

Д. ф.-м. н. **А. М. Столин**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **П. М. Бажин**<sup>1</sup>, **А. С. Константинов**<sup>1</sup>,  
**П. А. Столин**<sup>1</sup>, **А. Д. Прокопец**<sup>1,2</sup>, к. т. н. **И. Д. Ковалев**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. академика А. Г. Мерджанова РАН», г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

УДК 666.3:546.271]:666.762.091

## МЕТОД СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ПЛИТ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Методом свободного СВС-сжатия при использовании прессового оборудования усилием до 120 кН получены крупногабаритные плиты размерами 120×80×8 и 80×40×8 мм из материала на основе моноборида титана. Исследованы особенности строения полученных материалов, их физико-механические характеристики, проведен отжиг образцов в окислительной среде в течение 10 ч при 1100 °С.

**Ключевые слова:** СВС-сжатие, моноборид титана, керамический материал, высокотемпературное деформирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных проблем в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является прямое получение в одну технологическую стадию и в одной установке изделий заданных формы, размеров, состава, структуры и в конечном счете с заданными эксплуатационными свойствами из порошков тугоплавких неорганических соединений. В 1975 г. были начаты исследования, связанные с разработкой метода, сочетающего СВС с прессованием продуктов горения [1, 2]. Этот метод получил широкое распространение как у нас в стране, так и за рубежом. Естественные преимущества СВС, вытекающие из природы этого процесса, становятся наиболее очевидны при получении крупногабаритных изделий размерами более 100 мм [1]. Изготавливать такие изделия методом свободного спекания затруднительно, а методом горячего прессования в электрически нагреваемых графитовых пресс-формах дорого и трудоемко.

Поскольку порошки тугоплавких соединений — материалы хрупкие и труднодеформируемые [4], то поначалу казалось, что реализовать метод СВС-прессования крупногабаритных

изделий можно лишь на мощных прессах с использованием специальной пресс-оснастки. Ранее для получения крупногабаритных изделий (>100 мм) методом СВС-прессования использовали специализированный гидравлический пресс усилием 2000 т, который был изготовлен на Новокраматорском машиностроительном заводе в одном экземпляре. Обычно при СВС-прессовании используют специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и тепловые нагрузки (~2000 К). Геометрические размеры пресс-формы должны соответствовать габаритным размерам прессуемой заготовки. Сложность использования такого специализированного и вспомогательного оборудования явилась препятствием для широкого распространения метода СВС-прессования в технологической практике получения крупногабаритных изделий.

Начиная с 1984 г. в специально созданной в ИСМАН лаборатории пластического деформирования материалов проводили фундаментальные и прикладные исследования, направленные на разработку новых методов получения изделий, сочетающих процессы горения с использованием тепла этой реакции и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения. В настоящее время эти методы эффективно используют для получения изделий из новых многофункциональных материалов: композиционных керамических с наноразмерными элементами структуры, на основе МАХ-



А. М. Столин  
E-mail: amstolin@ism.ac.ru

фазы состава титан – алюминий – углерод, на основе интерметаллидов, боридов и диборидов титана [5]. Разработаны СВС-электроды для электроискрового легирования и электродуговой наплавки, инертные аноды для электролиза алюминия, крупногабаритные плиты и пластины и т. д. Результаты этих исследований имеют общепризнанный отечественный приоритет.

Идея сочетания процессов горения и сдвигового высокотемпературного деформирования реализуется в методе свободного СВС-сжатия. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (10–50 МПа) без использования специальных пресс-форм [6]. Это является важным преимуществом метода свободного СВС-сжатия при получении крупногабаритных плит. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных компактных плит размерами более 100 мм из порошков тугоплавких неорганических соединений на основе диборида титана. С этой целью использовали гидравлический пресс усилием 120 кН, что в 166 раз меньше усилия прессы усилием 20 МН, используемого ранее для СВС-прессования крупногабаритных изделий. Проведены материаловедческие исследования полученных пластин, изучены их физико-механические свойства, а также показано, что полученный материал обладает термостабильностью до 1100 °С.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ

В качестве объекта исследования были выбраны материалы на основе боридов титана, которые широко используются в авиационной, автомобильной, металлургической промышленности, медицине и в других областях [7, 8]. Исходные порошки из 89 мас. % титана (98 мас. %, 280 мкм) и 11 мас. % аморфного черного бора (99,5 мас. %, 10 мкм) брали в соотношении для образования соединения TiB – 40 мас. % Ti и перемешивали в шаровых мельницах. Полученную шихту сушили, помещали в пресс-форму и формовали для получения заготовки относительной плотностью 0,43–0,45. После инициирования горения в режиме СВС и заданного времени выдержки осуществляли сжатие материала плунжером прессы усилием 120 кН. При этом подвижные плиты перемещались по направляющим в поперечном направлении, что позволило реализовать условия высокотемпературного сдвигового пластического деформирования продуктов горения при свободном СВС-сжатии. После сжатия и заданного времени выдержки под давлением образец помещали в печь на 2 ч с последующим охлаждением в ней при 300–900 °С для снятия термоупругих напряжений. Для выпол-

