

УДК 621.762

**СВС-ЭКСТРУЗИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ СТЕРЖНЕЙ  
НА ОСНОВЕ TiB/Ti*****А.С. Константинов<sup>1</sup>, А.В. Болоцкая<sup>2</sup>, П.М. Бажин<sup>1</sup>, А.М. Столин<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Представлены результаты изучения технологических параметров процесса СВС-экструзии для получения длинномерных стержней из материала на основе TiB/Ti. Фазовый состав полученных стержней определялся с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, микроструктуру определяли на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus. У полученных стержней была измерена микротвердость и жаростойкость при 900 °С в течение 10 часов. Показано, что за счет высоких напряжений при СВС-экструзии, направленных вдоль течения материала, и трения о стенки пресс-формы зерна боридов титана преимущественно имеют продольную ориентацию.*

**Ключевые слова:** СВС-экструзия, керамический материал, длинномерные стержни, титановый сплав, композит.

В настоящее время повсеместно наблюдается устойчивая тенденция к увеличению доли титановых материалов, обладающих уникальными свойствами. Такие сплавы и композиционные материалы используются в качестве твердых жаростойких покрытий для изделий различного назначения, благодаря чему нашли широкое применение в авиационной технике, ракетостроении, автомобильной промышленности, в медицине в качестве биологических имплантатов [1–3].

Традиционными методами получения материалов на основе Ti-B являются технологии литья или порошковой металлургии [4], однако данные методы имеют ряд недостатков, связанных с остаточной пористостью, практически нулевой пластичностью, а также высокой стоимостью изготовления композиционного материала.

Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является альтернативной по отношению к классической порошковой металлургии [5]. Этот метод наиболее перспективен для получения данного рода материалов. Являясь наиболее энергоемким, он также характеризуется высокой чистотой конечных продуктов синтеза и высокими скоростями производства. Разработанная на базе СВС технология СВС-экструзии, сочетающая в себе горение и процессы высокотемпературного сдвигового деформирования, обеспечивает возможность получения компактных длинномерных изделий с остаточной пористостью не более 5 % в одном технологическом процессе за десятки секунд [6].

---

*Александр Сергеевич Константинов, аспирант.*

*Анастасия Вадимовна Болоцкая, студент.*

*Павел Михайлович Бажин (к.т.н.).*

*Александр Моисеевич Столин (д.ф.-м.н.), профессор.*

Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям влияния технологических и конструкционных параметров процесса СВС-экструзии на качество получаемых длинномерных стержней из материала на основе TiB-Ti, а также изучению их микроструктуры и свойств.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования был выбран композиционный материал на основе Ti-B. Стехиометрическая смесь исходных порошков титана (ПТС) и бора (аморфный черный Б-99А) бралась в расчете на образование моноборида титана с присутствием свободного титана, придающего материалу пластичность при высокотемпературном деформировании. Исходя из наилучшей способности к деформированию тугоплавких материалов на основе Ti-B была установлена необходимость вводить титан в избытке в пределах 30 %. Таким образом, в данной работе был использован следующий состав, масс. доли, %: Ti – 87; B – 13.

Длинномерные стержни получали методом СВС-экструзии, сущность которого заключается в проведении химической реакции в режиме СВС и последующем экструдировании синтезированного материала через формующую матрицу [6]. Для проведения экспериментов были смешаны исходные компоненты в шаровых мельницах, спрессованы цилиндрические заготовки массой 35 г, диаметром 25 мм, высотой 34 мм и относительной плотностью 0,43. В экспериментах использовалась формующая матрица с диаметром выходного сечения 3 мм, углами конусной части 120 и 180 °С, длиной формующего пояса 30 и 11 мм.

Для выполнения исследований полученных стержней было привлечено оборудование распределенного центра коллективного пользования ИСМАН: автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus (Германия), порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA, аттестованные методы и методики. Экструдированные стержни разрезались вдоль и поперек, после чего стандартным образом подготавливались шлифы.

