

УДК 621.762.53:621.762.3

## УЩІЛЬНЕННЯ МАТЕРІАЛУ ШЛЯХОМ СУМІЩЕННЯ ІСКРОВОГО ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ ТА САМОПОШИРЮВАНОВОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ У СИСТЕМІ Ti–Al–C

Н. І. КУСКОВА, О. М. СИЗОНЕНКО, М. С. ПРИСТАШ, А. С. ТОРПАКОВ

*Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України, Миколаїв*

Ініціацією самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) у системі Al–Ti–C під час іскрового плазмового спікання (ІПС) зразків отримано щільний матеріал, який містить MAX-фази. Розвинуто просту реологічну теорію для опису суміщених процесів СВС та ІПС під час пресування. Встановлено, що залежність відносної густини порошкової засипки від часу масштабує чинник відношення тиску до в'язкості незмінної основи матеріалу. Одержано аналітичні часові залежності швидкості руху плунжера і висоти зразка, а також встановлено проміжок часу для досягнення заданої відносної густини матеріалу системи, за якими можна прогнозувати і аналізувати пресування порошкових сумішей під час ІПС.

**Ключові слова:** іскрове плазмове спікання, ущільнення, металоматричний композит, самопоширюваний високотемпературний синтез.

Initiation of self-expanding high-temperature synthesis (SHS) in Al–Ti–C system in the process of spark plasma sintering (SPS) of specimens allows obtaining a material with high density, which contains MAX-phases. A simple rheological theory has been developed, which can describe SHS and SPS processes under certain conditions. Within the framework of this model, the processes of pressing and extrusion at uniaxial pressure are considered. It is shown that the dependence of relative density of powder mixture on time is scaled by the factor of the ratio of pressure to toughness of the invariant base of the material. Analytical time dependences of the plunger speed and sample height, as well as the time required to achieve the specified value of the relative density of the Al–Ti–C material, which allows us to predict and analyze the compression of powder mixtures in the IPS process are obtained.

**Keywords:** spark plasma sintering, seals, metal-matrix composite, self-expanding high-temperature synthesis.

**Вступ.** Сьогодні актуально створити нові металеві матеріали з поліпшеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, що забезпечать надійність роботи виробів з них в екстремальних умовах. На жаль, можливості їх отримати традиційними металургійними методами вичерпано. Тому важливо розробити фізичні принципи їх розроблення в умовах високоенергетичних дій та екстремальних надшвидкісних впливів температур і тисків, а отже, одержати із елементів, які взаємно не розчиняються, наноструктурні матеріали, що не існують за звичайних умов. Матеріали, консолідовані за допомогою іскрового плазмового спікання (ІПС), самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) або селективного лазерного спікання, володіють суттєво (в 1,5–2 рази) вищими фізико-механічними характеристиками, ніж традиційні.

Однак слід прогнозувати процеси під час їх виготовлення, особливо за поєднання СВС і ІПС. Мета дослідження – теоретично описати пресування порошкових сумішей за суміщення цих процесів.

**Методика випроб.** Для математичного опису пресування або екструзії необхідно побудувати систему рівнянь, що враховує як реологічні, так і термодинамічні властивості суміші продукту синтезу і вихідних компонентів. У першому наближенні знехтуємо охолодження суміші після хімічної реакції, тобто розглядатимемо ізотермічний випадок. Враховуючи, що ці процеси відбуваються за однобічного стиску, а також нехтуючи тертя на стінках і прес-форми і калібру (невеликого отвору, через який матеріал видавлюється), рівняння неперервності і руху запишемо так [1]:

$$\frac{\partial(\rho\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\rho_1V)}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$\rho\rho_1 \left( \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}. \quad (2)$$

де  $\rho$  – відносна густина суміші;  $\rho_1$  – густина конденсованої фази,  $\text{kg/m}^3$ ;  $V$  – швидкість в'язкої течії,  $\text{m/s}$ ;  $\sigma_{zz}$  – осьове напруження,  $\text{Pa}$ .

