

СВС ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ СО СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

М.А. Пономарев*, В.Э. Лорян

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*map@ism.ac.ru

Формирование определённой макро- и микроструктуры в продукте синтеза – одна из основных задач при получении материалов методом СВС. Пространственное расположение компонентов в объёме исходных прессовок оказывает существенное влияние на макроструктуру конечного продукта, структуру порового пространства [1]. Однако, особенности регулирования структуры продукта СВС за счёт упорядоченного расположения компонентов в прессовках изучены ещё недостаточно полно. В настоящей работе в экспериментах по синтезу пористых материалов использовались модельные гетерогенные порошковые системы со структурно упорядоченным расположением компонентов. Изучались возможности метода последовательного порционного прессования тонких слоёв порошка для достижения структурного упорядочения частиц крупнодисперсного компонента при уплотнении порошковых смесей [2]. Основные закономерности, присущие данному методу, выявлены в модельных экспериментах по одностороннему уплотнению засыпок из стальных калиброванных шаров (с диаметром $d=1,000\pm 0,005$ мм) в прессформах круглого ($D/d=15$), квадратного ($L/d\approx 14$) и шестиугольного сечения ($L/d\approx 14$) (рис. 1, рис. 2). Установлено влияние формы поперечного сечения матрицы, угла её наклона (α), величины единичной засыпки на вероятность появления в тонких слоях шаров таких фрагментов упорядоченных структур, которые подобны структурам из идеальных шаров в регулярных укладках (рис. 1б, рис. 2 такие структуры соответствуют максимумам на кривых плотности) [3]. При моделировании использовались смеси Ti+2B и Ti+Al как бидисперсные, так и более сложные по дисперсному составу. Крупнодисперсным компонентом в смесях был титан, а мелкодисперсным – чёрный аморфный бор (99,8% бора, размер частиц $d_b=0,2-6$ мкм) или алюминий марки АСД-4 (рис. 3г, рис. 3д). Титан был двух видов: 1 – Ti(s) порошок с крупнодисперсными частицами (гранул) сферической формы (основная фракция 250–315 мкм, средний диаметр частиц $d_1\approx 290$ мкм (рис. 3)); 2 – порошок с мелкими частицами дендритного строения Ti(d1) титан марки ПТС (размер частиц $d_{d1}\approx 120$ мкм), Ti(d2) порошок марки ПТМ ($d_{d2}\approx 100$ мкм), Ti(d3) очень мелкая фракция порошка марки ПТМ ($d_{d3}\leq 40$ мкм).

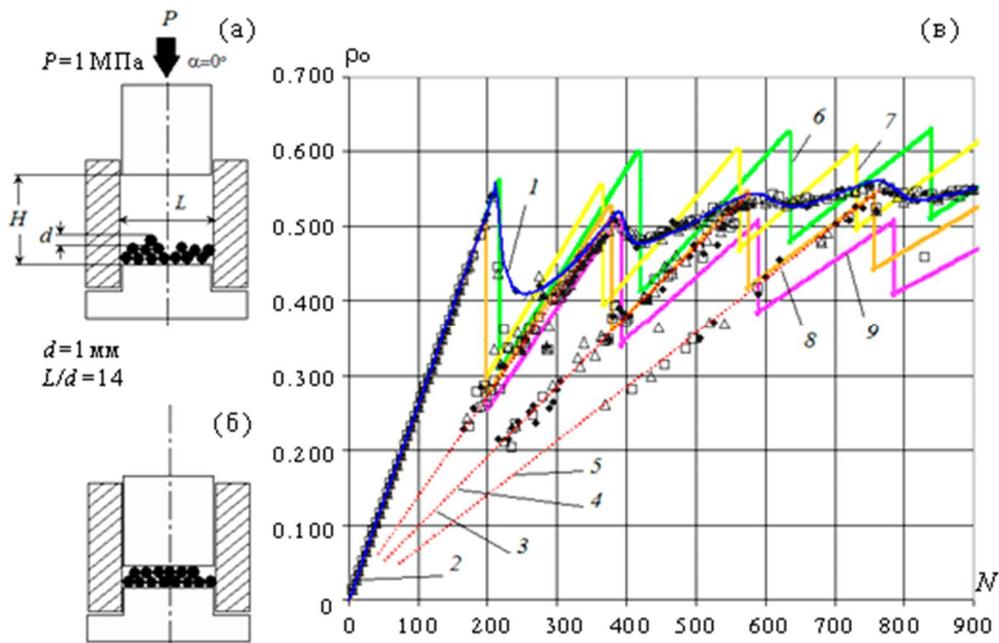


Рис. 1. Схема эксперимента: а), б) уплотнение тонкого слоя ; в) зависимость относительной плотности ρ_0 слоя шаров от их количества N (матрица квадратного сечения): 1 – «огibaющая» кривая; 2–5 – неплотные структуры; 6–9 – правильные укладки: 6 – тетраэдрическая, 7 – октаэдрическая, 8 – ромбоэдрическая, 9 – кубическая.

