

Использование процесса СВС-экструзии для получения композитной нанокерамики

А. М. Столин, П. М. Бажин, Р. В. Хайрулина

Показано, что получение наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонент в сочетании со сдвиговым пластическим деформированием в условиях СВС-экструзии. Выявлено различие в действии объемного сжатия продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) и сдвигового пластического деформирования при СВС-экструзии на структуру и свойства полученного материала. Установлено, что выбранный керамический материал обладает способностью к формованию и получению длинномерных изделий методом СВС-экструзии.

Ключевые слова: СВС-экструзия, композитная нанокерамика, пластическое деформирование.

Obtaining of nano-sized structural elements of a composite ceramic material is shown to be regulated by the combustion process of an exothermic mixture of initial components and shift plastic deformation under the terms of SHS extrusion. Difference has been established between the effect of volume compression of combustion products at SHS and that of shift plastic deformation at SHS extrusion on the obtained material structure and properties. The chosen ceramic material exhibits formability. The material can be used for making long-sized items by the method of SHS extrusion.

Keywords: SHS-extrusion, composite nanoceramics, plastic deformation.

Введение

На сегодняшний день в технологии СВС существует несколько способов получения композитной наноструктурной керамики. Общая особенность этих способов состоит либо в использовании исходных ультрадисперсных порошков, либо в последующей химической или механической обработке до получения субмикронной структуры. Так, например, в [1] были найдены оптимальные условия синтеза неметаллических СВС-нитридов, из которых методом химического диспергирования были получены порошки с субмикронной структурой. В [2] описывается получение субмикронных порошков диборида титана и нанометрических порошков алюминид никеля за счет использования специальных условий: разбавление шихты низкоплавким разбавителем и длительная механическая обработка. В [3] для получения нанокристаллической структуры используются исходные ультрадисперсные тугоплавкие порошки.

Перспективным представляется получение наноразмерных элементов структуры композитной керамики за счет сочетания процесса горения экзотермической смеси исходных компонент со сдвиговым пластическим деформированием. Это сочетание реализуется в условиях метода СВС-экструзии, что вносит ряд совершенно новых особенностей в процесс структурообразования синтезируемых материалов. Ранее наиболее распространенными объектами СВС-экструзии были синтетические твердые инструментальные материалы, содержащие износостойкую составляющую (карбиды, бориды) и связующий металл или сплав [4].

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения [4]. Однако, до сих пор общие закономерности процесса формирования СВС-материалов мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения изделий сложной формы.

Описание процесса СВС-экструзии на основе специфических технологических процессов дано в [5,6]. Однако более важным представляется подход, основанный на изучении общих особенностей процесса формования, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию.

В [7] был предложен метод свободного СВС-сжатия, сущность которого заключается в сдвиговом деформировании материала под действием постоянного давления $\sim 10 - 100$ МПа. К преимуществам метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния, способствующей залечиванию макротрещин и пор в деформированном материале. Обычно, при СВС-компактировании используют специальные пресс-формы, которые должны выдерживать давления ~ 1000 МПа и тепловые нагрузки порядка ~ 3000 К. Метод СВС-сжатия предусматривает возможность уплотнения и формования материала без применения специальных пресс-форм.

Цель работы — получение длинномерных изделий методом СВС-экструзии с наноразмерной структурой из композитной керамики, содержащей износостойкую составляющую и диоксид титана без металлической связки.

Экспериментальные результаты

В качестве объекта исследования выбран состав шихтовой смеси $TiO_2 + C + B + Al + Zr$. В работе [8] показано, что 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 $Al_2O_3 - ZrO_2$.

Просушенную шихту (характеристики порошковых реагентов представлены в табл. 1) прессовали на гидравлическом прессе в заготовки диаметром 25 мм, массой 20 г и относительной плотностью 0,6. После чего заготовку помещали на стальную подложку под плунжер пресса (рис. 1). В верхней части таблетки инициировалась волна горения в

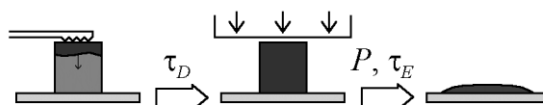


Рис. 1. Схема свободного СВС-сжатия.