Вісь  $z$  обрали в напрямку, протилежному до руху плунжера преса, початок відліку знаходиться в місці з'єднання прес-форми та калібру за екструзії і на протилежній до плунжера стінці прес-форми за доопресування.

Враховували реологічне співвідношення

$$\sigma_{zz} = \left( \frac{4}{3}\mu + \zeta \right) \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (3)$$

де  $\mu$  та  $\zeta$  – зсувна і об'ємна в'язкість, відповідно,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , залежність яких від відносної густини  $\rho$  така:

$$\zeta(\rho) = \frac{4}{3}\mu(\rho) \frac{\rho}{1-\rho}; \quad \mu(\rho) = \mu_1\rho^m. \quad (4)$$

Тут  $\mu_1 = \mu_0 \cdot \exp(U / RT)$  – в'язкість незмінної основи матеріалу,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $\mu_0$  та  $U$  – фізичні константи,  $R$  – універсальна газова стала,  $m$  – показник степеня).

Густину  $\rho_1$  вважаємо незмінною, так як вона залежить від вихідної густини суміші  $\rho_c$  та густини продукту реакції  $\rho_f$ , а також припускаємо, що хімічне перетворення завершено. Напряга на верхній межі порошкової суміші за абсолютним значенням дорівнює зусиллю пресування  $\sigma_{zz}|_{z=H(t)} = -N$ , де  $H(t)$  – висота пресування,  $\text{m}$ , а  $N$  – прикладений тиск,  $\text{Pa}$ . Також вважаємо, що продукт синтезу деформується в однорідно-напруженому стані ( $\partial\sigma_{zz} / \partial z \approx 0$ ) [2–5], тому  $\sigma_{zz} = -N$ . Використовуючи наведені формули, розраховували густину теплового потоку [6, 7]. Вважаючи, що показник  $m = 2$ , остаточно отримали:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3N}{4\mu_1} \cdot \frac{1-\rho}{\rho}. \quad (5)$$

Для швидкостей суміші в прес-формі і калібрі під час екструзії можна записати співвідношення [8, 9]

$$S_0\rho(0_+,t)V(0_+,t) = S_1\rho(0_-,t)V(0_-,t), \quad (6)$$

$$S_1\rho(0_-,t)V(0_-,t) = -k|\sigma_{zz}(0)|^n, \quad (7)$$

де  $S_1 = \pi r_1^2$  – площа поперечного перерізу калібру,  $\text{m}^2$ ;  $r_1$  – його радіус,  $\text{m}$ ;  $S_0 = \pi r_0^2$  – площа поперечного перерізу робочого об'єму прес-форми,  $\text{m}^2$ ;  $r_0$  –

його радіус,  $m$ ;  $\rho(0_+,t)$ ,  $\rho(0_-,t)$  та  $V(0_+,t)$ ,  $V(0_-,t)$  – густина ( $kg/m^3$ ) і швидкість руху суміші ( $m/s$ ) перед і після входу в калібр;  $n$  – показник степеня;  $k$  – параметр. Так само накладаємо умову нерозривності густини в перетині  $z=0$   $\rho(0_+,t) = \rho(0_-,t)$ .

Оскільки  $\sigma_{zz} = -N$ , з формул (6) і (7) можна отримати вирази для швидкостей руху суміші перед і після входу в калібр:

$$V(0_-,t) = -\frac{kN^n}{S_1\rho}, \quad V(0_+,t) = -\frac{kN^n}{S_0\rho}. \quad (8)$$

Інтегруючи рівняння (3) і використовуючи при цьому вираз (8), отримуємо рівняння руху пуансона прес-форми:

$$\frac{dH}{dt} = -\left[ \frac{HN}{\frac{4}{3}\mu + \zeta} + \frac{kN^n}{S_0\rho} \right] = -\left[ \frac{H}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \frac{kN^n}{S_0\rho} \right]. \quad (9)$$

Якщо екструзія матеріалу відсутня через калібр, цей вираз набуває вигляду

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{HN}{\frac{4}{3}\mu + \zeta} = -\frac{H}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (10)$$