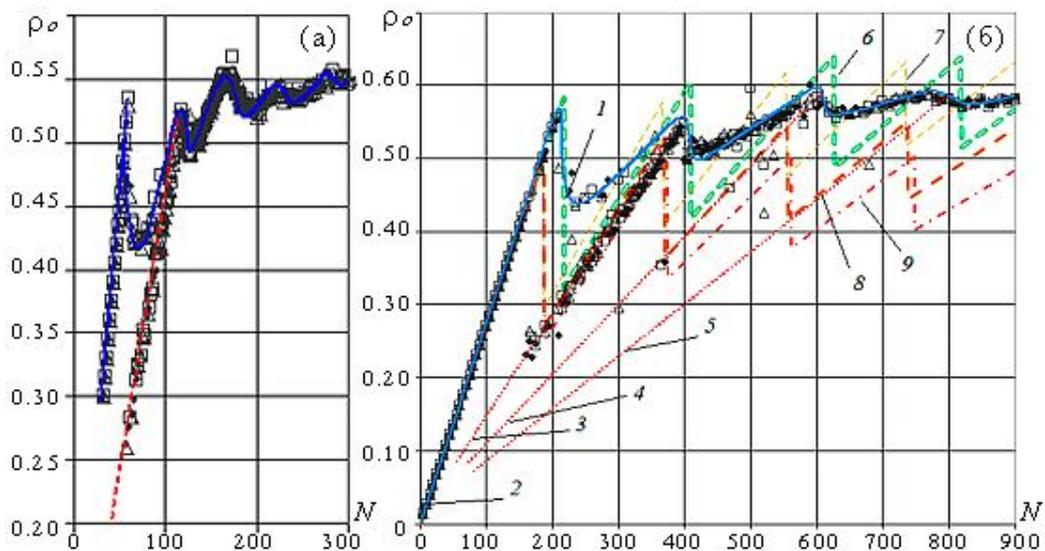


Рис. 2. Зависимость относительной плотности ρ_0 тонкого слоя шаров от их количества N : а) круглая матрица; б) шестигранная матрица($\alpha=0^\circ$).

Моделировалось уплотнение в тонком слое в прессформе с диаметром $D = 4$ мм ($D/d \gg 1$). Структурное упорядочение крупнодисперсных частиц в образцах проявлялось через немонотонность зависимости плотности от их массы (рис. 3, рис. 4).

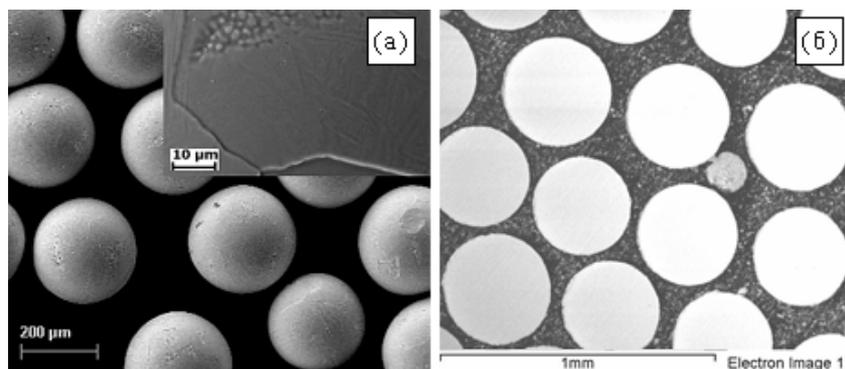


Рис. 3. Микроструктура порошка титана: а) исходный порошок; б) структура из частиц Ti после уплотнения (шлиф).

