

всех этих СВС-методов — использование процесса сдвигового пластического деформирования.

В данной работе проведено экспериментальное изучение формемости металлокерамического материала системы Ti – Al – C при относительно малых давлениях (~10 МПа) в условиях свободного СВС-сжатия (рис. 1). Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления (~10–100 МПа). К преимуществам метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие “залечиванию” макротрещин в деформированном материале.

Во время свободного СВС-сжатия материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства [5]. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования [6].

Экспериментальная часть

Исходный образец представлял собой таблетку из прессованной шихты, состоящей из смеси порошков титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и сажи. Состав шихты рассчитывали на стехиометрический состав металлокерамики Ti_2AlC . Для уменьшения содержания TiC в конечном продукте так же был изучен состав, соответствующий соединению $Ti_4Al_3C_2$, с повышенным содержанием алюминия.

Температура горения системы Ti_2AlC при измерении вольфрам-рениевой термопарой составила 2110 К, что свидетельствует о плавлении реагентов (Al, Ti) во время синтеза ($T_{пл Al} = 933$ К, $T_{пл Ti} = 1950$ К [6]). Присутствие жидкой фазы определяет пластичность продукта горения в процессе синтеза.

Схема проведения эксперимента следующая. Таблетку цилиндрической формы диаметром 12 мм, высотой 15 мм и относительной плотностью 60% размещали в середине стальной подложки (рис. 1). В качестве подложки использовали лист из Стали 3 квадратной формы со стороной 30 мм и толщиной

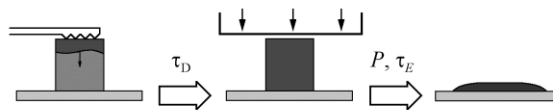


Рис. 1. Схема эксперимента.

3 мм. В верхней части таблетки инициировали волну горения в режиме СВС при помощи вольфрамовой спирали и подсыпки из смеси порошков титана и сажи. Далее осуществляли прессование под давлением P от 5 до 15 МПа. Одним из важнейших технологических параметров, определяющих способность материала к формованию, является время задержки (время от начала инициирования химической реакции до приложения давления к синтезированному материалу). Оптимальное значение времени задержки τ_D определено экспериментально — в диапазоне от 0 до 10 с. Материал находился под давлением в течении $\tau_E = 30$ с.

Проведен рентгенофазовый анализ синтезированной металлокерамики. Исследована микроструктура образцов на растровом электронном микроскопе LEO-1450. Адгезионная прочность измерена на испытательной машине Instron-1195 по стандартной методике.

Результаты и обсуждение

В качестве критерия формемости СВС-материалов была выбрана степень деформации, определяемая по формуле:

$$\psi = 1 - \frac{S_H}{S_K},$$

где S_K — площадь горизонтального сечения деформированного СВС-материала, S_H — площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки.

Исследование формемости продукта синтеза выявило его способность к макропластическому течению даже при небольших давлениях (~10 МПа). На рис. 2 приведена зависимость степени деформации от времени задержки при приложенном давлении 10 МПа.

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени задержки степень деформации синтезированного материала уменьшается. Увеличение времени задержки приводит к увеличению теплопотерь, материал остывает, в результате чего образуются малопластичные слои, которые препятствуют процессу сдвигового деформирования материала. В первые 5 с охлаждения материала уменьшение степени деформации незначительно, тогда как при

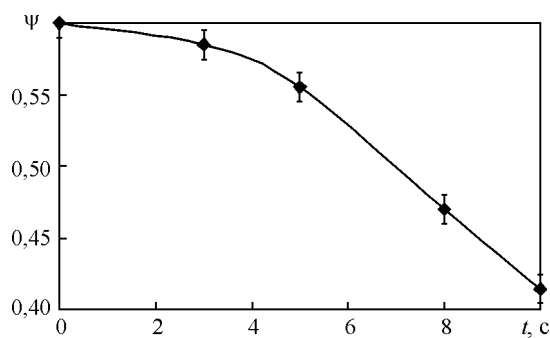


Рис. 2. Зависимость изменения степени деформации от времени задержки.