### **Результаты и обсуждение**

В ходе проведенной серии экспериментов по СВС-экструзии была выявлена зависимость длины экструдированных стержней от времени задержки  $t_3$  (время задержки от инициации реакции СВС до приложения внешнего давления) (рис. 1). На начальном этапе в качестве формующей матрицы использовалась конусообразная матрица с углом 120°, длиной формующего пояса 30 мм. Из данного графика видно, что при времени задержки 4 с достигается максимальная длина образца  $l = 253$  мм. При малых временах задержки  $t_3 < 3$  с и, как следствие, более раннем приложении давления материал выдавливается в виде отдельных частей, не успевая скомпактироваться. При более позднем приложении давления  $t_3 > 4,5$  с материал теряет способность к высокотемпературному деформированию и застывает в области формующего пояса, тем самым прекращается экструзия. В дальнейшей серии экспериментов было решено снизить длину формующего пояса матрицы до 11 мм с целью снижения теплопотерь при экструзии и увеличения временного интервала, при котором материал обладает способностью к высокотемпературному деформированию. В результате было достигнуто незначительное повышение длины экструдированного стержня – до  $l = 275$  мм ( $\approx 8$  %). В следующей серии экспериментов применялась матрица с углом 180° и с меньшей длиной формующего пояса – 11 мм. При меньшей длине формующего пояса теплопотери снижаются при СВС-экструзии, временной интервал,

при котором материал обладает способностью к высокотемпературному деформированию, увеличивается и длина стержня повышается до  $l = 354$  мм ( $\approx 30\%$ ).

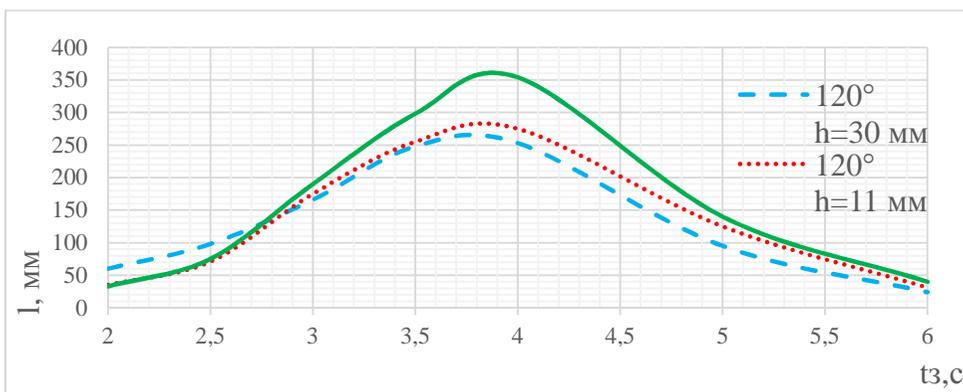


Рис. 1. Зависимость длины экструдированного стержня от времени задержки перед приложением внешнего давления

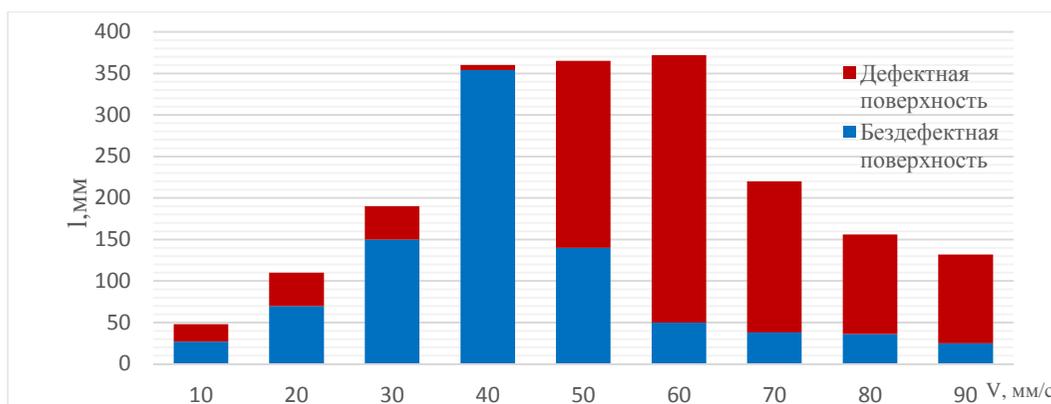


Рис. 2. Зависимость длины экструдированного стержня от скорости плунжера пресса

В работе была изучена зависимость длины экструдированных стержней от скорости плунжера пресса, которая варьировалась в диапазоне  $V = 10\text{--}90$  мм/с. При этом была использована матрица с углом  $180^\circ$  при наилучшем времени задержки 4 с (рис. 2). Оптимальным интервалом является диапазон изменения скорости плунжера пресса  $30 < V \leq 40$  мм/с, который соответствует устойчивому режиму выдавливания образцов с гладкой бездефектной поверхностью. В областях малых скоростей  $V < 30$  мм/с и больших скоростей  $V > 40$  мм/с наблюдается неустойчивый режим выдавливания с чешуйчатой поверхностью и множеством трещин. При скоростях ниже 30 мм/с матрица быстрее купируется материалом из-за больших теплотерь, образуется дефектная поверхность и возможен распад стержня на несколько частей. В области больших скоростей ( $V > 40$  мм/с) материал не успевает сформоваться и плохо компактируется, а из-за более резко охлаждения на поверхности образуются чешуйки.

