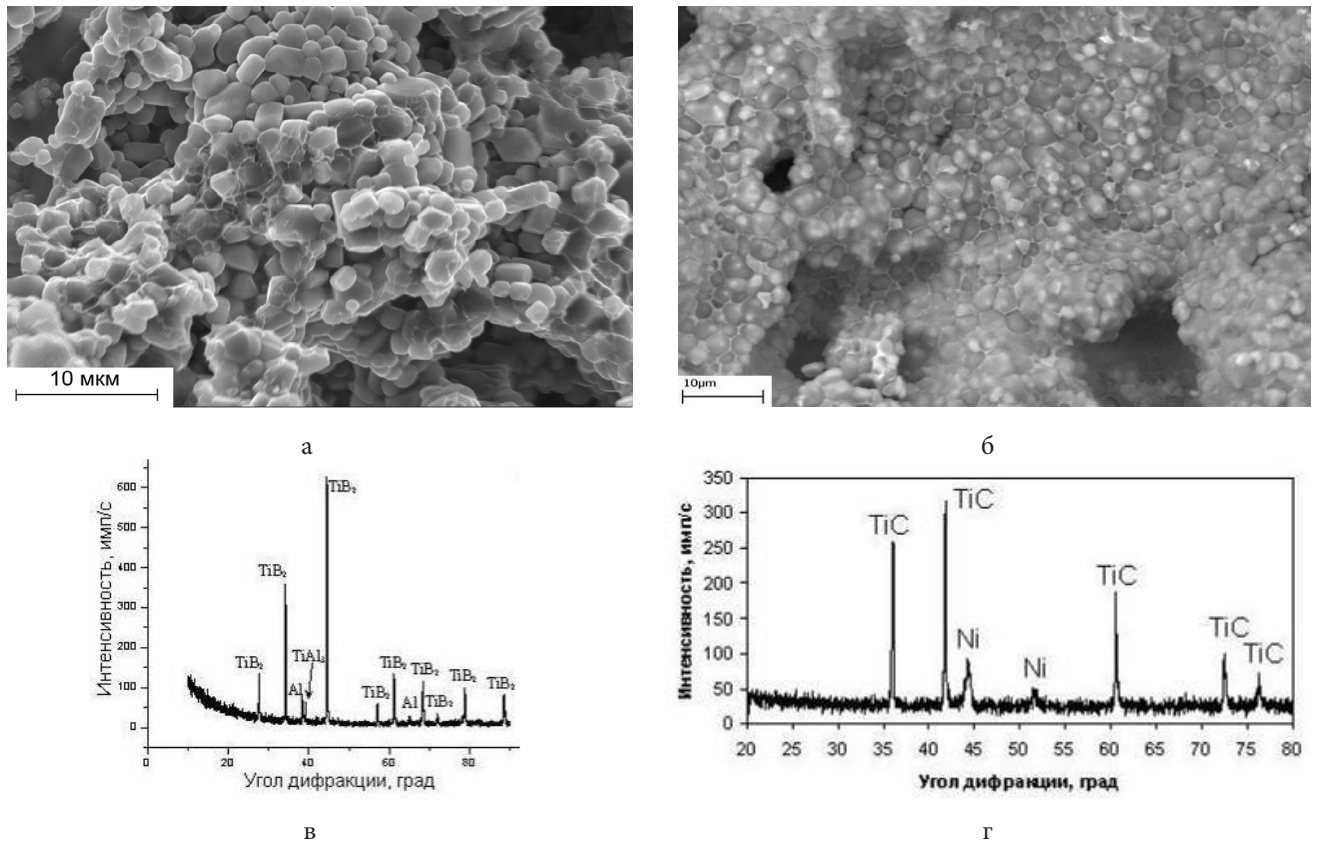


Рис. 3. Микроструктура и дифрактограммы продуктов СВС после плоского ударного воздействия по открытой поверхности: а, в - 80 % вес. (Ti+2B)+20 % вес. Al ; б, г - 80 % вес. (Ti+C) + 20 % вес. Ni.