Рух нижньої межі матеріалу, що піддається екструзії, визначає співвідношення

$$\frac{dL}{dt} = V(0_-,t) = \frac{S_0}{S_1} V(0_+,t). \quad (11)$$

Підставляючи у нього вираз (8), отримаємо:

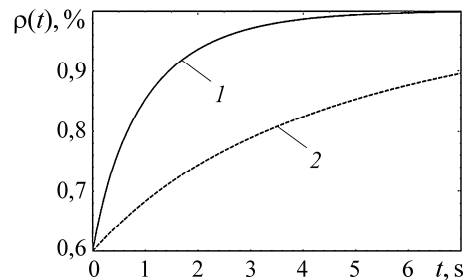
$$\frac{dL}{dt} = -\frac{kN^n}{S_1\rho}. \quad (12)$$

З рівняння (5) знаходимо відносну густину суміші  $\rho$ , а рівняння (10) визначає рух плунжера преса під час доопресування. За екструзії замість виразу (10) беремо систему рівнянь (9) і (12). Вигляд рівняння (5) не залежить від екструзії матеріалу, так як неявно знехтували ущільнення суміші в калібрі.

Побудували залежність відносної густини суміші  $\rho$  від часу  $t$  за рівнянням (5) (рис. 1а), поведінку якої визначає співвідношення тиску і в'язкості суміші  $N/\mu_1$ . Початкове значення відносної густини  $\rho(0) = 0,6$ . Спочатку значення  $\rho$  швидко зростає, але потім знижується, асимптотично прагнучи до одиниці. Зі зміною відношення  $N/\mu_1$  крива 1 розтягується або стискається уздовж осі абсцис. Крива 2 за у п'ять разів меншого відношення розтягається вздовж осі  $t$ , а отже, не встигає наростати так швидко, як крива 1.

Рис. 1. Залежність відносної густини суміші  $\rho$  від часу  $t$ :  
1 –  $N/\mu_1 = 1$ ; 2 – 0,2.

Fig. 1. Dependence of relative mixture density  $\rho$  on time  $t$ :  
1 –  $N/\mu_1 = 1$ ; 2 – 0,2.



Така поведінка очікувана: що менша відносна густина  $\rho$  у даний момент часу, то більший зовнішній тиск  $N$  або менша в'язкість матеріалу  $\mu_1$ , то швидше можна стискати матеріал.

Виявили, що спочатку суміш легко стискається, швидкість руху плунжера підвищується, але з ущільненням вона падає до нуля і висота прагне до значення  $H = H(0)\rho(0)$  (рис. 2).

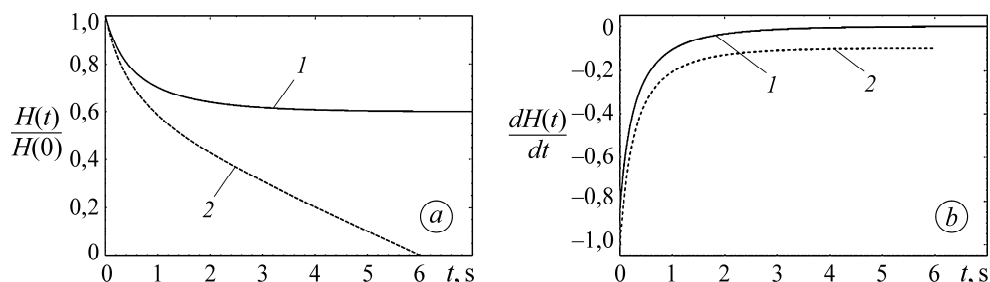


Рис. 2. Залежність відносної висоти пресування  $H(t)/H(0)$  (a)

та швидкості руху плунжера преса  $dH(t)/dt$  (b) від часу при  $N/\mu_1 = 1$ :

1 – без екструзії матеріалу; 2 – з екструзією.

Fig. 2. Dependence of relative height  $H(t)/H(0)$  (a) and the plunger speed of the press  $dH(t)/dt$  (b) on time at  $N/\mu_1 = 1$ : 1 – no material extrusion; 2 – with extrusion.