режиме СВС при помощи вольфрамовой спирали. После сгорания шихтовой заготовки осуществлялось сжатие материала под действием постоянного давления 15 МПа. Во время 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 (интервале переработки) от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства [4]. 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.

Один из важнейших технологических параметров, определяющий способность материала к формованию, — время задержки от начала инициирования химической реакции до приложения давления к синтезированному материалу (τ_D). Оптимальное значение τ_D определялось экспериментально в диапазоне 0 – 15 с. Материал находился под давлением в течение $\tau_E = 30$ с.

В качестве критерия формовости СВС-материалов была выбрана степень деформации материала:

$$\psi = \left| \frac{S_k - S_n}{S_n} \right|,$$

где S_k — площадь сечения деформированного СВС-материала, S_n — площадь сечения исходной шихтовой заготовки.

Таблица 1

Характеристики исходных порошков

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, масс. %	Размер частиц основной фракции менее, мкм
С (сажа)	ПМ-15ТС	ОСТ-38-1531-73	99,1	1
В (бор аморфный)	Б-99А	6-02-585-75	99,5	10
Al (алюминий)	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99,5	5
Zr (цирконий)	М-41	ТУ 48-4-376-76	99,4	45
TiO_2 (диоксид титана)	P-02	ТУ 24.1-05762329-001-2003	98,0	10

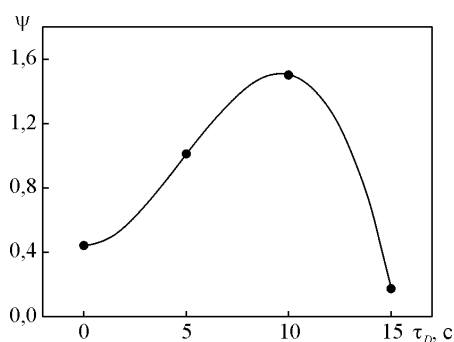


Рис. 2. Зависимость степени деформации ψ от времени задержки τ_D .

Из рис. 2 видно, что степень деформации СВС-материала носит немонотонный характер. При малых временах $\tau_D = 0 - 5$ с не завершается процесс структурообразования синтезированного материала, не успевают пройти процессы консолидации и уплотнения материала во всем объеме, что затрудняет процесс формования материала под действием приложенного давления. С увеличением времени задержки до 5 – 10 с степень деформации синтезированного материала возрастает. В этом временном интервале материал обладает наилучшими характеристиками формования. Увеличение времени задержки ($\tau_D > 10$ с) приводит к увеличению теплопотерь, материал остывает, в результате чего образуются малопластичные слои, которые препятствуют процессу сдвигового деформирования материала. При этом синтезированный материал теряет способность к формованию и степень деформации падает.

В интервале времени задержки 0 – 10 с выбранный керамический материал обладает способностью к формованию. Это является достаточным основанием для использования метода СВС-экструзии при получении длинномерных изделий из этого материала.

СВС-экструзия композитной нанокерамики

Основные стадии процесса СВС-экструзии:

- зажигание и горение шихтовой заготовки, где происходит синтез материала из исходных компонентов и первичные процессы структурообразования;
- дегазация и остывание сгоревшей заготовки, где заканчивается отвод выделяющихся при горении примесных газов, проходят процессы дореагирования и формирования структуры целевого продукта;
- уплотнение синтезированного материала под действием плунжера пресса, где происходит дефор-

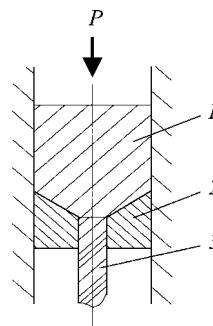


Рис. 3. Принципиальная схема СВС-экструзии: 1 – синтезированный материал, 2 – матрица, 3 – экструдированный материал.