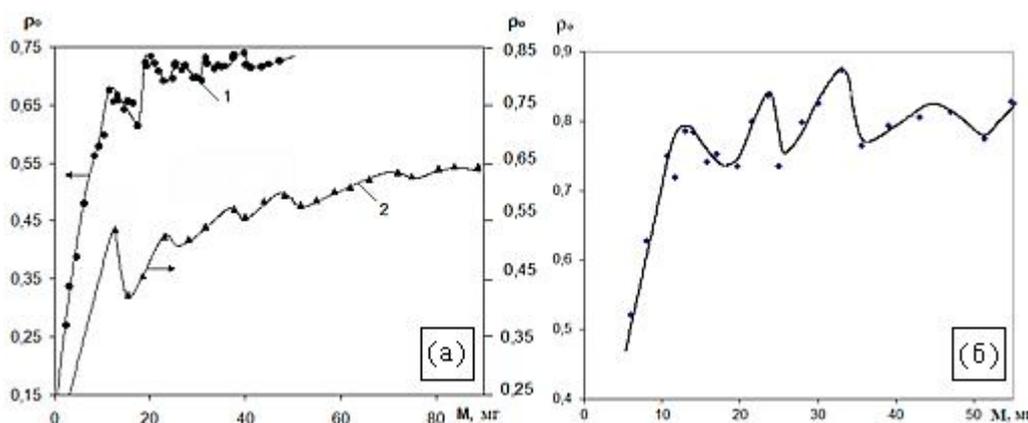


Рис. 4. Зависимость плотности слоя порошковой смеси от M: а) Ti+2B, 1 – $d_1=290$ мкм; 2 – $d_1=410$ мкм; б) Ti+Al, $d_1=290$ мкм.

В структурированных образцах из смесей Ti(s)+2B, Ti(s)+Al, запрессованных в кварцевые формы, осуществлялся синтез в режиме теплового взрыва или горения (с предварительным подогревом образцов до 450–1400°C), или при спекании (при T=600–1000°C). На рисунке 5 приведена схема проведения экспериментов, скорости горения и температура в образцах при прохождении волны горения. Макроструктура конечного продукта TiB₂ представляет вид спечённых полых гранул, пространственное расположение которых наследует первоначальное структурированное расположение исходных титановых частиц сферической формы (рис. б). Аналогично макроструктура образцов Ti–Al после нагрева и инициирования СВС наследует исходную структуру из сферических частиц титана, происходит взаимное проникновение титана и алюминия, присутствуют фазы: TiAl₃, Ti₃Al, Al, Ti. При тепловом взрыве большинство сферических частиц титана успевают в значительной степени раствориться в окружающем расплаве; фазовый состав продукта: TiAl, Ti₃Al.

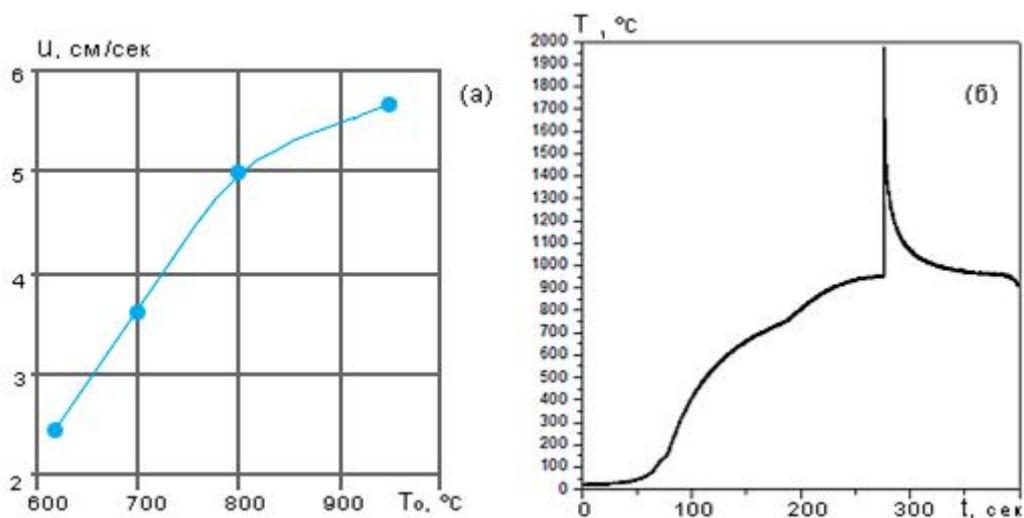


Рис. 5. Экспериментальные зависимости: а) скорость горения в смеси $Ti(\text{сф.})+2B$ от T_0 ; б) температура на термопаре при нагреве и прохождении волны горения.