нения материаловедческих исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для успешной реализации метода свободного СВС-сжатия есть все предпосылки: температура горения выбранного состава 1950–2000 °С, скорость распространения фронта волны реакции 11–11,5 мм/с. При этих условиях синтезируемый материал размягчается, и ему при приложении внешнего давления (необязательно сверхвысокого) можно придать необходимые форму и размеры. Синтез выбранных систем проходил по прямой реакции взаимодействия титана с бором, в результате чего образовывался монокристалл титана. Свободный титан (40 мас. %) выступал в качестве матрицы и способствовал улучшению пластических свойств синтезированного материала при его высокотемпературном деформировании.

В результате отработки технологических режимов метода свободного СВС-сжатия были получены компактные пластины размерами 120×80×8 и 80×40×8 мм (рис. 1). В пластинах наблюдалась повышенная пористость в зонах соприкосновения синтезированного материала с плунжером прессы (рис. 2, а) и основанием пресс-формы (400–500 мкм) за счет более быстрого охлаждения материала и потери его пластических свойств. Эта дефектная часть впоследствии удалялась механическими способами, что также характерно для СВС-прессования [2]. Микроструктура материала (рис. 2, б) представлена в виде характерных висковок монокристалла титана длиной от 1–2 до 20–30 мкм и толщиной до 2 мкм. Основную долю в объеме материала занимают вискоеры TiB размерами 1–3 мкм, которые по мере приближения к центру пластины укрупняются за счет менее выраженного теплоотвода. По данным рентгенофазового анализа (РФА), за счет высокой химической активности титана и проведения экспериментов на воздухе образовывался твердый раствор азота в титане TiN<sub>0,3</sub>; возможно также присутствие малых сле-

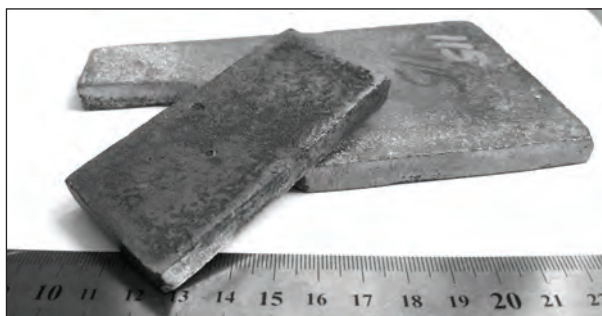


Рис. 1. Пластины, полученные методом свободного СВС-сжатия

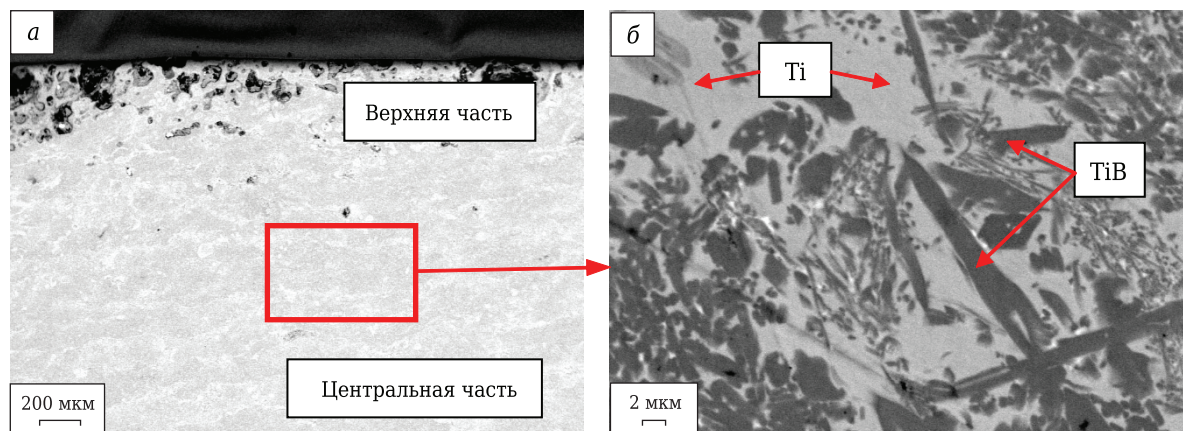


Рис. 2. Макро- (а) и микроструктура (б) керамических плит

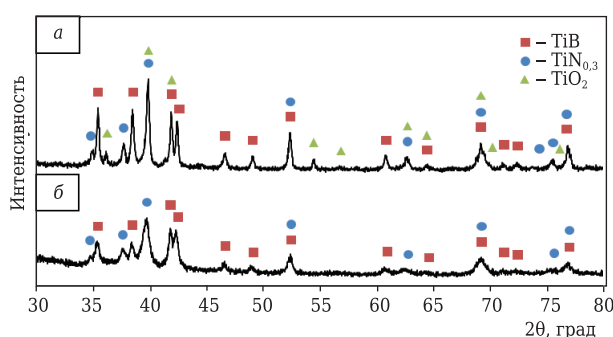


Рис. 3. Рентгенограмма образцов, полученных методом свободного СВС-сжатия: а — до отжига; б — после отжига при 1100 °С

