

УДК 544.45, 53.091, 53.092

**ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ
МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ****А. П. Чижиков***, А. М. Столин, П. М. Бажин, член-корреспондент РАН М. И. Алымов

Поступило 07.09.2018 г.

Показана возможность получения керамических полых стержней из материала на основе оксида алюминия Al_2O_3 методом СВС-экструзии. Предложен механизм образования таких стержней за счёт эффекта разбухания струи. Показано, что в области высоких температур материал может обладать вязкоупругими свойствами. Исследования проведены на системе $2B_2O_3-6Al-2Cr_2O_3$, которая в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и восстановительно-окислительных реакций образует керамический материал на основе оксидов алюминия и хрома с упрочняющими частицами борида хрома.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, деформация, вязкоупругие свойства, экструзия, оксид алюминия, полый стержень, эффект разбухания струи.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846709-711>

Керамические материалы на основе оксида алюминия получили широкое распространение в промышленности благодаря сочетанию высокой твёрдости, термостойкости и химической инертности [1–3]. Такие материалы являются перспективными при получении чехлов для термопар при температурных измерениях в агрессивных средах, тиглей для процессов спекания и испарения металлов, плавки оксидной керамики, выращивания монокристаллов, а также при изготовлении струеформирующих сопел для гидроабразивной резки материалов.

Принципиально новый подход в организации технологического процесса получения изделий из керамических материалов на основе оксида алюминия открывается при применении метода СВС-экструзии, который сочетает процесс горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующее высокотемпературное деформирование [3, 4]. Перспективность этого метода обусловлена возможностью проводить в едином технологическом цикле синтез необходимого материала из порошков исходных компонентов и формовать изделие заданного размера и формы в одном технологическом цикле. При этом совершенно исключаются энергозатраты на внешний нагрев материалов до высоких температур. После высокотемпературного синтеза материал размягчается, формируется пористая масса,

в которой во время экструзии происходит формирование конечной структуры. Под действием приложенного внешнего давления полученная пористая масса уплотняется и выдавливается через формирующую матрицу.

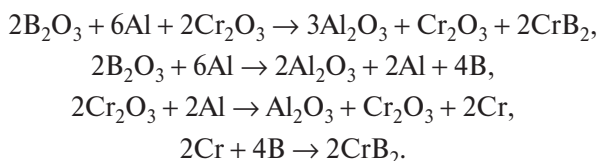
Объектом исследования являлась порошковая система $2B_2O_3-6Al-2Cr_2O_3$. В данной системе в результате термитного восстановления оксида бора и частичного восстановления оксида хрома алюминием образуется керамическая композиция на основе оксидов указанных металлов. Данные реакции являются очень экзотермичными и вносят основной вклад в тепловой эффект системы. Выделяющийся в ходе восстановления бор образует борид хрома CrB_2 . Поскольку оксиды алюминия и хрома обладают неограниченной растворимостью друг в друге, в полученном материале образуется твёрдый раствор $(AlCr)_2O_3$, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Такая композиция позволяет, во-первых, повысить прочностные характеристики оксида алюминия, который сам по себе является хрупким материалом, за счёт введения боридов хрома. Во-вторых, оксид хрома является огнеупорным материалом, что также положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках получаемого изделия. И в-третьих, использование недорогих порошков оксидов и алюминия в качестве исходных компонентов снижает стоимость материала.

В результате восстановительно-окислительных реакций, приведённых ниже, образовывался керамический материал на основе оксидов алюминия и хрома с упрочняющими частицами боридов хрома:

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова

Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

**E-mail: chiz_an_pz@mail.ru*



Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), полученным на образцах, вырезанных по всей длине стержней, материал состоит из трёх фаз, а именно оксида алюминия, твёрдого раствора оксидов алюминия и хрома и моноборида хрома.

В настоящей работе представлены результаты исследования возможности получения керамических полых стержней методом СВС-экструзии при использовании эффекта разбухания струи.

