

ФОРМУЕМОСТЬ ПРОДУКТОВ СВС В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

А.М. Столин, П.М. Бажин, А.М. Алымов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия
*amstolin@ism.ac.ru

Важный вопрос развития технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) состоит в изучении возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения (в одну технологическую стадию).

При получении изделий в одну технологическую стадию возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, а также исследованиями материаловедческого характера. Если какое-то звено в комплексе такого рода исследований пропускается, то неизбежно это скажется на конечных свойствах материала и качестве изделий. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и инструментальных методов: как общеизвестных, так и специфических. На наш взгляд, только такой комплексный междисциплинарный подход обеспечит будущее СВС-изделий. Отсутствие взаимосвязи в исследованиях процессов синтеза материалов и формования изделий может привести к неожиданным последствиям или вызвать огромные затруднения переработки того или иного материала.

В настоящей работе сделана попытка ответить на вопрос, как изучать процесс формования изделий из порошков тугоплавких соединений в условиях сочетания горения и высокотемпературного деформирования синтезируемого материала. Особое внимание уделено методическим аспектам этой малоизученной проблемы: предложен лабораторный метод свободного СВС-сжатия, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию. Дано определение критерия формуемости материала с точки зрения характеристики самого процесса. Проведена систематизация экспериментальных исследований, позволяющих сделать выводы об общих закономерностях процесса формования и связанного с ним процесса структурообразования в синтезируемых материалах.

Одним из главных вопросов при разработке методов СВС-технологии получения изделий является оценка формуемости горячих продуктов синтеза, которая определяется комплексом их реологических, теплофизических и физико-механических свойств. Существует большое разнообразие определений формуемости.

При получении изделий из СВС-материалов объектами деформирования являются уже не порошки в холодном состоянии, а горячий продукт горения, который подвергается высокотемпературному сдвиговому деформированию. Применительно к проблеме прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения (в одну технологическую стадию) практическое значение имеет определение формуемости как способности СВС-материала к высокотемпературному пластическому деформированию в реальных технологических условиях. Способность продуктов горения к формованию находится в определенном температурном интервале переработки. Для большого круга СВС-материалов этот диапазон определяется разностью температурой горения и «температурой живучести», которая является условной технологической характеристикой и соответствует температуре, выше которой материал обладает способностью к пластическому деформированию, а ниже - затвердевает. Если температурный интервал переработки узкий, то можно прогнозировать, что технологический процесс получения изделий будет «жестким», поскольку трудно удовлетворить условию попадания температуры в этот интервал.

В докладе рассмотрен метод свободного СВС-сжатия, который позволяет исследовать формуемость различных классов СВС-материалов.

Различные классы СВС-материалов, различающиеся в зависимости от соотношения температуры горения и плавления исходных компонентов и продуктов горения в ходе синтеза, обладают специфичными особенностями к формованию:

1. Система бор-титан относится к случаю, когда при температуре, достигаемой в зоне горения, плавятся исходные компоненты и образуются твердофазные продукты реакции. В этом случае (в отличие от распространенного мнения о необходимости введения металлической связки в исходную шихту) наличие металлической связки не является необходимым условием для получения сформованного материала. Из анализа диаграммы состояния Ti–B вытекает, что в большом температурном интервале от температуры горения 3350 К до температуры исчезновения жидкой фазы 1810 К, образуется расплав и твердый продукт, причем количество жидкой фазы изменяется в зависимости от количества избыточного титана. При изучении зависимости степени деформации ψ от содержания и состава металлической связки был обнаружен

немонотонный характер этих зависимостей, обусловленный конкурентным влиянием жидкой фазы и выделением тепла при химическом реагировании. Из экспериментальных результатов при синтезе материалов на основе борида титана следует важный вывод, что содержание металлической связки в композите не является обязательным условием.

2. Система Ti-C-Ni относится к случаю, когда продукты реакции, и, хотя бы один из исходных реагентов, не плавятся при температуре, достигаемой в зоне горения. В экспериментах было обнаружено падение зависимости степени деформации ψ от содержания металлической связки (Ni, Fe, Ti). В отличие от системы TiB-Ti, при низком содержании связки пластичность материала крайне мала и способность к формуемости носит пороговый характер: в зоне до 20% связки конечный продукт синтеза получался несформованным, т.е. контакт между образовавшимися частицами либо непрочен, либо отсутствует. Содержание 20% связки можно считать некоторой условной границей, обеспечивающей формуемость материала, несмотря на высокую температуру горения. Столь необычный характер зависимостей степени деформации обуславливается несколькими факторами. В этом случае относительно крупнодисперсный компонент (титан) плавится в зоне прогрева и происходит проникновение расплава в область среды, занятой мелкодисперсным компонентом (углеродом). Таким образом, исходные компоненты образуют высоковязкую наполненную систему. Важным моментом является равномерное перемешивание расплава титана с мелкодисперсным тугоплавким компонентом.

В данном случае при увеличении содержания связки не происходит роста пластичности материала. По-видимому, это связано с концентрационной неоднородностью и расслоением металлических компонентов в расплаве. Концентрационная неоднородность обусловлена плохим растеканием расплава Ti-Ni. Кроме того, из-за различной плотности материалов связки, при введении одного и того же процента содержания связки соотношение объема пор $V_{п}$ к объему связки $V_{св}$ различно. При $V_{п} > V_{св}$ не происходит заполнения пор связкой, что приводит к тому, что деформирование материала происходит за счет гетерогенного скольжения между частицами и не приводит к образованию матричного материала.