дов твердого раствора кислорода в титане  $Ti_3O$  (рис. 3, б). Этот твердый раствор служит матрицей в композиционном материале и способствует увеличению его пластичности при высокотемпературном деформировании. Моноборид титана имеет характерную орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами, Å:  $a = 6,12$ ,  $b = 3,06$ ,  $c = 4,56$ . По результатам РФА выявлена текстурированность синтезированного материала за счет сдвигового деформирования при сжатии. Следует отметить, что в отличие от материалов на основе TiB – 30 мас. % Ti, полученных методом СВС-экструзии [11], вискеры TiB ориентируются вдоль направления сдвигового деформирования и их размер несколько меньше. Методом гидростатического взвешивания установлено, что полученные образцы имели плотность 4,6–4,7 г/см<sup>3</sup> (теоретическая плотность образцов исследуемого состава 4,9 г/см<sup>3</sup>), при этом их пористость составила 4–6 %.

#### Библиографический список

1. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мерзжанов ; под науч. ред. В. Н. Анциферова. — М. : Машиностроение, 2007. — 567 с.

Как показали эксперименты по высокотемпературному отжигу при 1100 °С в окислительной атмосфере в течение 10 ч, микроструктура и размеры вискеро TiB не изменились, не изменились также микротвердость образца, которая составила 1000–1200 кг/мм<sup>2</sup>, и параметры кристаллической решетки. На поверхности образцов после окисления обнаружен дополнительно рутит ( $TiO_2$ ). Таким образом, данные подтверждают термостабильность полученного материала до 1100 °С. При этом толщина окисленного слоя составляет 150–200 мкм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для получения крупногабаритных изделий не требуется использование высоких усилий прессового оборудования (до 20 МН), характерных для порошковой металлургии. Методом свободного СВС-сжатия при использовании прессового оборудования усилием до 120 кН получены крупногабаритные плиты размерами 120×80×8 и 80×40×8 мм из материала на основе моноборида титана. Плотность плит 4,6–4,7 г/см<sup>3</sup>, пористость 4–6 %.

Изучена микроструктура материала, которая представлена в виде характерных вискеро моноборида титана длиной от 1–3 до 20–30 мкм и толщиной менее 2 мкм. По мере приближения к центру пластины вискеры несколько укрупняются за счет менее выраженного теплоотвода. Установлено, что полученные материалы обладают термостабильностью до 1100 °С в окислительной атмосфере.

\*\*\*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10254).

2. Кванин, В. Л. Получение крупногабаритных твердосплавных изделий — одно из технологических направлений, использующих процесс СВС / В. Л. Кванин, Н. Т. Балихина // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2006. — № 5. — С. 50–61.



3. **Воронин, Г. М.** Тугоплавкие сплавы в изделиях авиационной и космической техники. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков : науч.-техн. сб. / Г. М. Воронин, С. Т. Кушкин, И. О. Панасюк [и др.]. — М. : ВИАМ, 1994. — С. 264–273.

4. **Андреевский, Р. А.** Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты / Р. А. Андреевский // Успехи физических наук. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 296–310.

5. **Столин, А. М.** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 603–615.

6. **Stolin, A. M.** Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti – Al – C system / A. M. Stolin, D. Vrel,

S. N Galyshev [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — Vol. 18, № 3. — P. 194–199.

7. **Chandran, K. S. R.** TiB<sub>w</sub>-reinforced Ti composites: processing, properties, application prospects and research needs / K. S. R. Chandran, K. B. Panda, S. S. Sahay // J. Miner. Met. Mater. Soc. — 2004. — Vol. 56. — P. 42–48.

8. **Liu, B.** Preparation and mechanical properties of particulate-reinforced powder metallurgy titanium matrix composites / B. Liu, Y. Liu, X. Y. He [et al.] // Met. Mater. Trans. A. — 2007. — Vol. 38. — P. 2825–2831. ■

Получено 30.01.19

© А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов, П. А. Столин, А. Д. Прокopcец, И. Д. Ковалев, 2019 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**HT-CMC/10<sup>th</sup>**  
22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция  
10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites  
[ht-cmc10.org](http://ht-cmc10.org)

**10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ  
МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (HTCMC)**

**ТЕМАТИКА:**

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTCMC
- Перспективные технологии производства HTCMC: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
  - сверхвысокотемпературная керамика (УНТС)
  - нанонаполненные тернарные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод – углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность HTCMC
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTCMC
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)