Явление разбухания струи известно и достаточно хорошо изучено в теории и практике экструзии растворов или расплавов полимеров. Суть эффекта заключается в увеличении диаметра струи материала в 3–4 раза по отношению к диаметру выходного отверстия фильеры [5–7]. После выхода материала из фильеры образующийся стержень имеет внешний диаметр больший, чем диаметр отверстия фильеры. При приложении внешнего давления материал попадает в конусную часть фильеры, проходит через её отверстие и при этом уплотняется. Упругая составляющая энергии накапливается в системе и затем, после выхода материала из матрицы, высвобождается, что приводит к образованию трещин, разрывов и прочих дефектов. В этих условиях явление разбухания струи является вредным эффектом [8]. Такое поведение полимерных материалов связано с особенностью их строения, а именно с наличием в структуре длинных полимерных молекул. Благодаря этому строению полимерная жидкость (расплав,

раствор) обладает вязкоупругими свойствами [9, 10]. В результате при выходе материала из отверстия в струе возникают напряжения, которые растягивают материал в поперечном направлении.

Структура керамических СВС-материалов отличается от структуры полимеров. Однако и в условиях СВС-экструзии при выдавливании материала из матрицы в воздух диаметр образующегося компактного стержня, как правило, больше диаметра отверстия матрицы. Можно предположить, что продукты горения исследуемой порошковой системы к моменту выхода из матрицы экструзионной пресс-формы обладают вязкоупругими свойствами, что приводит к проявлению эффекта разбухания, как и в случае полимерных материалов. Связано это с тем, что температура горения системы составляет 2010 °С. Эта температура значительно выше температуры плавления исходных компонентов, а именно алюминия (660 °С) и оксида бора (450 °С), но в то же время ниже температуры плавления оксида хрома (2435 °С) и образующихся в ходе реакции оксида алюминия (2072 °С) и борида хрома (2100 °С). Таким образом, в зоне реакции и прилегающей зоне прогрева одновременно идут процессы плавления исходных компонентов и кристаллизации продуктов синтеза. За зоной горения образуется расплав с распределёнными по нему закристаллизовавшимися частицами продуктов синтеза, т.е. формируется вязкоупругая жидкость, аналогичная по структуре расплаву полимеров. Затем при экструзии материала из фильеры происходит разбухание струи, сопровождающееся интенсивным выделением газообразного оксида бора, температура кипения которого составляет 1860 °С. Для преодоления этого вредного эффекта (рис. 2) в практике СВС-экструзии обычно используется направляющий калибр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр отверстия матрицы. В этих условиях происходит обжатие выдавливаемого стержня, что обеспечивает сохранение формы стержня, и поверхность получаемого стержня становится гладкой.

Новый эффект наблюдается в случае использования калибра, диаметр которого больше диаметра выходного сечения матрицы (рис. 3а) [11]. Экспериментально показано, что после выхода из отверстия формирующей фильеры под действием накопившихся упругих напряжений материал прижимается к стенкам калибра. Поскольку количества материала не хватает, чтобы заполнить полностью калибр, образуется полый стержень.

В ходе экструзии были сформированы стержни диаметром 6 мм и длиной более 100 мм с внутренним диаметром 3 мм (рис. 3б).

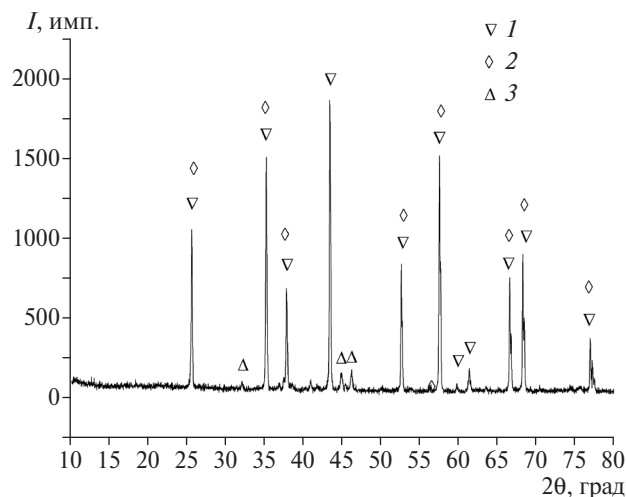


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа материала полученных стержней; 1 — Al_2O_3 , 2 — $(\text{Al}_{0,948}\text{Cr}_{0,052})_2\text{O}_3$, 3 — CrB .



Рис. 2. Пример негативного влияния эффекта разбухания струи при СВС-экструзии.

