РАЗДЕЛ 3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

УДК 67.017

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ СВС УДАРНО-ВОЛНОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

И.В. Сайков, Л.Б. Первухин, А.С. Рогачев, О.Л. Первухина, А.Э. Григорян

Исследуются вопросы, связанные с особенностями инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ударно-волновым воздействием, и перспективы совместного применения этих технологий для получения металлокерамических композиционных материалов, а также в технике специального назначения. Выявлены критерии устойчивого инициирования СВС в системе на основе Ті+В при взрывном воздействии на плоские и цилиндрические ампулы сохранения с оценкой степени полноты реакции синтеза по структуре и составу конечных продуктов. Показана целесообразность использования механической активации СВС-составов для облегчения ударного инициирования химического взаимодействия.

Ключевые слова: высокотемпературный синтез, реакция горения.

Для ряда областей современного 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 самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения слоистого композиционного материала. Помимо этого инициирование горения высокоэнергетических материалов под действием ударных волн само по себе представляет большой интерес для ряда аспектов технического применения СВС.

В научно-технической литературе опубликовано несколько различных методик и схем нагружения, применяемых для ударноволнового синтеза материалов различных составов в режиме СВС. При этом можно выделить четыре основных метода ударноволнового нагружения:

- 1) Удар по мишени металлическим ударником в газовой пушке; обеспечивает давления и 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 10^3 м/с и значительных давлений (в зависимости от типа используемых ВВ) [7]. При этом синтез реализуется вблизи полос локализации деформации, возникающих в стенке цилиндрической ампулы и передающихся в слой порошка [8, 9]. 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 и образование «Маховского шнура» осевого канала, связанного с выносом сильно сжатого и нагретого материала из центра ампулы [10].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование возможности инициирования реакции синтеза при ударноволновом воздействии на СВС-составы, по-

мещенные в плоскую или цилиндрическую ампулу сохранения, скользящей ударной волной, создаваемой зарядом взрывчатого вещества.

Для того чтобы инициировать реакцию горения в обычных условиях, необходимо подвести тепловой импульс к локальному объему вещества (обычно это приповерхностный слой) и достичь температуры плавления одного из реагентов. Тепловой инициирующий импульс должен быть коротким и достаточно мощным, чтобы прогреть слой шихты, сопоставимый по толщине с шириной зоны Михельсона, что составляет для большинства СВС-составов от 0,3 до 1 мм [11].

При ударном неупругом сжатии происходит адиабатический разогрев среды (так как тепло не успевает уходить из сжимаемого тела). Этого разогрева, однако, недостаточно для достижения точки плавления реагентов. Как показано в работах [1-9] для прохождения синтеза требуются либо очень высокие давления, либо инициирование происходит в локальных объемах.

Рассмотрим ударно-волновое воздействие в режиме соударения пластины с поверхностью порошка. Расчеты по данным работы [12] показывают, что температура ударносжатого газа у поверхности материала еще до соударения с метаемой пластиной равна 8300К (при нагружении со скоростью детонации 4500 м/с). Таким образом, ударно-сжатый газ может служить инициирующим фактором СВС реакции.

Высокий порог инициирования безгазовых СВС-составов может быть уменьшен за счет активации. Механическая активация не сводится к простому увеличению свободной поверхности, а всегда сопровождается изменением физического состояния, химических свойств и состава измельчаемого вещества. Сверхтонкое измельчение сопровождается изменением дефектности кристаллической структуры, вплоть до полной аморфизации вещества. В результате создаются «эффекты последействия», обусловленные тем, что измельченное вещество обладает «избыточной» энергией, аккумулированной в процессе измельчения [13-17].

Механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет принципиально расширить возможности применения безгазового горения за счет увеличения скорости горения шихты и увеличения температуры процесса, а также благодаря существенному снижению температуры зажигания. Механоактивация способствует инициирова-

нию СВС в шихте, не реагирующей при тех же условиях без активации. Например, для состава Ti+C температура зажигания снижается с 1200°C до 700°C [17].