мирование продукта, продолжают процессы структурообразования, связанные с изменением размеров зерен твердой фазы;

— выдавливание заготовки через матрицу, где происходит доуплотнение в конусной части матрицы и экструдирование;

— остывание готового изделия, при котором исчезает пластичность и прекращается выдавливание.

Спрессованную шихтовую заготовку диаметром 30 мм, высотой 27 мм и относительной плотностью 0,6 помещали в экструзионную пресс-форму, инициировали вольфрамовой спиралью волну горения в режиме СВС. После прохождения волны горения и определенного времени задержки 0 – 10 с проводили выдавливание синтезируемого материала под давлением 50 МПа (рис. 3) через формующую матрицу с диаметром выходного сечения 3 мм. В результате экструдированный материал представлял собой стержень длиной до 420 мм и диаметром 3 мм без осевых искривлений и трещин.

Образование керамического композита в ходе СВС происходит поэтапно [8]. На первом этапе происходит восстановление оксида титана алюминием и цирконием с образованием Ti и жидкой фазы Al_2O_3 и ZrO_2 . На втором этапе титан взаимодействует с сажей и аморфным бором с образованием тугоплавких зерен TiC и TiB_2 . При остывании диоксид циркония претерпевает мартенситное тетрагонально-моноклинное превращение, которое происходит в интервале температур 1443 – 1693 К и сопровождается увеличением объема на 3 – 7%.

Для изучения влияния сдвигового пластического деформирования на микроструктуру и размеры структурных составляющих синтезируемого керамического композита, полученного СВС-экструзией, было проведено сравнение с аналогичным материалом, полученным методами:

- СВС на воздухе без приложения внешних усилий;

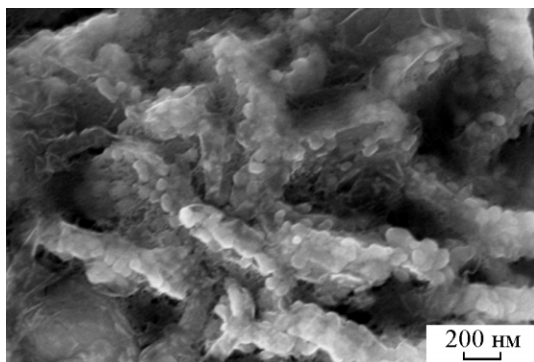
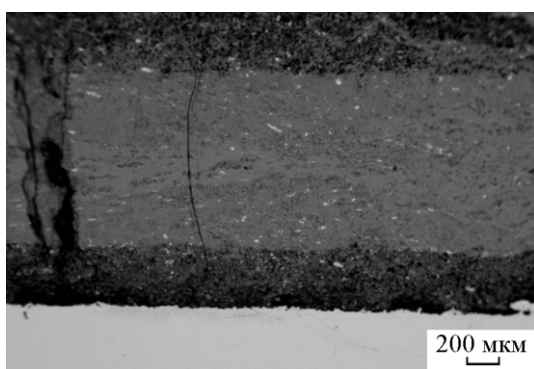
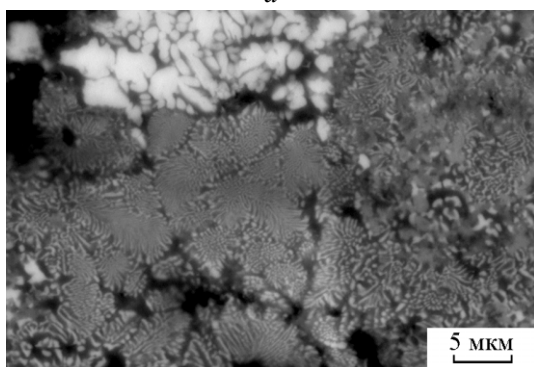


Рис. 4. Микроструктура керамики после СВС на воздухе.