Таблица 1

Результаты экспериментов по синтезу керметов метанием плоского ударника зарядом ВВ

Исходные данные СВС-шихты		Режим обработки		Результаты синтеза	
Состав, % вес.	Состояние	Схема	Расчетная скорость метания, м/с	Состав	Температура ампулы через 3 мин после синтеза / синтеза, °С
80%(Ti+2B)+20%Al	МА	через пуансон, рисунок 1 а	1010	исходный	49 / -
80%(Ti+2B)+20%(3Cu+Al)	МА		1010	исходный	453 / -
80%(5Ti+3Si)+20%Al	МА		1010	исходный	48 / -
50%(Ti+Ni)+50%(C+Al)	МА		1010	исходный	53 / -
80%(Ti+C)+20%Ni	МА		1010	исходный	48 / -
80%(Ti+2B)+20%Al	МА		645	исходный	55 / -
80%(Ti+2B)+20%Al	-	с открытой поверхностью, рисунок 1 б	1010	TiB ₂ -Al + исходный	105 / 2500
80%(5Ti+3Si)+20%Al	МА		1010	исходный	52 / -
80%(5Ti+3Si)+20%Al	-		1010	исходный	47 / -
80%(Ti+C)+20%Al	МА		1010	исходный	48 / -
80%(Ti+C)+20%Al	МА		1010	TiC-Al	104 / 2100
80%(Ti+C)+20%Al	МА		645	исходный	51 / -
80%(Ti+C)+20%Ni	МА		1010	исходный	99 / -
80%(Ti+C)+20%Ni	-		1010	TiC-Ni + исходный	52 / -
80%(Ti+C)+20%Ni	МА		645	исходный	53 / -

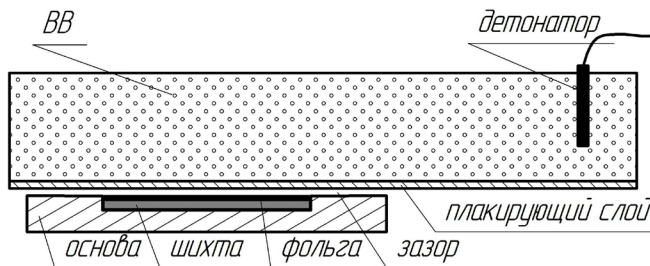
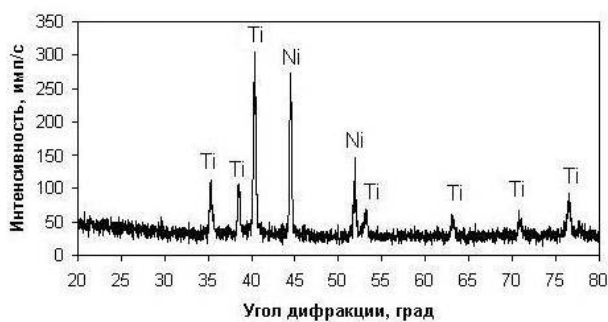
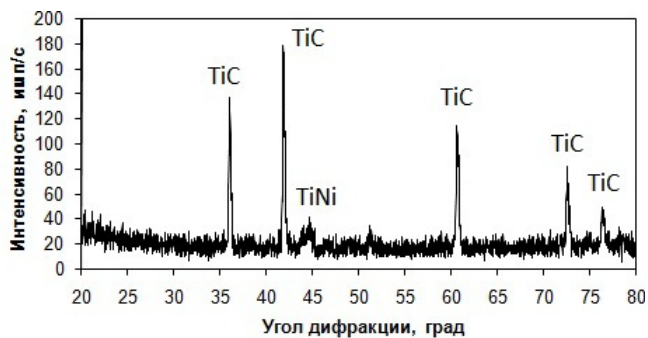


Рис. 4. Схема сборки для сочетания компактирования и сварки взрывом.