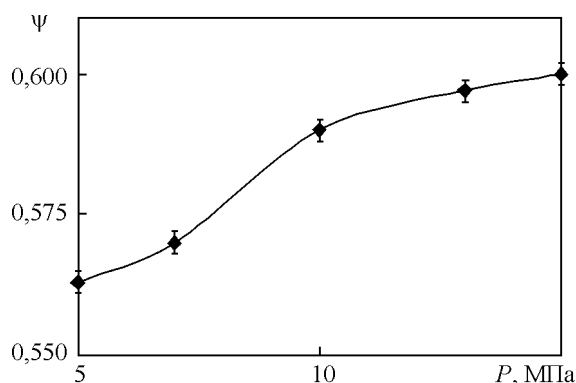


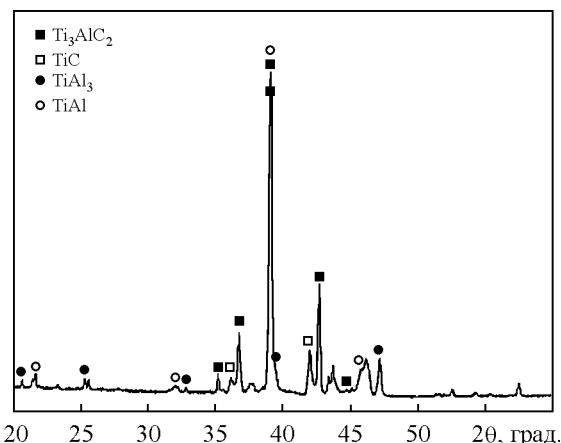
Рис. 3. Зависимость изменения степени деформации от давления прессования.

дальнейшем охлаждении изменение степени деформации увеличивается почти в 3 раза.

Была исследована зависимость степени деформации синтезированного материала от приложенного давления (рис. 3) при времени задержки 5 с.

С увеличением приложенного давления синтезированный продукт испытывает большие напряжения и, как следствие, улучшается его способность к макроскопическому течению, степень деформации увеличивается. В интервале до 10 МПа наблюдается достаточно быстрый рост степени деформации, который существенно замедляется при дальнейшем увеличении давления. Вероятно это связано с тем, что внутреннее напряжение материала приближается к пределу прочности. Как видно из рис. 2 и 3, в нашем случае приложенное давление 10 – 15 МПа и время задержки перед прессованием до 5 с — наиболее оптимальные условия для формообразования.

Полученные выше данные по формообразованию следует рассматривать совместно с результатами по фазо- и структурообразованию. Этот аспект исследования был подробно изучен ранее в [7]. Было показано, что в образцах, состав исходной шихты которых соответствовал соединению Ti_2AlC , при

Рис. 4. Дифрактограмма образца первоначального состава (Ti_2AlC), $\tau_D = 0$ с, $P = 10$ МПа.

нулевом времени задержки (рис. 4) преобладают фазы Ti_3AlC_2 , и алюминид титана $TiAl$, фаза TiC , содержится в незначительном количестве, а фаза Ti_2AlC не обнаружена.

Нулевое время задержки перед прессованием обеспечивает более полное образование МАХ-фаз. Увеличение времени задержки приводит к частичному распаду этих фаз и образованию карбида титана.

Следует отметить, что указанные особенности в динамике образования фаз при различных временах задержки обусловлены, по-видимому, различной интенсивностью теплообмена в ходе пост-процессов. При малых временах задержки формирование продукта горения происходит при пониженных температурах в условиях интенсивного теплоотвода, на величину которого влияют повышенная плотность в ходе уплотнения материала, большая степень деформации (рис. 2, 3) и более ранний контакт с поверхностью плунжера пресса. Таким образом, при больших временах задержки процессы структуро- и фазообразования проходят в полном объеме. Итак, с одной стороны, лучшее формообразование обеспечивается малыми временами задержки, а с другой стороны, полное протекание процессов структуро- и фазообразования требует его увеличения.

Дополнительное введение в состав исходной шихты алюминия ведет к эффекту разбавления им карбида титана (состав, соответствующий соединению $Ti_4Al_3C_2$). Об этом свидетельствует отсутствие алюминида титана после пятисекундной задержки, что говорит о более полном протекании реакции.

Тенденция изменения микроструктуры покрытия во всех образцах одинакова. Верхний слой, прилегающий к плунжеру пресса, представляет собой скопление округлых карбидных включений в матричную фазу (рис. 5), состав которой варьируется в

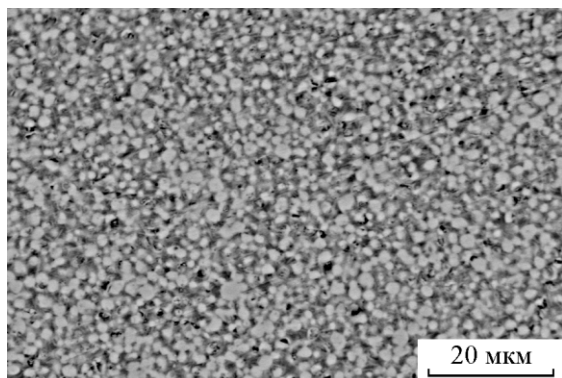


Рис. 5. Особенности микроструктуры верхнего слоя синтезированного материала.