а

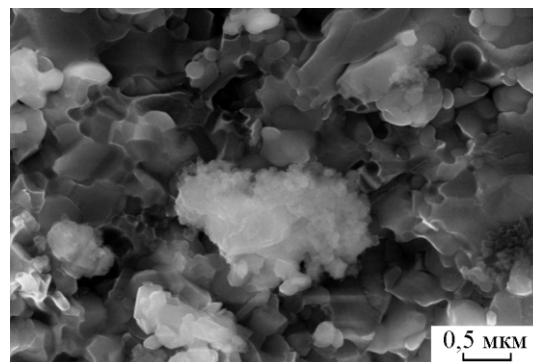


б

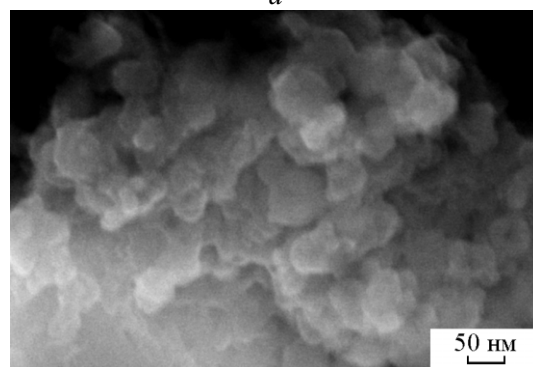
Рис. 5. Микроструктура керамики после свободного СВС-сжатия.

- свободное СВС-сжатие;
- свободное СВС-сжатие с последующей закалкой в воде при $T = 15^\circ\text{C}$;
- СВС-прессование, реализующего объемное сжатие материала.

После СВС на воздухе синтезируемый материал хрупок и обладает высокой пористостью 50 – 60%. Структура по сечению образца неоднородна: присутствуют вытянутые жгутики эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ шириной ~200 нм, длиной 700 нм, светлые хлопьевидные зерна ZrO_2 , размером от 140 нм, шаровидные непрореагировавшие частицы Al 3 – 8 мкм). Также



а



б

Рис. 6. Микроструктура керамики после свободного СВС-сжатия с последующей закалкой.

хорошо видна тонкая оксидная пленка, покрывающая всю поверхность зерен (рис. 4).

После свободного СВС-сжатия структура достаточно неоднородна по поперечному сечению. В местах соприкосновения с подложкой и плунжером пресса структура пористая, к центру уплотняется, количество дефектов уменьшается (рис.5). Видны макротрещины и отсутствует оксидная пленка. Наблюдается небольшое количество эвтектики (толщина жгутиков $\text{ZrO}_2 > 100$ нм, длина ~2 мкм).

При свободном СВС-сжатии с последующей закалкой микроструктура отличается от предыдущих отсутствием эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ и незаконченностью фазовых превращений (рис. 6). Присутствуют зерна хлопьевидного типа ZrO_2 размером 300 нм, непрореагировавшие кристаллы Al кубического типа (~2 мкм). Размер отдельных зерен составляет 10 – 20 нм.

В ходе СВС-экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры, по сравнению с предыдущими методами обработки. Высокие скорости охлаждения экструдирован-