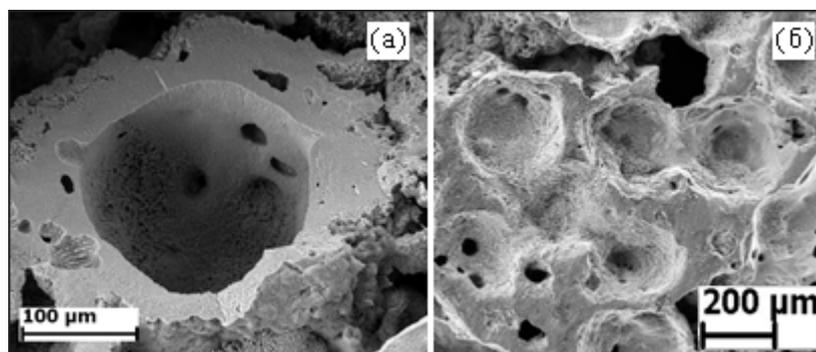


Рис. 6. Структура продукта синтеза TiB_2 : а) макропора); б) структура из макропор.

В смеси $Ti+2B$, содержащей титан двух типоразмеров, химическое взаимодействие мелкодисперсного титана с бором играло роль «тепловой печи» способствовало прогреву и вступлению в реакцию крупных гранул титана без использования предварительного подогрева образцов. На рисунке 7 приведены зависимости скорости горения и максимальной температуры горения. Стадийность в протекании синтеза позволяет получить композиционную структуру в продукте СВС. Вначале, при взаимодействии мелкодисперсного титана с бором при последовательном послойном горении образцов, происходило образование тугоплавкого каркаса матрицы. Затем, после плавления крупных гранул – взаимодействие расплава титана в порах матрицы с её каркасом и формирование окончательной макро- и микроструктуры (рис. 8). Температурные профили в волне горения (рис. 8б), измеряемые термопарой, демонстрируют немонотонный характер изменения температуры. Микропики, наблюдающиеся на кривых $T_b=f(t)$, связаны как с микрогетерогенностью используемых смесей, так и со стадийностью процесса.

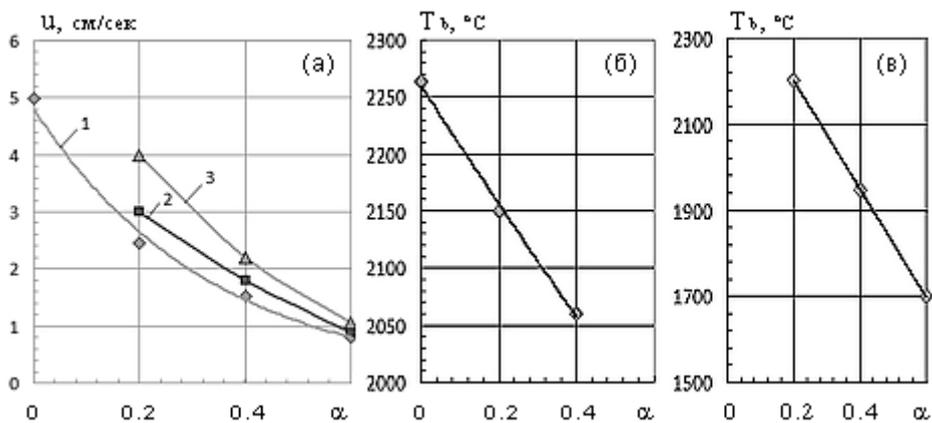


Рис. 7. Зависимость средней скорости горения (а) и температуры горения (б, в) от α (смесь a $(Ti(s)+2B)+a$ $(Ti(di)+2B)$:

а) 1 – $Ti(d1)$; 2 – $Ti(d2)$; 3 – $Ti(d3)$; б) $Ti(d1)$; в) $Ti(d3)$.