За екструзії синтезованого продукту поведінка відносної висоти (рис. 2a, крива 2) і швидкості руху плунжера преса (рис. 2b, крива 2) дещо інші. За екструзії в рівнянні (9) з'являється додатковий доданок  $-\frac{kN^n}{S_0\rho}$ . У розрахунках тиск  $N$ ,

площу  $S_0$  і параметр  $k$  вибирали так, щоб відношення  $\frac{kN^n}{S_0}$  дорівнювало 0,1.

Параметри підбирали так, щоб у початковий момент часу перший доданок у виразі (9) перевищував другий. Швидкість руху плунжера прес-форми в цьому випадку вища, так як матеріал не піддається стиску, а видавлюється через калібр.

До того ж вона не прагне до 0, а до постійної величини  $\frac{kN^n}{S_0}$ . При цьому, при-

родно, що відносна висота з часом змінюється швидше, ніж без екструзії, і не прагне до постійного значення, а зменшується за лінійним законом, поки не досягне нуля. Це означає, що весь матеріал видавлено з прес-форми через калібр упродовж  $t \approx 6$  s [10].

Якщо другий доданок у виразі (10) спочатку перевершує перший, то це означає, що видавлювання настільки швидке, що матеріал не встигає ущільнитися в об'ємі прес-форми (через калібр видавлюється нестисливий матеріал).

Для експериментального підтвердження цих результатів використали порошок суміш системи Ti–Al–C, отриману за допомогою високовольтного електричного розряду у рідині [11], що дає можливість ініціювати у ній процеси СВС з утворенням МАХ-фази [5, 8, 12, 13]. Порошки спікали у вакуумі, використовуючи універсальний експериментальний комплекс “ГЕФЕСТ-10” [14], температура ізотермічної витримки 1100°C [15]. Щоб визначити густину та зміну висоти зразків, кожний наступний зразок консолидували з кроком у 10 s.

**Результати та їх обговорення.** ПС, як правило, складається з двох стадій. Перша охоплює пропускання електричного струму крізь слабо спресований порошок, при цьому на багатьох міжчастинкових контактах виникає іскріння, що супроводжується руйнуванням поверхневих оксидних плівок. Таким чином, у початковому стані між частинками виникають відносно слабкі контактні зв'язки за механічного тиску до 10 МПа, що обумовлює просторовий розряд усередині порошкової засипки під час пропускання струму.

Іскровий розряд створює необхідні передумови для спікання частинок між собою. Далі починається друга стадія – утворення металевих контактів між частинками та ущільнення порошкового тіла. Вона протікає за збільшеної сили струму та вищого тиску, ніж перша. Тому важливо вивчити особливості процесів, які супроводжують ущільнення порошкової засипки.

Якщо припустити, що продукт синтезу деформується в однорідно-напруженому стані ( $\partial\sigma_{zz} / \partial z \approx 0$ ) [4, 16, 17], то напруга на верхній межі зразка за абсолютним значенням має дорівнювати зусиллю пресування:

$$\sigma_{zz}(z = h(t)) = -P(t), \quad (13)$$

де  $h$  – висота зразка, м;  $P(t) = \frac{dP}{dt} \cdot t$  – прикладений тиск, Па;  $\frac{dP}{dt}$  – швидкість його зміни, Па·с<sup>-1</sup>.

Швидкість течіння матеріалу на межі з плунжером ( $z = h(t)$ ) дорівнює швидкості руху плунжера  $V = V_{pl}$ . Отже,  $\sigma_{zz} = -N$ . Використовуючи формули (1), (3) і (4) та приймаючи значення показника  $m = 2$ , остаточно отримаємо рівняння

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{3t}{4\mu_1} \cdot \frac{dP}{dt} \cdot \frac{1-\rho}{\rho}. \quad (14)$$

Інтегруючи його, знаходимо:

$$\frac{3}{4\mu_1} \cdot \frac{dP}{dt} \cdot \int_0^t t dt = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\rho}{1-\rho} d\rho. \quad (15)$$