Таким образом, необходимо экспериментально исследовать роль механоактивации при ударно-волновом инициировании и воздействие ударной волны и ударно-сжатого газа на поверхность СВС-состава.

Эксперименты и результаты

В экспериментах использован состав 80%(Ti+2B)+20%Al в активированном и не активированном состоянии. Для того чтобы определить, была ли инициирована реакция СВС при ударно-волновом нагружении проводили оценку степени полноты реакции синтеза по структуре и составу конечных продуктов методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Инициирование реакции горения в СВСсоставах в плоской ампуле сохранения осуществлялось за счет ударного воздействия пластины на матрицу с порошком, разогнанной зарядом ВВ (тротила) до заданной скорости (рисунок 1).

СВС-шихту 1 засыпали в отверстия размером Ø10х20 мм матрицы 2. Расположение отверстий обеспечивало одинаковые условия нагружения для каждой смеси. Шихту подпрессовывали до плотности 60%. Стальная пластина 3 металась зарядом ВВ 4. Толщина зазора между ударником и матрицей составляла 5 мм.

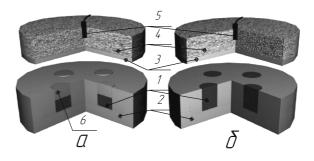


Рисунок 1 — Схема экспериментов по инициированию СВС ударом пластины, где 1 — СВС-шихта; 2 — матрица; 3 — ударник; 4 — ВВ; 5 — детонатор; 6 — пуансон

Эксперименты проводили в двух вариантах:

- 1) удар передавался на шихту через промежуточную среду (шихту закрывали стальными пуансонами 6) (рисунок 1,а);
- 2) шихта подвергалась воздействию ударной волны и ударно-сжатого газа непо-

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ СВС УДАРНО-ВОЛНОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

средственно по поверхности порошка (рисунок 1.б).

В результате экспериментов установлено, что при взрывном воздействии ударником через промежуточную среду (пуансоны) устойчивого инициирования процесса СВС при данных параметрах нагружения не происходит ни для одного из исследованных составов. Дифракционная картина исходной реакционной смеси и образца, подвергнутого удару через пуансон, не изменяется (рисунок 2).

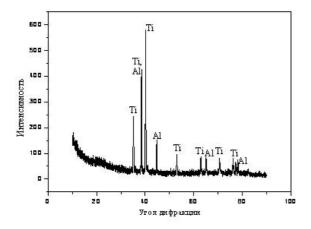


Рисунок 2 — Дифрактограмма исходной реакционной смеси 80%(Ti+2B)+20%AI

Видны только дифракционные пики титана и алюминия. Бор находится в аморфном состоянии и дифракционных максимумов не дает. Для механоактивированных образцов, обработанных непосредственным ударом по поверхности порошка пластиной, дифрактограмма меняется полностью (рисунок 3).

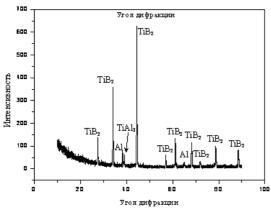


Рисунок 3 – Дифрактограмма конечных продуктов после ударного нагружения в плоских ампулах сохранения

Пики титана исчезают, вместо них появляются пики продукта реакции TiB_2 , остается $\Pi O J 3 V H O B C K U M B E C T H U K Nº4 2009$

небольшое количество алюминия и появляется интерметаллидная фаза $TiAl_3$ в небольших количествах. Это свидетельствует о том, что химическая реакция СВС прошла полностью. В порошках, не подвергавшихся механической активации, описанные изменения обнаружены только в верхних слоях образца.

Дополнительную информацию о процессах, происходивших в СВС-составах при ударно-волновом нагружении, дало исследование микроструктуры образцов. На рисунке 4 показана микроструктура СВС-шихты, подвергнутой механоактивации.

