А. А. Васин<sup>1</sup>, к. т. н. В. П. Тарасовский<sup>1, 2</sup> (<sup>[]</sup>), к. т. н. А. Ю. Омаров<sup>1</sup>, В. В. Рыбальченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФБГОУ ВПО «МГИУ», Москва, Россия <sup>2</sup> ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

# удк 666.762.091 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КЕРМЕТОВ ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ AI-Mg (20 мас. %)-СПЛАВА

В процессе химического диспергирования Al-Mg (20 мас. %)-сплава получаются порошки, содержащие частички металлов. Для получения кермета был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Реакционное спекание в режиме фильтрационного горения порошковых заготовок реализуется путем их нагрева на воздухе до 550-600 °C с последующим инициированием экзотермической реакции горения металла.

**Ключевые слова:** кермет, гидроксид алюминия, порошок, фильтрационное горение, микроструктура, химическое диспергирование.

## введение

азработка керметов с различными фазовыми составами и типами структур позволяет получать новые композиционные материалы с комплексом свойств, делающим перспективным их применение в различных областях техники. Интерес к кермету состава MgO-Al вызван тем, что в нем может быть достигнуто сочетание высоких прочности и огнеупорности, свойственных оксиду магния, с пластичностью и теплопроводностью, характерными для алюминия. Такой кермет, имея относительно невысокую плотность, может обладать достаточно высокими трещиностойкостью, ударной вязкостью и стойкостью к усталостному разрушению. Следует отметить, что потенциальным положительным свойством кермета может являться его высокая термостойкость благодаря присутствию весьма теплопроводной металлической составляющей. Кроме того, он может быть также перспективен для использования в качестве некоторых элементов конструкций высокотемпературной техники, эксплуатируемых в воздушной среде в условиях воздействия термических напряжений.

Керметы в настоящее время получают различными методами. В основном эти методы достаточно сложны и требуют специального дорогостоящего оборудования. Судя по отдельным публикациям [1], перспективным и весьма

> ⊠ В. П. Тарасовский E-mail: tarasvp@mail.ru

экономичным способом получения керметов состава MgO-Al может быть реакционное спекание заготовок из химически диспергированного алюминиевого Al-Mg (20 мас. %)-сплава. Однако в связи с отсутствием сведений, требующихся для практической реализации данного способа, актуальными являются исследование и разработка технологического процесса получения кермета состава MgO-Al реакционным спеканием.

В данной статье представлены результаты исследования процесса реакционного спекания порошков, полученных химическим диспергированием Al-Mg (20 мас. %)-сплава, и разработка на этой основе эффективной технологии получения кермета состава MgO-Al, характеризующегося сочетанием повышенных прочности и термостойкости с малой плотностью.

## МЕТОДИКА СИНТЕЗА ПОРОШКА ИЗ AI-Mg (20 мас. %)-СПЛАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРМЕТА

Химическое диспергирование Al-Mg-сплава проводили путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра [2] в емкости из термостойкого и химически стойкого стекла при непрерывном теплоотводе и перемешивании. Полученный из маточного раствора осадок фильтровали и многократно отмывали дистиллированной водой путем фильтрации под вакуумом. Объем воды, затрачиваемый на каждый цикл отмывки, составлял 1 л.

Изменение показателя pH среды (осадка в виде суспензии) после каждого цикла отмывки определяли с использованием pH-метра HI 98108 (фирма «Hanna instruments»). Показатели рН среды после *n*-кратной отмывки осадка путем декантации приведены ниже:

n 0°1 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18°2 <u>рН 12,812,6125 12,0118 11,511,311,311,210,097 96 96 92 92 91 91 91 91</u> \*1 Значение рН при n = 0 относится к исходному осадку до его отмывки.

<sup>\*2</sup> Значение pH = 9,1 соответствует максимальной степени отмывки осадка.