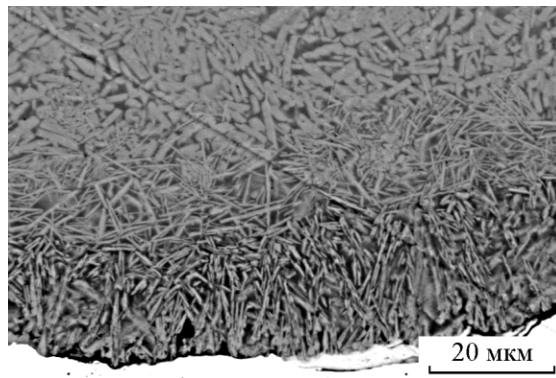


Рис. 7. Особенности микроструктуры граничного слоя синтезированного материала.

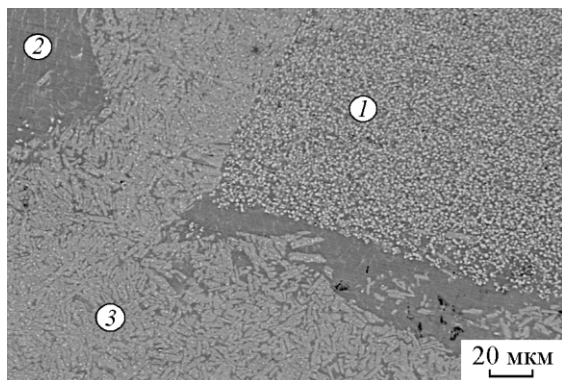


Рис. 6. Особенности микроструктуры переходного слоя синтезированного материала

довольно широком интервале, от $TiAl_3$ до Ti_3AlC_2 . Толщина этого слоя составляет около 700 мкм, средний размер включений равен 2 мкм.

Далее следует слой, в котором хаотично сочетаются несколько зон (рис. 6). Зона 1 ничем не отличается от надлежущего слоя. Зона 2 представлена алюминидом титана практически без карбидных включений. В зоне 3 присутствуют три соединения, Ti_3AlC_2 в виде вытянутых иглоподобных зерен, средние размеры которых равны (длина – диаметр) 15×5 мкм, карбидные включения в фазе Ti_3AlC_2 и матрица из алюминида титана. Следует отметить, что включения из Ti_3AlC_2 преимущественно ориентированы по направлению течения. Толщина данного слоя составляет 500 мкм

Следующий слой очень похож на зону 3, по мере приближения к подложке зёрна Ti_3AlC_2 уменьшаются до размеров (длина – диаметр) 3×1 мкм. Толщина этого слоя равна 300 мкм. Прилежащий к подложке слой также представлен вытянутыми включениями МАХ-фазы (рис. 7), только ориентированы они скорее не вдоль, а поперёк направления течения.

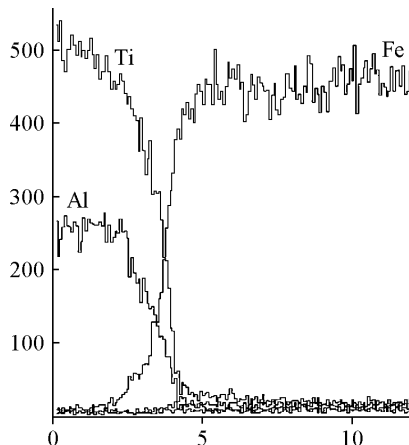
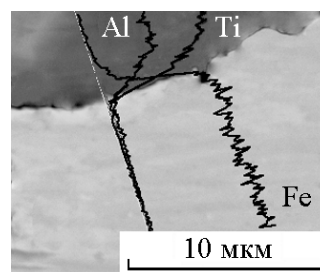


Рис. 8. Распределение по химическому составу на границе металлокерамика – подложка.

Кроме того, их длина заметно больше, а ширина меньше. Во всех слоях присутствует незначительное количество сложных оксидов (фазы чёрного цвета), что объясняется тем, что синтез проводили на воздухе.

Присутствие в структуре полученного материала нескольких зон вероятно связано с различными температурными условиями кристаллизации на границах плунжер – материал и материал – подложка. На последней потеря тепла синтезированным материалом происходит быстрее, так как вероятно помимо кондуктивного теплообмена тепло расхо-