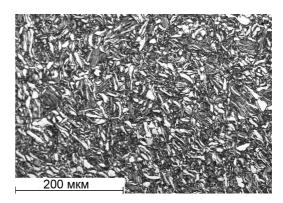


Рисунок 4 — Микроструктура шлифа образца состава 80%(Ti+2B)+20%Al, подвергнутого механоактивации, до реакции

На шлифе хорошо видно, что реагенты сильно деформированы и образуют хаотично ориентированные ламинарные структуры.

После ударного нагружения и реакции микроструктура изменяется, продукт состоит из мелких зерен диборида титана чаще ограненной, иногда округлой формы (рисунок 5).

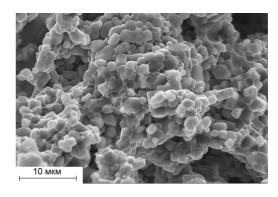


Рисунок 5— Микроструктура продуктов СВС после плоского ударного воздействия (фрактограмма)

Таким образом, устойчивое инициирование процесса СВС удалось получить только при непосредственном воздействии на по-

верхность механоактивированого состава ударником и ударно-сжатым газом.

Инициирование реакции горения в цилиндрической ампуле сохранения, наполненной СВС-составом, осуществляли путем ее осесимметричного обжатия взрывом. Эксперименты проводили в двух вариантах:

- 1) со сплошной засыпкой порошка в ампулу (рисунок 6,*a*);
- 2) с использованием центрального стержня (рисунок 6,6).

Давление в косой ударной волне, рассчитанное по методике [10] составило на входе в порошок 2,2 ГПа.

В качестве ампулы сохранения для экспериментов со сплошной засыпкой порошка в ампулу использована стальная труба 1 внутренними размерами Ø13X80 мм с приваренной нижней крышкой (рисунок 6,а). Ампула наполнялась СВС-составом насыпной плотности 40% и закрывалась крышкой. Заряд ВВ располагался на наружной поверхности ампулы коаксиально.

Во втором варианте (рисунок 6,6), чтобы снизить эффект «Маховского шнура», по центру ампулы диаметром27 мм устанавливали стальной стержень. Шихта засыпалась в промежуток между стенкой трубы и стержнем с насыпной плотностью. Толщина шихты после засыпки составляла 6 мм.

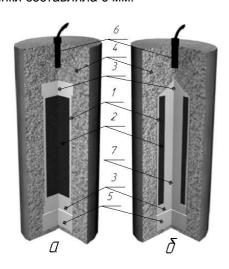


Рисунок 6 — Схема взрывного компактирования порошков в цилиндрической ампуле сохранения, где 1 — труба; 2 — СВС-шихта; 3 — крышка; 4 — ВВ; 5 — откольный элемент; 6 — детонатор; 7 — стержень.

После взрывного нагружения по схеме рисунка 6,*a* на 2/3 длины ампулы обнаружен спрессованный продукт реакции CBC с осе-

вым каналом. 1/3 продукта реакции вылетела из ампулы вследствие обрыва нижней крышки 3.

Во втором случае (рисунок 6,6) на 1/3 сектора ампулы по всей ее длине отсутствовал твердый продукт. При этом нижняя крышка оказалась прорезанной насквозь на толщину 10 мм в виде каналов. На откольном элементе не обнаружено каких-либо следов продуктов реакции, что косвенно указывает на то, что прожиг в крышке образовался после ударно-волнового воздействия. Образование прожига крышки, по-видимому, связано с образованием высокоскоростной струи из продуктов синтеза.

Дифрактограммы и микроструктура образцов для обеих схем нагружения идентичны и соответствует составу продуктов полученных в плоских ампулах: TiB2 и TiAl3 (рисунок 7).