Отличительной особенностью процесса химического диспергирования Al-Mg (20 мас. %)-сплава является значительный суммарный выход крупных частиц порошка, принадлежащих фракциям от <50 до 315/200 мкм, полученных с помощью мокрого ситового анализа. Распределение массовой доли частиц осадка продукта химического диспергирования сплава представлено на рис. 1. Для исследования была выбрана фракция 315/200 мкм (рис. 2). Это крупнозернистые частицы, среди которых чисто визуально можно выделить частицы серого оттенка и белого цвета. Рентгеновский фазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 по стандартной методике [3]. Съемку дифрактограмм вели на Си Кα-отфильтрованном излучении (фильтр — никелевый) при напряжении на труб-



Рис. 1. Распределение массовой доли частиц осадка — продукта химического диспергирования Al-Mg (20 мас. %)-сплава, по фракциям в результате мокрого ситового анализа



Рис. 2. Вид частиц порошка фракции 315/200 мкм после осаждения и сушки при 70 °С. Частицы: 1 — пластинчатые; 2 — остроугольные; 3 — изометричные; 4 — сфероидизированные

ке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

Фазовый состав порошка фракции 315/200 мкм представлен гиббситом  $Al(OH)_3$  (18,3±2 мас. %) с моноклинной кристаллической решеткой; байеритом  $Al(OH)_3$  (2,9±1 мас. %) с гексагональной кристаллической решеткой;  $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5}H_2O$  (59,0±4 мас. %); интерметаллидом  $Al_3Mg_2$  (19,8±4 мас. %) с кубической кристаллической решеткой.

Для получения компактных образцов кермета был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), реализуемый в так называемых фильтрационных системах [4].

С позиций классических представлений о CBC-процессах для осуществления фильтрационного горения (ФГ) необходимо произвести зажигание поверхности пористой заготовки, поровое пространство которой состоит из системы открытых сообщающихся и газонаполненных пор. После этого феноменологически наблюдается направленное распространение плоского фронта горения в результате протекания экзотермической реакции в системе газ – твердое.

Для проведения ФГ [3] используют пористые заготовки, полученные из металлических порошков, металлических сплавов, кремния, бора. В качестве газовой среды применяют воздух, кислород, азот, водород, СО, СО<sub>2</sub>. Тогда продуктами реакции газ – твердое являются оксиды, нитриды, гидриды и карбиды.

### РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ AI-Mg (20 мас. %)-СПЛАВА, НА ВОЗДУХЕ В РЕЖИМЕ ФГ

Образцы для спекания получали прессованием порошков фракции 315/200 мкм под давлением 100-700 МПа. Открытая пористость образцов составляла от 49 до 53 % (определяли по ГОСТ 2409). Для проведения процесса реакционного спекания в режиме ФГ порошковые заготовки устанавливали на подставку из пенокорунда и полученную садку образцов устанавливали в муфельную печь.

В результате нагрева по заданному режиму (рис. 3) при определенной температуре за счет поглощения тепла нагретой печи происходило зажигание поверхности образца: при 500 °С для образца 1, отпрессованного под давлением 100 МПа, точка *а*, и при 600 °С для образца 2, отпрессованного под давлением 700 МПа, точка *b*.

Более низкая температура зажигания образца 1 по сравнению с температурой зажигания образца 2 связана с более значительной долей открытого порового пространства в образце 1 и активной поверхности, участвующей в экзотермической реакции газ – твердое (рис. 4, кадр 2). По этой же причине  $T_{\pi}^{i}(\max) > T_{\pi}^{2}(\max)$ .



Рис. 3. Режим реакционного спекания на воздухе порошковых заготовок (образцов) в режиме  $\Phi\Gamma$ : 1 — изменение температуры в печном пространстве ( $T_{\rm II}$ ), измеренное термопарой; 2, 3 — изменение яркостной температуры ( $T_{\rm sl}$ ) спекаемой заготовки, измеренное пирометром; точка a — температура начала «зажигания» образца, отпрессованного из порошка фракции 315/200 мкм под давлением 100 МПа; точка b — температура начала «зажигания» образца отпрессованного из порошка фракции 315/200 мкм под давлением 700 МПа; точки c и d — температура «погасания» образцов ( $T_{\rm sl} = T_{\rm II}$ ); точка k — завершение изотермической выдержки

Далее идет распространение фронта горения с поверхности образца внутрь его объема и наблюдается достижение максимальной яркостной температуры  $T_{\pi}^{1}(\max)$  для образца 1 1200 °C (рис. 4, кадр 3) и  $T_{\pi \text{ (max)}}^2$  для образца 2 900 °C. Измерение яркостной температуры проводили пирометром марки CEM DT-9862.