Установлено, что СВС-экструзия осуществляется при относительно небольших давлениях. Влияние давления, оказываемого на материал TiB-30%Ti плунжером пресса, незначительно после достижения  $P = 30$  МПа (рис. 3).

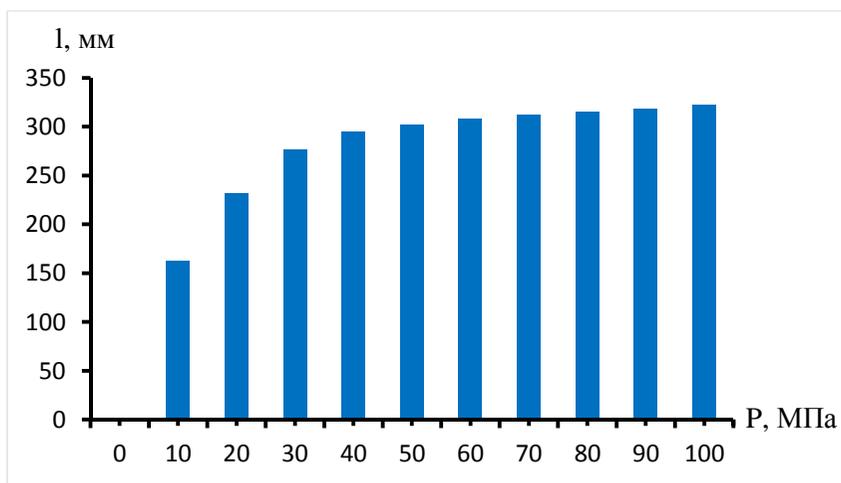
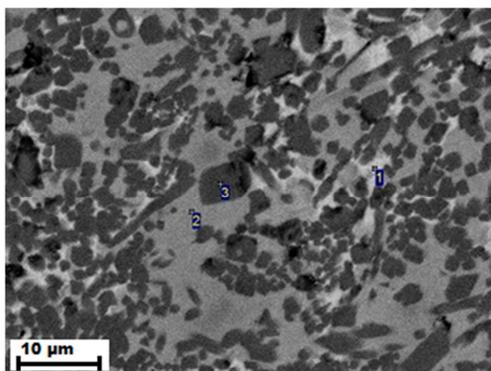


Рис. 3. Зависимость длины экструдированного стержня от давления плунжера пресса

На рис. 4 представлен характерный вид микроструктуры экструдированных стержней. Структура материала состоит из частиц борида титана (темно-серые области), расположенных в матрице титана (светло-серая область). Однако, учитывая результаты РФА и энергодисперсионного анализа и тот факт, что СВС-экструзия не проходит в вакууме, можно говорить, что частично кислород при синтезе и последующей экструзии растворяется в титане с образованием твердого раствора  $Ti_6O$  (см. рис. 4). На основе энергодисперсионного анализа установлено наличие небольшого количества примесей, которые являлись примесями в исходных порошках титана. Распределение зерен борида титана – равномерное по всему объему экструдированного стержня.



| Spectrum | B     | O    | Ti    | Cr   | Fe   |
|----------|-------|------|-------|------|------|
| 1        | 18.37 | 1.90 | 72.11 | 0.72 | 6.90 |
| 2        | 0.01  | 5.06 | 94.63 | –    | 0.30 |
| 3        | 27.61 | –    | 72.39 | –    | –    |

Рис. 4. Характерный вид микроструктуры экструдированных стержней в поперечном сечении

На основе литературных данных ранее было установлено, что предпочтительный рост кристалла моноборида титана в направлении  $[010]$  является причиной образования  $TiB$  в форме волокон или усов, длина которых многократно превышает поперечные размеры. В поперечном сечении волокна образуют шестиугольники, ограниченные плоскостями  $(100)$ ,  $(101)$  и  $(101)$ . В микроструктуре полученных материалов зерна  $TiB$  за счет высоких напряжений, направленных

вдоль течения материала, и трения о стенки пресс-формы преимущественно имеют продольную ориентацию. Эти зерна имеют неправильную многоугольную форму (приближенную к шестиугольникам) в поперечном сечении с размерами от 1–2 мкм до 5–6 мкм. Также по объему встречаются зерна бориды титана, имеющие поперечное направление, толщиной от 1 до 2–5 мкм и длинами от 2–3 до 10–15 мкм. Видимая пористость экструдированных стержней составила 3–5 %.