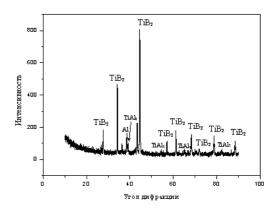


Рисунок 7 — Дифрактограмма после осесимметричного ударного нагружения в цилиндрических ампулах сохранения

В микроструктуре образцов в области образования осевого канала (рисунок 8) наблюдается расплавление зерен диборида титана. Отметим, что температура плавления TiB_2 составляет $3225^{\circ}C$.

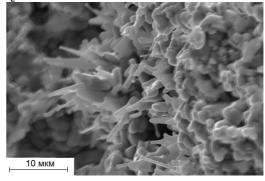


Рисунок 8 – Микроструктура диборида титана в осевом канале

Таким образом, при осесимметричном нагружении порошковых СВС-составов взрывом за счет образования Маховской ударноволновой конфигурации, осевого канала и процессов локализации температуры в узких зонах примыкающих к центральной части ампулы создаются условия для инициирования СВС-реакции.

Обсуждение результатов

Сопоставление результатов экспериментов, представленных в таблице 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.

Таблица 1 Результаты экспериментов

Схема нагружения	Механо-	Реакция
	активация	CBC
Плоская ампула,	-	-
удар через пуансон	+	1
Плоская ампула,	_	+/-
воздействие ударно-		-
сжатого газа	+	+
Осесимметричное	4	_
нагружение	Г	r

Следует отметить, что в статических условиях в испытанных механоактивированных составах устойчиво инициируется процесс горения от спирали нагретой до температуры от 650°С до 1000°С. Учитывая кратковременность ударно-волнового воздействия на поверхность шихты ударно-сжатого газа, его температура должна быть значительно выше, что и показывают расчеты. На используемом режиме нагружения температура ударносжатого газа может достигать 13000К [18].

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 по типу теплового взрыва или в режиме догорания. Повышение чувствительности СВС-составов за счет механоактивации увеличивающей общую энергию системы, по-видимому, способствуют переходу реакции в режим теплового взрыва.

Механизм инициирования реакции при осесимметричном нагружении также обусловлен особенностями схемы нагружения. При инициировании детонации в верхней части заряда генерируется детонационная волна, скользящая вдоль образующей цилиндра. Продукты детонации сжимают ампулу с большой скоростью, в результате чего в порошке возникает сходящаяся к центру ударная волна. Схождение ударной волны к центру сопровождается усилением ударной волны за счет концентрации энергии на фронте. Это приводит к резкому повышению температуры в центре ампулы и инициированию реакции. В то же время, реакция успешно инициируется в экспериментах, исключающих образование Маховской ударноволновой конфигурации. В этом случае движущей силой инициирования служат участки локализации деформации в порошке, в которых происходит активация поверхностей реагентов, их «втирание» друг в друга и местный разогрев. Наличие подобных очагов инициирования обеспечивает прохождение реакции во всем объеме образца.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований представляется перспективной принципиальная идея по совместному применению технологий СВС и ударно-волновой обработки взрывом. В результате можно получать материалы с чередованием слоев металла и СВС-керамики. На пути к решению этой задачи стоит ряд технологических трудностей, связанных с нахождением оптимальных режимов обработки взрывом, обеспечивающих одновременное соблюдение как условий инициирования СВС так и параметров ударно-волновой обработки (будь то компактирование или сварка взрывом) материала в целом.

Выводы

Экспериментально исследована возможность инициирования реакции синтеза при ударно-волновом воздействии на СВС-состав 80%(Ti+2B)+20%Al в плоской и цилиндрической ампулах сохранения.

Установлено:

– устойчивое инициирование процесса СВС обеспечивается при непосредственном воздействии на поверхность механоактиви-

рованного состава ударником и ударносжатым газом.