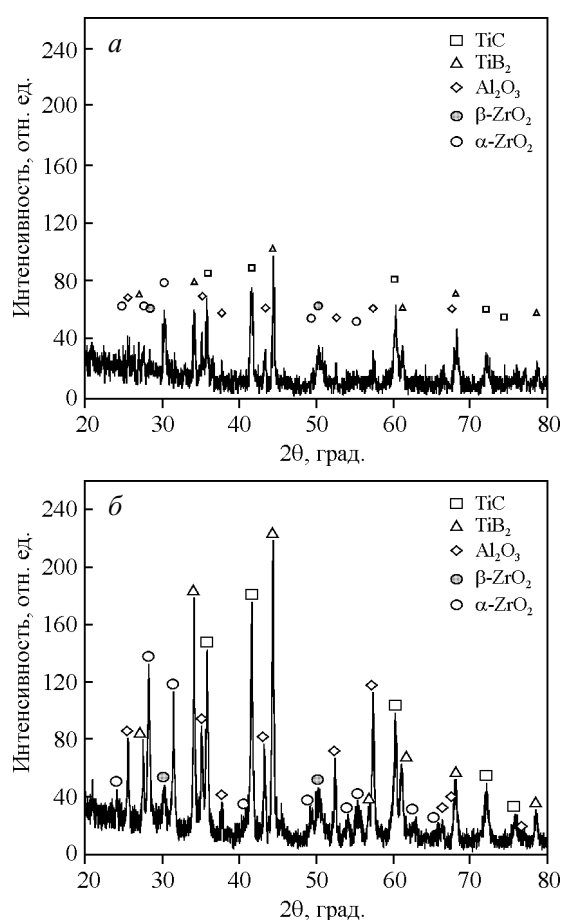


Рис. 7. Рентгенограммы керамического композита, полученного методом: *а* – СВС-экструзии, *б* – СВС-прессования.

ного материала способствуют еще большему уменьшению размера частиц.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 7) керамический композит, полученный СВС-экструзией и СВС-прессованием содержит фазы TiC , TiB_2 , ZrO_2 (две модификации – моноклинная и тетрагональная) и Al_2O_3 . Из рисунков видно, что величина интенсивности пиков основных фаз материала (TiC , TiB_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) при СВС-экструзии ниже, чем при СВС-прессовании [8], что указывает на диспергирование зерен экструдированного материала при СВС-экструзии за счет воздействия сдвигового пластического деформирования.

Этот же вывод можно сделать из сопоставительного анализа микроструктур керамического композита, полученного СВС-прессованием и СВС-экструзией (рис. 8). Светлая фаза — оксид циркония ZrO_2 , темная фаза — Al_2O_3 . Они образуют эвтектику, состоящую из вытянутых жгутиков ZrO_2 и керамической матрицы Al_2O_3 . Эвтектика $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

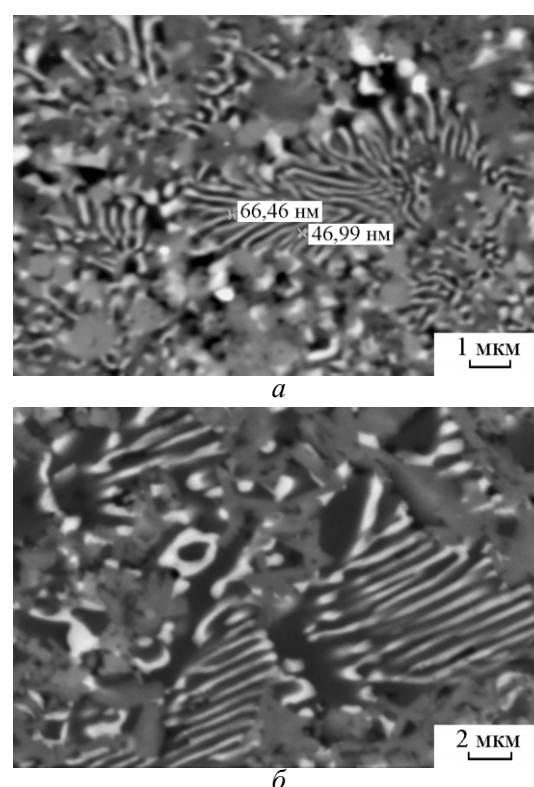


Рис. 8. Микроструктура керамического композита, полученного методом: *а* – СВС-экструзии, *б* – СВС-прессования.

окружена зернами TiC и TiB_2 , также встречаются отдельные хлопьевидные зерна ZrO_2 . При СВС-экструзии (рис. 8*а*) сформировалась микроструктура, в которой вытянутые жгутики эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ имеют толщину до 100 нм и длину 2–3 мкм. При СВС-прессовании (рис. 8*б*) формируется более крупнодисперсная микроструктура эвтектики, в которой толщина жгутиков $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ более 200 нм и длина 4–10 мкм. Более тугоплавкие зерна TiC и TiB_2 окружают эвтектику и имеют равные размеры зерен 1–3 мкм для обоих случаев СВС-компактирования.