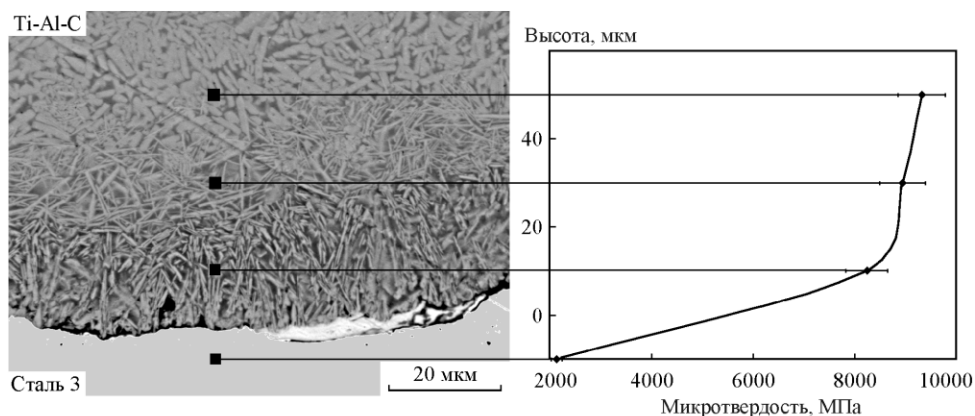


Рис. 9. Зависимость микротвёрдости от расстояния от подложки образца, полученного при $\tau_D = 0$ с, $P = 10$ МПа.

дуются ещё и на локальное плавление центральной части подложки. Об этом свидетельствует и большее наличие МАХ-фаз, которые образуются в больших количествах при большей скорости охлаждения [3].

С помощью электронной микроскопии был изучен характер взаимодействия синтезированного материала со стальной подложкой. Из-за высокой температуры горения исследуемого состава (2110 К), которая выше температуры плавления стали (1773 К), происходит взаимодействие между расплавленными продуктами горения и поверхностным слоем подложки. В результате образуется градиентная зона между покрытием и поверхностью и происходит сцепление между стальной и керамической фазой. Толщина зоны взаимодействия взаимной диффузии реагентов составляет около 7 мкм (рис. 8), толщина покрытия — около 1,5 мм. Наличие переходной зоны обеспечивает неплохую адгезионную прочность. Предел прочности на межслоевой сдвиг при $\tau_D = 0$ и $P = 10$ МПа составляет 8,1 МПа.

Исходная микротвёрдость подложки (Сталь 3) составляет 1100 МПа. После синтеза в результате закалки и взаимодействия с синтезированным материалом микротвёрдость увеличивается примерно в 2 раза и достигает 2140 МПа (рис. 9). Микротвёрдость прилежащего к подложке покрытия находится в диапазоне от 8200 до 9300 МПа. В вышележащих слоях она достигает 13400 МПа, что связано с изменением фазового состава по мере отдаления от подложки, а именно увеличением доли карбида титана.

Выводы

1. Установлено, что металлокерамический материал на основе системы $Ti - Al - C$ обладает способностью к формуемости и получению компактных

материалов. Найдены зависимости степени деформации этих материалов от технологических условий синтеза: времени задержки и давления.

2. Показано, что наиболее благоприятные условия для формуемости материала требуют уменьшения времени задержки, а наиболее полное протекание процессов фазо- и структурообразования требуют увеличения этого технологического параметра.

3. Изучен характер взаимодействия между расплавленными продуктами горения и частично расплавленным поверхностным слоем стальной подложки, что говорит о перспективности метода свободного СВС-сжатия для получения макрослойных материалов. Используемая технологическая схема свободного СВС-сжатия обеспечивает образование покрытия с адгезионной прочностью с подложкой 8,1 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке России в рамках Аналитической ведомственной программы “Развитие научного потенциала высшей школы”, код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы Гос. контракт № НК-46 П(1)/ П 397.

Литература

1. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 . J. Am. Ceram. Soc., 2000, v. 83, p. 825 – 832.
2. Zhou A.G., Wang C.A., Huang Y. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 . Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process, 2003, v. 352, p. 333 – 339.
3. Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of High-Purity MAX Compounds

- in the Ti – Al – C System. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, v. 17, no. 2, p. 129 – 135.
4. Керамические материалы. Под ред. Г.Н. Масленниковой. М.: Стройиздат, 1991, 320 с.
 5. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Под ред. В.Т. Телепы, А.В. Хачояна. Черноголовка: ИСМА, 1998, 512 с.
 6. Бучацкий Л.М., Столин А.М. Высокотемпературная реология. ИФЖ, 1992, т. 63, № 5, с. 593 – 604.
 7. Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytschev A. E. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti – Al – C System. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, v. 18, no. 3, p. 194 – 199.

Галышев Сергей Николаевич — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, бакалавр техники и технологии, и.о. стажера исследователя. E-mail: galishev@list.ru.

Бажин Павел Михайлович — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, кандидат технических наук, младший научный сотрудник. Специалист в области физики горения и взрыва, высокоэффективных процессов обработки материалов. E-mail: olimp@ism.ac.ru.

Столин Александр Моисеевич — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, реологии, реодинамики. E-mail: amstolin@ism.ac.ru.

Сычёв Александр Евгеньевич — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, кандидат технических наук, заместитель директора. Специалист в области физики горения и взрыва. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.