– инициирование реакции в цилиндрической геометрии обеспечивается за счет резкого повышения температуры и давления при схождении ударных волн к центру ампулы, а также за счет появления очагов локализации деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sawaoka, A. B. Heterogeneous distribution of temperatures and pressures in the shock recovery fixtures and its utilization to materials science study / A. B. Sawaoka // Shock waves in material science. Tokyo: Springer-Verlag, 1993. P. 1 16.
- 2. Das, K. Titanium silicide (TiSi) synthesis under shock loading / K. Das, Y. M. Gupta, A. Bandyopadhyay // Materials Science Engineering: A. 2006. Vol. 426. №1-2. P. 147 156.
- 3. Ferreira, A. Shock-induced chemical reactions in Ti-Al powder mixtures / A. Ferreira, and J. E. Minnicelli // Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena. Elsevier Science, 1995. P. 621 627.
- 4. Vecchio, K.S. Shock synthesis of silicides I. Experimentation and microstructural evolution / K. S. Vecchio, Yu Li-Hsing and M. A. Meyers // Acta metall. Mater. 1994. Vol. 42. –№3. p. 701 714.
- 5. Meyers, M. A. Shock synthesis of silicides II. Thermodynamics and kinetics / M. A. Meyers, Yu Li-Hsing, and K. S. Vecchio // Acta metall. Mater. 1994. Vol. 42. –№3. P. 715 729.
- 6. Шорохов, Е. В., Анализ гетерофазных структур алюминидов титана, синтезированных методом сферического ударно-волнового воздействия / Е. В. Шорохов, Б. А. Гринберг, Т. С. Бояршинова и др. // ФММ. 1997. т.87. №4. С. 145 154.
- 7. Гордополов, Ю. А. Действие ударных волн на процессы и продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Гордополов Ю. А. // Самораспростаняющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: сб. науч. работ. Черноголовка: Территория, 2001. С. 294 313.
- 8. Meyers, M. A. Effect of shock pressure and plastic strain on chemical reactions in Nb-Si and Mo-Si systems / M. A. Meyers, S. S. Batsanov, S. M. Gavrilkin, H. C. Chen, J. C. LaSalvia, F. D. S. Marquis // Materials Science Engineering: A. 1995. Vol. 201. Nº1. P. 150 158.
- 9. Nesterenko, V. F. The structure of controlled shear bands in dynamically deformed reactive mixtures / V. F. Nesterenko, M. A. Meyers, N. C. Chen

- and J. C. LasSalvia // Metallurgical and materials transactions A. 1995. Vol. 26A. P. 2511 2519.
- 10. Рогозин, В. Д. Взрывная обработка материалов / В. Д. Рогозин. Волгоград: ВолГТУ, $2002.-136\ c.$
- 11. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
- 12. Ишуткин, С. Н. Исследование теплового воздействия ударно-сжатого газа на поверхность соударяющихся пластин / С. Н. Ишуткин, В. И. Кирко, В. А. Симонов // Физика горения и взрыва. 1980. №6 С. 69 73.
- 13. Шкодич, Н. Ф. О влиянии механической активации на СВС-составы Ni-Al и Ti-Al / H. Ф. Шкодич, Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, Д. Ю. Ковалев, Н. В. Сачкова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2006. №5. С. 44 50.
- 14. Korchagin, M. A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M. A. Korchagin, T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, and N. Z. Lyakhov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol. 9. №3. P. 307 320.
- 15. Корчагин, М.А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. І. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов //Физика горения и взрыва. 2003. №1. С. 51 59.
- 16. Корчагин, М.А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов // Физика горения и взрыва. 2003. —№1. С. 60 68.
- 17. Maglia, F. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC / F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco, and Z. A. Munir // Journal of Materials science. 2004. Vol. 39. P. 5227 5230.
- 18. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. М.: Наука, 1966. 688 с.

Сайков И.В., аспирант, E-mail: revan.84@mail.ru
Первухин Л.Б., д.т.н., Рогачев А.С., д. ф-м. н.,
Первухина О.Л., к.т.н., Григорян А.Э., к.т.н., Е-mail: bitrub@mail.ru