Із виразу (15) одержимо рівняння, яке визначає проміжок часу, необхідний для досягнення заданої відносної густини матеріалу  $\rho$ :

$$t = \left( \frac{8\mu_1}{3(dP/dt)} \right)^{1/2} \cdot \left( \ln \frac{1-\rho_0}{1-\rho} + \rho_0 - \rho \right)^{1/2}.$$

Інтегруючи вираз (3) і використовуючи при цьому рівняння (13), дістанемо рівняння руху пуансона прес-форми:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{hP}{\frac{4}{3}\mu + \xi} = -\frac{h}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (16)$$

Тоді

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{h}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (17)$$

Інтегруючи останнє рівняння, визначимо висоту спресованого зразка залежно від відносної густини матеріалу:

$$h(t) = h_0 \frac{\rho_0}{\rho(t)}. \quad (18)$$

Швидкість плунжера

$$V_{pl}(t) = \frac{P(t)h_0}{\mu_1} \cdot \frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho(t)}. \quad (19)$$

Відносна густина  $\rho$  залежить від відношення швидкості зміни тиску до в'язкості матеріалу. Її залежність від часу описує вираз (15), якщо  $dP/dt = 0,5 \text{ МПа}\cdot\text{с}^{-1}$  і  $\rho(0) = 0,65$  (рис. 3а). Як бачимо, розрахункові результати добре корелюють з експериментальними, але у проміжку від  $t = 40$  до  $80 \text{ с}$  збільшується розбіжність, яка нівелюється з наближенням  $\rho$  до значення  $0,98$ .

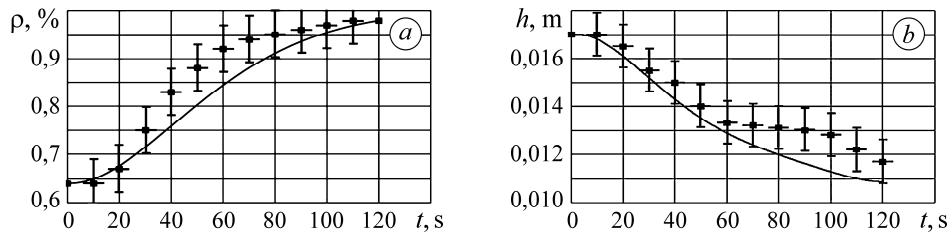


Рис. 3. Порівняння експериментальних (точки) та теоретичних (лінія) часових залежностей відносної густини  $\rho$  (а) та висоти зразка  $h$  (б).

Fig. 3. Experimental (points) and calculated (line) time dependences of relative density  $\rho$  (a) and height of the sample  $h$  (b).

Швидкість руху плунжера (рис. 4) з ущільненням зростає, але його прискорення при цьому поступово знижується. Висота зразка під час ущільнення поступово зменшується та прагне до значення  $0,5h_0$  (рис. 3б).

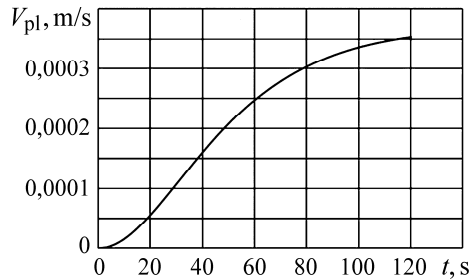


Рис. 4. Часова залежність швидкості руху плунжера преса.

Fig. 4. Time dependence of the plunger speed of the press.

Виявили, що розрахункові результати добре корелюють із експериментальними, але у діапазоні від  $t = 60$  до  $100 \text{ с}$  зростає розбіжність, що пов'язано з методикою дослідження, зокрема, з процесами усадження під час охолодження зразків.

### ВИСНОВКИ

Ініціацією СВС в системі Al-Ti-C під час ПС зразків можна отримати щільний матеріал, який містить МАХ-фази. Розвинуто просту реологічну теорію для опису суміщених процесів СВС та ПС, з допомогою якої оцінено процеси доопресування та екструзії за одновісного стиску. Виявлено, що залежність відносної густини від часу масштабує чинник відношення тиску до в'язкості незмінної основи матеріалу. Отримано аналітичні часові залежності швидкості руху плунжера і висоти зразка, а також визначено проміжок часу, необхідний для досягнен-

ня заданого значення відносної густини матеріалу системи Al–Ti–C, за якими можна прогнозувати і аналізувати пресування порошкових сумішей під час ПС.