Максимальные значения яркостной температуры превышают температуру плавления алюминия для образца 1 в 1,8 раза, для образца 2 в 1,4 раза. Однако выброса наружу расплава из объема образцов не наблюдалось. Можно предположить, что это связано с высокой прочностью поверхностных оксидных пленок на поверхности частиц Al-Mg-сплава, превышаюшей напряжения, возникающие при появлении перегретого металлического расплава. В процессе ФГ перегретый металлический расплав заполняет поровое пространство спекаемой порошковой заготовки. Вследствие этого ее проницаемость для газообразного компонента реакции непрерывно снижается. В результате наблюдается постепенное понижение яркостной температуры образцов вплоть до полного их погасания (см. рис. 3, точки c и d,  $T_{\pi} = T_{\pi}$ ,  $\Delta P =$ = 0, для образца 1 — рис. 4, кадры 4-6).

В процессе последующей изотермической выдержки (см. рис. 3, отрезок *dk*) происходит усадка образцов вследствие спекания высокодисперсных продуктов реакций. Значение усадки изменяется от 21 до 25 %. Относительную линейную усадку оценивали по изменению высоты призматических образцов размерами 8×8×50 мм после ФГ. Полученные в результате ФГ образцы кермета имели открытую пористость 59–64 %, кажущуюся плотность 1,21–1,25 г/см<sup>3</sup> (определяли по ГОСТ 2409), предел прочности при сжатии 120–160 МПа (определяли по ГОСТ 23775). Микроструктура образцов показана на рис. 5.



**Рис. 4.** Кинограмма процесса фильтрационного горения образца, спрессованного из порошка фракции 315/200 мкм под давлением 100 МПа: 1 — отпрессованный образец на подставке из пенокорунда; 2 — зажигание образца, точка *а* на рис. 3; 3 — горение образца,  $T_{a}^{f}$  (max) на рис. 3; 4, 5 — процесс погасания образца; 6 — окончание фильтрационного горения образца, точка *с* на рис. 3



Рис. 5. Микроструктура поверхности излома кермета, спеченного из порошка фракции 315/200 мкм: 1 — диффузионносвязанные частицы (зерна); 2 — щелевидные поры; 3 — полости, образованные за счет вырыва зерен; 4 — гладкая поверхность разрушения зерна вследствие квазихрупкого излома; 5 — зона контакта зерен, в котором реализуется «жидкофазное сращивание» при удельном давлении прессования 100 (*a*) и 700 МПа (*б*)

Дальнейшие исследования процесса получения кермета методом ФГ показали, что конечный фазовый состав спеченного кермета (соотношение фаз металл – оксид металла) определяется главным образом величиной исходной пористости порошковой заготовки и выбранным режимом реакционного спекания. Варьируя эти факторы, можно добиваться сохранения в составе кермета значительной доли металла либо полного его окисления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что реакционное спекание в режиме фильтрационного горения порошковых заготовок реализуется путем их нагрева на воздухе до 550-600 °C с последующим инициированием экзотермической реакции горения металла (стадии «зажигания»), которая поддерживается определенное время за счет всасывания воздуха в поровое пространство спекаемой заготовки вследствие перепада парциального давления кислорода воздуха, содержащегося в порах и омывающего заготовку.

#### Библиографический список

1. **Zeerleder**, **A**. Über Sintern von Aluminiumlegierungen / A. Zeerleder // Z. Metallkunde. — 1950. — Bd 41, № 8. — S. 228–233.

2. **Омаров, А. Ю.** Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования / А. Ю. Омаров, Ф. З. Бадаев, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 32-35.

3. **Лукин, Е. С.** Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. — М. : Стройиздат, 1986. — 272 с. Яркостная температура спекаемых заготовок 900–1200 °С. При этих условиях прочность поверхностных оксидных пленок на поверхности частиц Al-Mg-сплава превышает напряжения, возникающие при появлении перегретого металлического расплава, поэтому его выброса из объема спекаемой заготовки не происходит.

В процессе реакционного спекания в режиме фильтрационного горения окисление металлической фазы происходит за счет диффузии атомарного кислорода к металлическому расплаву через поверхностные оксидные пленки.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения научноисследовательской работы «Технология, структура и свойства новых алюмооксидных керамик из химически диспергированных сплавов алюминия с цирконием, ванадием и молибденом» по государственному заданию № 11.425.2014/К на оборудовании Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении».

4. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид [и др.]. — М.: БИНОМ, 1999. — 176 с. ■

> Получено 30.09.14 © А. А. Васин, В. П. Тарасовский, А. Ю. Омаров, В. В. Рыбальченко, 2015 г.