ки в печи осуществляется термохимический синтез порошка. Экспериментальная проверка была проведена с использованием шихты 80% вес. (Ti+C) + 20% вес. Ni и листовой стали. Для одновременной герметизации СВС-состава и его компактирования в стальной основе выполнялось углубление, в которое помещалась шихта. Схема сборки приведена на рис.4. Для предотвращения инициирования СВС и выноса шихты в зазор её поверхность накрывали слоем фольги. Режим сварки взрывом выбирался таким образом, чтобы исключить иниции-



а

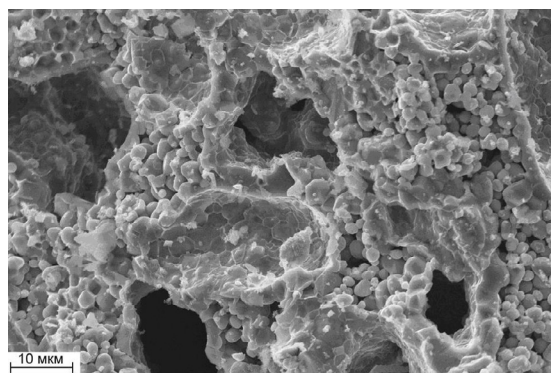


б

Рис. 5. Дифрактограммы слоя на основе 80 % вес. (Ti+C) + 20 % вес. Ni внутри пакета, сваренного взрывом (а) после сварки и герметизации взрывом; (б) после термообработки 1100 °С.



а



б

Рис. 6. Образец после герметизации шихты сваркой взрывом (а) общий вид, (б) структура металлокерамического слоя, полученного СВС при нагреве заготовки в печи до 1100 °С.

рование СВС при сварке взрывом. Скорость метания пластины составила порядка 600 м/с. Качество сварки подтверждено ультразвуковым контролем сплошности соединения. Термообработка осуществлялась в печи при температурах от 800 °С до 1100 °С.

Температуры 800 °С оказалось недостаточно для прохождения процесса синтеза. Дифрактограммы образцов приведены на рис.5а. После термообработки 1100 °С была получена регулярная пористая структура, состоящая из зерен карбида титана распределенного в матрице никеля (рис.5б, 6). Структура одинакова по всему сечению компакта. Размер зерен карбида титана 1–3 мкм.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что карбид титана является основной фазой продуктов реакции. На дифрактограмме фиксируются также пики никелида титана (рис.5б). Таким образом, обработка взрывом повышает реакционную активность шихты.

Твердость керметного слоя TiC-Ni составила порядка 600 HV. К преимуществам данного способа относится то, что он позволяет совместить нагрев под закалку и СВС. Кроме того до термообработки изделию можно придать требуемую форму.

Таким образом, получен слоистый материал «сталь-(TiC-Ni) — сталь». Следует отметить, что хотя достигнута полная герметизация слоя кермета в стали, соединение на контактной границе кермет-сталь не регулярное, что связано с выделением газовой фазы в процессе синтеза. Это требует дальнейших исследований и применения составов с минимальным газообразованием.

На основе проведенных исследований предложен новый принцип получения слоистых металлокерамических материалов сталь-керамика-сталь, сочетающая сварку и компактирование взрывом с термохимическим синтезом при термообработке. Получен слоистый материал «сталь-(TiC — Ni) — сталь».

3. Выводы

Проведенные исследования инициирования синтеза метанием металлического ударника на ампулы сохранения с СВС-составами показали:

- при воздействии ударника через пуансон инициирование СВС в исследованных составах, в том числе 80 вес.% (Ti+C) +20 вес.% Ni, 80 вес. % (Ti+2B) +20 вес. % Al, не происходит;

- при одновременном воздействии ударно-сжатого газа и ударника со скоростью порядка 1000 м/с при давлении выше 3 ГПа для 80% вес. (Ti+2B) + 20% вес. Al и 4 ГПа для 80% вес. (Ti+C) +20% вес. Ni был инициирован СВС как в механоактивированных, так и в исходных составах, с получением керметов, TiB₂ — Al, TiC — Ni, при этом синтез в неактивированных составах затухал.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований представляется перспективной принципиальная идея по совместному применению технологий СВС и ударно-волновой обработки взрывом. Предложен принципиальный двухстадийный способ получения

многослойного материала металл-кермет-металл, сочетающего свойства стали и керамики с твёрдостью порядка HV 600, с изготовлением опытного образца состава сталь+ (TiC-Ni) +сталь. Фазовый анализ и металлографические исследования показали, что при комбинированном воздействии сварки взрывом и СВС синтезируются металлокерамика заданного состава.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН №П8 «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Литература