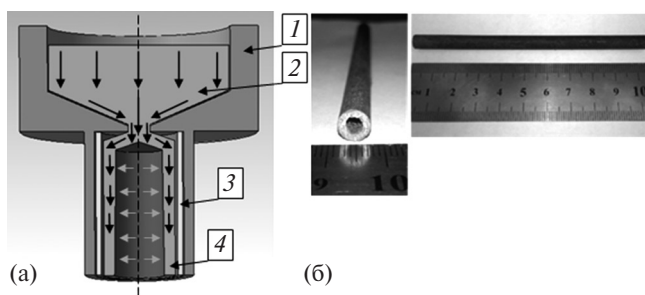


Рис. 3. Схема процесса образования полого стержня в ходе СВС-экструзии: (а) — 1 — пресс-форма, 2 — горячий синтезированный материал, 3 — кварцевый калибр, 4 — формирующийся полый стержень; (б) — пример внешнего вида полученных стержней.

Таким образом, показано, что явление разбухания струи внутренне присуще продуктам горения в условиях СВС-экструзии, и это явление может быть полезным в технологической практике для изготовления изделий различного назначения из керамических материалов на основе оксидов алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L., Pu S.X., Liu Y.H., Zhao L.B., Ma J., Li J.G. High-Purity Disperse Alpha- Al_2O_3 Nanoparticles Syn-

thesized by High-Energy Ball Milling // *Adv. Powder Technol.* 2018. V. 29. P. 2194–2203.

2. Wang Z.G., Ouyang J.H., Ma Y.H., et al. Insights into Microstructural Formation of Pulse Plasma Semisolid to Liquid Processing of Al_2O_3 – ZrO_2 Eutectic Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 3773–3779.

3. Yu W.J., Zheng Y.T., Yu Y.D., Lin F.Y., Su X.Y., Yang P. The Reaction Mechanism Analysis and Mechanical Properties of Large-Size Al_2O_3 / ZrO_2 Eutectic Ceramics Prepared by a Novel Combustion Synthesis // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 12987–12995.

4. Konstantinov A.S., Bazhin P.M., Stolin A.M., Kostitsyna E.V., Ignatov A.S. Ti–B-Based Composite Materials: Properties, Basic Fabrication Methods, and Fields of Application (Review) // *Compos. Pt A. Appl. Sci. Manuf.* 2018. V. 108. P. 79–88.

5. Mitsoulis E., Hatzikiriakos S.G. Annular Extrudate Swell of a Fluoropolymer Melt // *Int. Polym. Proc.* 2018. V. 27. P. 535–546.

6. Wang J.N., Wang T., Xu J., Yu J.C., Zhang Y.M., Wang H.P. Study on Spinnability of Polyacrylonitrile Solution Based on Dynamics Simulation of Dry-Jet Wet Spinning // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. P. 8.

7. Xia X.L., Wang J.N., Wang H.P., Zhang Y.M. Numerical Investigation of Spinneret Geometric Effect on Spinning Dynamics of Dry-Jet Wet-Spinning of Cellulose / BMIM Cl Solution // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. P. 11.

8. Ouyang Q., Chen Y.S., Zhang N., Mo G.M., Li D.H., Yan Q. Effect of Jet Swell and Jet Stretch on the Structure of Wet-Spun Polyacrylonitrile Fiber // *J. Macromol. Sci. Pt B.* 2011. V. 50. P. 2417–2427.

9. Xie S.J., Schweizer K.S. Consequences of Delayed Chain Retraction on the Rheology and Stretch Dynamics of Entangled Polymer Liquids under Continuous Nonlinear Shear Deformation // *Macromolecules.* 2018. V. 51. P. 4185–4200.

10. Lu Y.Y., An L.J., Wang J. Classical Phenomenological Models of Polymer Viscoelasticity // *Acta Polym. Sin.* 2016. V. 6. P. 688–697.

11. Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М. Способ изготовления керамических полых стержней. Пат. РФ № 2663514 // Бюл. 2018. № 22.

PRODUCTION OF HOLLOW CERAMIC RODS BY SHS EXTRUSION

A. P. Chizhikov, A. M. Stolin, P. M. Bazhin, Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov

Received September 7, 2018

The possibility of producing hollow ceramic rods from an Al_2O_3 -based material by SHS extrusion was first shown. A mechanism of formation of such rods by die swell was proposed. It was demonstrated that, at high temperatures, the material can have viscoelastic properties. The studies were performed in the system $2\text{B}_2\text{O}_3$ – 6Al – $2\text{Cr}_2\text{O}_3$, in which a ceramic material based on aluminum and chromium oxides with strengthening chromium boride particles forms by self-propagating high temperature synthesis and redox reactions.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, deformation, viscoelastic properties, extrusion, aluminum oxide, a hollow rod, die swell effect.