3. Система TiO₂+C+B+Al+Zr. Особенности формуемости СВС-материалов следует рассматривать в сочетании с особенностями их фазо- и структурообразования. Наглядно, это можно проиллюстрировать на примере композитной нанокерамики стехиометрического состава шихтовой смеси TiO₂+C+B+Al+Zr. В результате СВС и

протекания последовательных реакций металлотермического восстановления титана алюминием и цирконием и его взаимодействия с сажей и аморфным бором образуется однородная смесь из TiC , TiB_2 и эвтектики $Al_2O_3-ZrO_2$. В наших работах 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.

4. Системы Ti-Al-C и Mo-Si. Важная проблема любого технологического процесса заключается в его воспроизводимости (стабильности). Это требование связано с однородностью свойств материала по объему изделия. Если это требование не выполняется, то это может означать, что не выбраны оптимальные технологические условия получения изделий.

Сказанное иллюстрируется особенностями зависимости степени деформации от времени задержки (от начала инициирования химической реакции до момента приложения внешнего давления) при свободном СВС-сжатии. Во всех вариантах изучения этого влияния на системах Ti-Al-C и Mo-Si был обнаружен один и тот же качественный вид кривых зависимости степени деформации от времени задержки. Вне зависимости от размеров и формы образцов, все кривые имеют общий характер. На полученных кривых можно выделить два участка, которые разделены на рисунке пунктирными линиями. На первом участке, при малых временах задержки способность материала к высокотемпературному деформированию максимальна и изменяется слабо. Если этот интервал узкий ($\Delta_1 \leq 1$ с), то можно прогнозировать, что технологический процесс получения изделий будет «жестким», поскольку трудно удовлетворить условию попадания времени задержки в этот интервал. На втором участке происходит резкое снижение степени деформации, что соответствует низкой воспроизводимости технологического процесса, поскольку малым изменениям времени задержки будут соответствовать сильные изменения способности к высокотемпературному деформированию».

Таким образом, рассмотрение этих кривых позволяет подойти к проблемам воспроизводимости и «жесткости» технологического процесса формования СВС-материалов по отношению к технологическим параметрам. Для увеличения ширины плато ($\Delta_2 \gg 1$) можно использовать разные приемы, например, введение в исходную шихту металлической связки или предварительный нагрев исходной заготовки. Эти приемы создают благоприятные условия для реализации конкретного технологического

процесса (например, для получения длинномерных изделий в процессе СВС-экструзии).

В результате можно сделать следующие выводы:

1. Каждый класс СВС-материалов имеет специфичные особенности к высокотемпературному уплотнению и формованию. Показано, что их способность к деформированию проявляется под действием относительно невысокого внешнего давления $\sim 10\text{--}100$ МПа (все экспериментальные результаты получены на гидравлическом прессе усилием 15 тонн).

2. Введение металлической связки для некоторых материалов группы СТИМ не является необходимым условием проявления пластичности даже в области невысоких внешних давлениях.

3. Проблемы воспроизводимости и «жесткости» технологического процесса формования СВС-материалов можно решить за счет варьирования технологических режимов высокотемпературного деформирования, а не за счет выбора мощного прессового оборудования.

4. Способность к формованию СВС-материалов открывает возможности применения наиболее простых технологических приемов, в том числе описанного в настоящей работе метода свободного СВС-сжатия, не требующего специальной пресс-оснастки. Этот метод имеет перспективы получать макрослойные градиентные материалы и наносить износостойкие покрытия на различные поверхности.

Таким образом, при выборе рациональных технологических режимов, регулировании свойств и составов СВС-материалов для получения изделий важно изучение формуемости этих систем. Способность к формованию СВС-материалов открывает возможности применения наиболее простых технологических приемов, в том числе описанного в настоящей работе метода свободного СВС-сжатия, не требующего специальной пресс-формы при небольших давлениях (менее 100 МПа).

Применение этого метода позволяет резко сократить объем трудоемких экспериментов и получить некоторые физические представления о процессе и характере формования изделий в условиях сочетания горения и высокотемпературного деформирования, например, при СВС-экструзии. Полезность, преимущества и перспективность метода свободного СВС-сжатия может проявиться не только для изучения формуемости СВС-материалов, но и для получения градиентных функциональных материалов, покрытий и изделий в виде пластин.

Однако широкое использование свободного СВС-сжатия сдерживает отсутствие его теоретических основ и оптимальное его технологическое оформление на основе математического моделирования нестационарных тепловых и деформационных процессов. Такие исследования позволят резко расширить классы СВС-материалов для получения изделий различного функционального назначения.

Проведенные исследования проблемы формования различного рода керамических и металлокерамических СВС-материалов выявило их способность к макропластическому течению даже при небольших давлениях (менее 100 МПа). Содержание металлической связки в композите не является обязательным условием для получения сформованного материала, что показывают экспериментальные результаты. Использование способности к формованию СВС-материалов в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования открывает широкие возможности развития технологии СВС для получения изделий.

Доклад подготовлен на основе статьи: А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов. Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения, Неорганические материалы, 2016, том 52, № 6, с. 1–8.