Измеренная микротвердость полученных стержней по Виккерсу с индентором нагружения  $m = 50$  г в разных точках по длине (10 измерений) и сечению (10 измерений) образца составила 1100–1250 кг/мм<sup>2</sup>. Следует отметить, что разброс значений по микротвердости не превышает 10 %, что указывает на равномерное распределение фаз в материале.

Полученные материалы были подвергнуты окислению при температуре 900 °С в течение 10 час. Эксперименты показали, что по характеру окисления они аналогичны жаропрочным сплавам. В первые часы окисления наблюдается наибольший привес массы испытуемых образцов за счет интенсивного окисления поверхности материала и образования окисных пленок. В первые часы окисления средняя скорость проникновения коррозии в окисленный образец максимальна и составила 10–13 мм/год, а после 5 часов выдержки упала до 2–4 мм/год за счет образования на поверхности окисных пленок, которые препятствуют проникновению кислорода внутрь образца. Установлено, что после выдержки в печи образцов в течение 10 час на их поверхности толщина окисленного слоя составила 60–80 мкм.

### **Выводы**

На примере состава TiB-30%Ti изучены и оптимизированы технологические режимы СВС-экструзии (время задержки, скорость перемещения плунжера прессы). Показано, что зависимость длины экструдированных стержней от указанных параметров носит экстремальный характер. Установлено, что СВС-экструзия осуществляется при относительно небольшом давлении, превышение которого более чем на 30 МПа не влияет на процесс экструдирования.

Влияние величины формующего пояса на длину экструдированных стержней носит незначительный характер. Большее влияние имеет угол конусной части матрицы, увеличение которого с 120° до 180° приводит к росту длины экструдированных стержней до 30 %.

Установлено, что полученные композиционные металлокерамические материалы имеют равномерное распределение фазы TiB во всем объеме. Из-за высокой химической активности титана при СВС-экструзии кислород растворяется в избыточном титане с образованием твердого раствора Ti<sub>6</sub>O, который играет роль матрицы в композите.

Полученные длиномерные стержни (диаметром 3 мм и длиной более 350 мм) имеют низкую пористость (не более 5 %) и высокую микротвердость (1100–1250 кг/мм<sup>2</sup>). При выдержке образцов при 900 °С в течение 10 час толщина окисленного слоя составила 60–80 мкм.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. *Miner J.* Titanium composite materials for Transportation application / M.G. de Cortazar [et al.] // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* – 2008. – V.11. – P. 40–46.
2. *Peters M.* Titanium and titanium alloys. Fundamentals and Applications / ed. C. Leyens, M. Peters. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. – 532 p.

3. Ночовная Н.А., Анташев В.Г. Тенденция развития и современное состояние исследований в области титановых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2009. – № 1. – 412 с.
4. Morsi K., Patel V.V. Review. Processing and properties of titanium–titanium boride (TiBw) matrix composites – a review // J. Mat. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 2037–2047.
5. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов // Под ред. В.Т. Телепы, А.В. Хачояна. – Черногловка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
6. Столин А.М., Бажин П.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 1–13. DOI 10.7868/S0040357114060116 [A.M. Stolin and P.M. Bazhin. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion). Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014, Vol. 48, No. 6, pp. 751–763. DOI 10.1134/S0040579514060104].

*Статья поступила в редакцию 19 мая 2017 г.*

## **SHS-EXTRUSION OF LONG-DIMENSIONAL RODS BASED ON TiB / Ti**

***A.S. Konstantinov<sup>1</sup>, A.V. Bolotskaya<sup>2</sup>, P.M. Bazhin<sup>1</sup>, A.M. Stolin<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Problems  
8, st. Academician Osip'yan, Chernogolovka The Moscow region, 142432, Russian Federation

<sup>2</sup> Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

*The results of studying the technological parameters of the SHS-extrusion process for obtaining long-length rods from a TiB / Ti-based material are presented. X-ray and microstructural analyses of the rods were carried out, their microhardness and heat resistance at 900 °C were measured for 10 hours. It is shown that, due to high stresses during SHS-extrusion directed along the flow of material, and friction against the walls of the mold, the titanium boride grains predominantly have a longitudinal orientation.*

**Keywords:** SHS-extrusion, ceramic material, long-length rods, titanium alloy, composite.

---

*Alehander S. Konstantinov, graduate student.*

*Anastasiya V. Bolotskaya, student.*

*Pavel M. Bazhin, P.M. Ph.D. (Techn.).*

*Alehander M. Stolin (Dr. Sci. (Phys. & Math.)), Professor.*