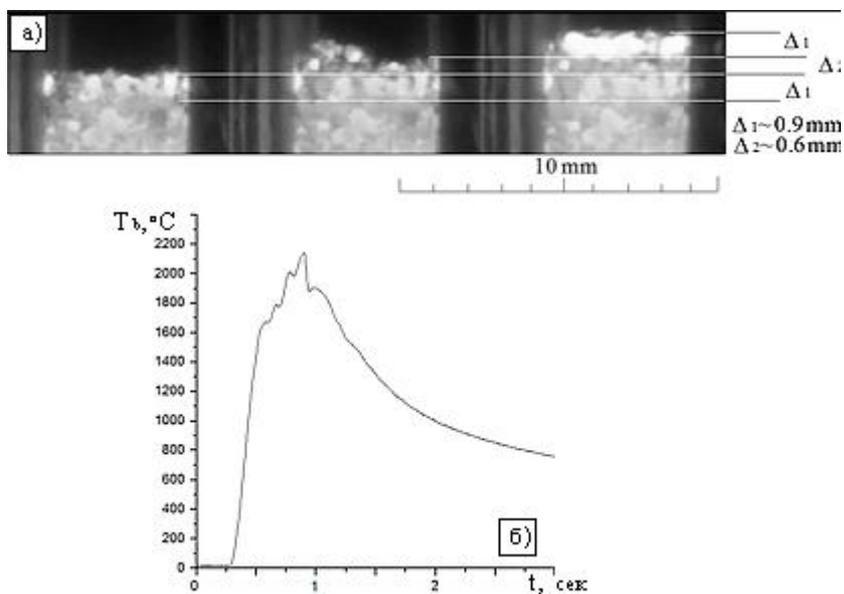


Рис. 8. Видеокадры (0,08 сек/кадр) фронта горения при распространения волны горения в образце с послойным расположением гранул титана $(0,6(Ti(s)+2B) + 0,4(Ti(d2)+2B)$;

б) температурный профиль в волне горения.

Характерная особенность синтезированного продукта – наличие структуры из крупных сферических макропор, окруженных материалом с более мелкой пористостью. Продукт синтеза имеет четыре основных масштаба в размере пор [1]. Пористая структура и микроструктура материала, а также типичные табулярные и пластинчатые структуры на поверхности макропор приведены на рисунке 9. В продукте синтеза присутствуют фазы TiB_2 , TiB , Ti_3Al , Ti .

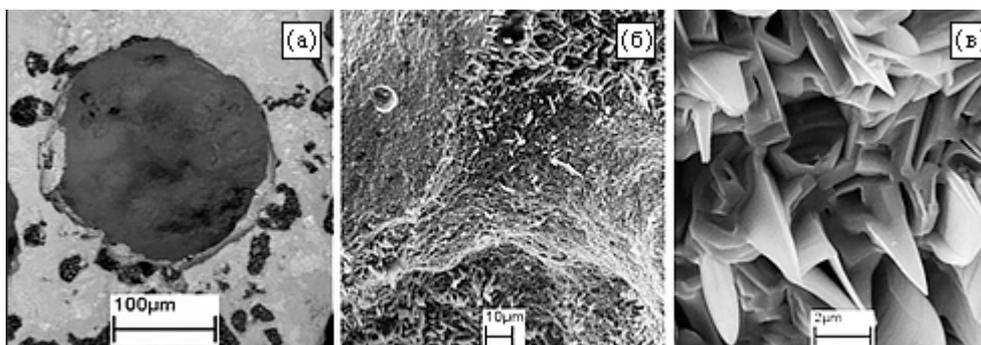


Рис. 9. Структура продукта СВС (смесь $0,6(\text{Ti}(\text{s})+2\text{B})+0,4(\text{Ti}(\text{d}3)+2\text{B})$): а) структура из пор среднего размера вокруг макропоры (шлиф); б) структура поверхности на сколе (слева); в) пластинчатые и табулярные кристаллы в макропорах.

Литература

1. M.A. Ponomarev, V.E. Loryan, A.S. Shchukin, and A.G. Merzhanov. SHS in Preliminary Structured Compacts: II. Ti–2B and Ti–Al Blends, *Int. J. SHS*, 2013, vol. 22, no. 4, pp. 202–209, DOI: 10.3103/S1061386213040055.
2. M.A. Ponomarev, V.E. Loryan, A.G. Merzhanov. Uniaxial Compression of Ti, B, and T–B Powders: Structurization in Case of Spherical Ti Particles, *Int. J. SHS*, 2012, vol. 21, no.1., pp. 51–54. DOI: 10.3103/S1061386212010116.
3. M.A. Ponomarev, V.E. Loryan. Self-ordering of balls in compressed thin layers. *Int. J. SHS*, 2016, vol. 25, no.1, pp. 43–49. DOI: 10.3103/S1061386216010106.