Методом гидростатического взвешивания было определено, что пористость полученного керамического композита методом СВС-экструзии составляет не более 5%.

Микротвердость наноструктурной керамики по Викерсу при нагрузке 100 Н в разных точках по длине (5 замеров) и сечению (4 замера) образца, составляет 1800–2100 кг/мм² для образцов, полученных методом СВС-экструзии. Значения микротвердости находятся на уровне специальных марок твердых сплавов и режущей керамики (табл. 2). Разброс по значениям микротвердости не превышает 5%, что указывает на

Таблица 2

Микротвердость материалов по Виккерсу при нагрузке 100 Н	
Материал	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм ²
Быстрорежущая сталь (P18, P9, P6M5)	750 – 800
Торговые марки металлокера- мических твердых сплавов (BK8, BK6, T15K6)	1200 – 1900
Специальные марки твердых сплавов (ТТ20К9, ТТ7К12)	1600 – 2300 (до 3200)
Режущая керамика (TiB ₂ – Al ₂ O ₃ , TiC – Al ₂ O ₃)	1500 – 2200 (до 2800)
Керамический композит TiC – TiB ₂ – Al ₂ O ₃ – ZrO ₂ (СВС-прессование)	600 – 1100
Керамический композит TiC – TiB ₂ – Al ₂ O ₃ – ZrO ₂ (СВС-экструзия)	1800 – 2100

равномерное распределение структурных составляющих по объему экструдированного материала.

Заключение

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.

Полученные композитные материалы обладают равномерным распределением фаз по объему образца, низкой пористостью (не более 5%) и высокой микротвердостью (до 2100 кг/мм²). Выявлено различие в действии объемного сжатия продуктов горения при СВС-прессовании и сдвигового пластического деформирования при СВС-экструзии на структуру и свойства полученного материала.

Столин Александр Моисеевич — Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель НОЦ ИСМАН, заведующий лабораторией. Специалист в области физики горения и взрыва, реологии, реодинамики. E-mail: amstolin@ism.ac.ru.

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

Хайрулина Рада Валерьевна — Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, бакалавр техники и технологии, лаборант. E-mail: rada_kh@list.ru.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы. ГК № НК-46 П(1)/П397.

Литература

1. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И., Миросердова О.М., Семенова В.Н. СВС ультра- и нанодисперсных порошков карбида титана и карбида вольфрама. Порошковая металлургия. 2008, № 9/10, с. 3 – 12.
2. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Под ред. В.Т. Теллепы, А.В. Хачояна. Черноголовка: ИСМАН, 1998, 512 с.
3. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Ульянова Т.М., Дедов Н.В., Матюха В.А. О влиянии нанокристаллических порошков тугоплавких соединений на процесс горения, структурообразование, фазовый состав и свойства СВС-сплава на основе TiC-TiAl. Известия вузов. Цветная металлургия, 2006, № 5, с. 23 – 31.
4. Столин А.М., Мержанов А.Г., Радугин А.В. Технологический основы СВС-экструзии. ИФЖ, 1992, т. 63, № 5, с. 525 – 537.
5. Подлесов В.В., Столин А.М., Мержанов А.Г. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования. ИФЖ, 1992, т. 63, № 5, с. 636 – 647.
6. Столин А.М., Мержанов А.Г., Стельмах Л.С., Гордолопов Ю.А. Высокотемпературная реология СВС-композитных материалов. Механика композитных материалов, 1996, т. 32, № 2, с. 265 – 269.
7. Галышев С.Н., Бажин П.М., Столин А.М., Сычев А.Е. Синтез металлокерамики на основе Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия. Перспективные материалы, № 2, с. 81 – 86.
8. Vallauri D., Shcherbakov V.A., Phitev A.V., Deorsola F.A.. Study of structure formation in TiC-TiB₂-Me_xO_y ceramics fabricated by SHS and densification. Acta Materialia, 2008, v. 56, no. 6, p. 1380 – 1389.