1. A. B. Sawaoka. Heterogeneous distribution of temperatures and pressures in the shock recovery fixtures and its utilization to materials science study. In: Shock waves in material science, ed. by A. B. Sawaoka: Springer-Verlag. 1 (1993) 1 p.
2. K. Das, Y. M. Gupta, A. Bandyopadhyay. Materials Science Engineering: A. **426** (1-2), 147 (2006).
3. A. Ferreira, J. E. Minnicelli. Shock-induced chemical reactions in Ti-Al powder mixtures. In: Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena, ed. by L. E. Murr, K. P. Staudhammer: Elsevier Science. (1995) 621 p.
4. K. S. Vecchio, L.-H. Yu. and M. A. Meyers. Acta metall. Mater. **42** (3), 701 (1994).
5. M. A. Meyers, L.-H. Yu., K. S. Vecchio. Acta metall. Mater. **42** (3), 715 (1994).
6. E. V. Shorokhov, B. A. Grinberg, T. S. Boyarshinova, S. V. Sudareva, V. I. Buzanov, E. V. Panova, E. P. Romanov. The Physics of Metals and Metallography. **83** (4), 145 (1997). (in Russian) [Е. В. Шорохов, Б. А. Гринберг, Т. С. Бояршинова, С. В. Сударева, В. И. Бузанов, Е. В. Панова, Е. П. Романов. ФММ. **83** (4), 145 (1997).]
7. Y. A. Gordoplov. Self-Propagating High-Temperature Synthesis: theory and practice, ed. by Sychev A. E., Chernogolovka, Territory. (2001) 294 p. (in Russian) [Ю. А. Гордополов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика под ред. Сычева А. Е., Черноголовка: Территория. (2001) 294 с.]
8. S. A. Zelepugin, O. V. Ivanova, A. S. Yunoshev, V. V. Silvestrov. Doklady Physical Chemistry. **434** Part 2, 172 (2010).
9. O. V. Ivanova, S. A. Zelepugin, A. S. Yunoshev, V. V. Silvestrov. Journal of Energetic Materials. **28** (1), 303 (2010).
10. O. V. Ivanova, S. A. Zelepugin Izvestiya vuzov. **55** (9-3), 46 (2012). (in Russian) [О. В. Иванова, С. А. Зелепутин. Известия ВУЗов. Физика. **55** (9-3), 46 (2012).]
11. M. A. Meyers, S. S. Batsanov, S. M. Gavrillkin, H. C. Chen, J. C. LaSalvia, F. D. S. Marquis. Materials Science Engineering: A. **201** (1), 150 (1995).
12. V. F. Nesterenko, M. A. Meyers, N. C. Chen and J. C. LaSalvia. Metallurgical and materials transactions A. **26A**, 2511 (1995).
13. V. D. Rogozin. Explosive processing of powder materials. Volgograd: VolGTU. (2002) 136 p. (in Russian) [В. Д. Рогозин. Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: ВолГТУ. (2002) 136 с.]
14. C. M. Meng, J. J. Wei, Q. Y. Chen. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **12** (11), 8735 (2012).
15. I. V. Saikov, L. B. Pervukhin, A. S. Rogachev, O. L. Pervukhina, A. E. Grigoryan. Polzunovskii vestnik. **4**, 185 (2009). (in Russian) [И. В. Сайков, Л. Б. Первухин, А. С. Рогачев, О. Л. Первухина, А. Э. Григорян. Ползуновский вестник. **4**, 185 (2009).]
16. A. N. Dryomin, S. D. Savrov, V. S. Trofimov, K. K. Shvedov. Detonation waves in the condensed environments. M.: Nauka. (1970) 164 p. (in Russian) [А. Н. Дрёмин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука. (1970) 164 с.]
17. L. P. Orlenko. Physics of explosion v.2, M.: Fizmatlit (2004) 656 p. (in Russian) [Л. П. Орленко. Физика взрыва. Т. 2. М.: Физматлит. (2004) 656 с.]
18. S. S. Batsanov. Uspekhi khimii. **75** (7), 669 (2006). (in Russian) [С. С. Бацанов. Успехи химии. **75** (7), 669 (2006).]
19. G. S. Doronin, V. P. Stupnikov. Izvestiya of SO Academy of Sciences of the USSR. Series of technical science. **3**, 102 (1970). (in Russian) [Г. С. Доронин, В. П. Ступников. Известия СО АН СССР. Серия технических наук. **3**, 102 (1970).]