1. Овчаренко В. Е., Лапшин О. В. Эволюция зеренной структуры при экструзии интерметаллического соединения  $Ni_3Al$  в процессе высокотемпературного синтеза под давлением. I. Математическая модель // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – 3. – С. 76–83.
2. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. – К.: Наук. думка, 1972. – 150 с.
3. Горохов В. М., Ковальченко М. С. Современные представления о механизме поведения порошковых материалов при горячем прессовании // Реологические модели и процессы деформирования пористых и порошковых композиционных материалов. – К.: Наук. думка, 1985. – С. 126–135.
4. Бучацкий Л. М., Столин А. М., Худяев С. И. Кинетика изменения распределения плотности при горячем прессовании вязкого пористого тела // Порошковая металлургия. – 1986. – 9. – С. 37–42.
5. Ханпель Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976. – 630 с.
6. Chun-Cheng Zhu. Synthesis of  $Ti_3AlC_2$  by SHS and thermodynamic calculation based on first principles // Rare Metals. – 2015. – 34, № 2. – P. 107–110.
7. Шелудяк Ю. Е. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. – М.: НПО “Информ ТЭИ”, 1992. – 184 с.
8. Стельмах Л. С., Столин А. М. Тепловые режимы уплотнения при горении порошкового материала // Докл. РАН. – 2000. – 373, № 2. – С. 206–209.
9. Стельмах Л. С., Жиляева Н. Н., Столин А. М. Реодинамика и теплообмен горячего компактирования порошковых материалов // Инж. физ. журн. – 1992. – 63, № 5. – С. 612–622.
10. Шведов Л. П. Реодинамическая модель СВС-процессов в системе Ti–Al–C // Тези доп. Всеукр. наук. конф. “Сучасні технології обробки матеріалів” (Миколаїв, 1–2 листопада 2018 р.). – Миколаїв: КП “Миколаївська обласна друкарня”, 2018. – С. 32.
11. Mechanochemical synthesis and structure of metal-carbon composites based on the MAX phases / A. D. Rud, A. M. Lakhnik, I. M. Kirian, O. N. Sizonenko, A. D. Zaychenko, N. S. Pristash, and N. D. Rud // Materials Today: Proc. – 2018. – 5, № 12. – P. 26084–26088.
12. Chelpanov D. I., Yushchishina A. N., and Kuskova N. I. Self-propagating high-temperature synthesis in a Ti–Al–C powder system using different carbon precursors // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2019. – 55, № 3. – P. 349–356.
13. Yushchishina A. N., Chelpanov D. I., and Kuskova N. I. Thermodynamic description of chemical reactions in a titanium–aluminum–hexamethylenetetramine system under conditions of self-propagating, high temperature synthesis // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2020. – 56, № 4. – P. 469–473.
14. Патент 107729 Україна, МПК (2006.01) B22F 3/14, B22F 3/12, B22F 3/105. Пристрій для одержання консолідованих порошкових матеріалів / О. М. Сизоненко, А. І. Івлієв, Є. Г. Грігор'єв. – Опубл. 10.02.15; Бюл. № 3.
15. Zhang M. X. and Chang Y. A. Phase diagrams of Ti–Al–C, Ti–Y–O, Nb–Y–O, and Nb–Al–O at 1100°C // J. of Phase Equilibria. – 1994. – 15, № 5. – P. 470–472.
16. Свидуневич Н. А., Окатова Г. П., Куис Д. В. Материаловедение и технология конструкционных материалов: лабораторный практикум с использованием металлографического комплекса. – Минск: БГТУ, 2007. – 140 с.
17. Valeeva A. K. and Valeev I. S. On the microhardness and microstructure of copper Cu99,99% at radial-shear rolling // Lett. Mater. – 2013. – 3, № 1. – P. 38–40.

Одержано 13.06.2022