

УДК 621.762:621.777+620.178.15+544.45

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОГО TiB_2 МЕТОДОМ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. Ю. В. Богатов¹, В. А. Щербаков¹, *, О. Д. Боярченко¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: vladimir@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 17.03.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследовано влияние механической активации в шаровой мельнице на свойства порошков титана и бора, параметры горения и характеристики консолидированной керамики из диборида титана TiB_2 . Методом силового СВС-компактирования синтезирован керамический материал с относительной плотностью 95% и твердостью $HV = 28.3$ ГПа.

Ключевые слова: СВС-компактирование, механическая активация, скорость и температура горения, керамика из TiB_2

DOI: 10.31857/S0002337X21100018

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из диборида титана TiB_2 обладает уникальными свойствами: высокими температурой плавления, микротвердостью и электропроводностью, а также хорошей коррозионной стойкостью и стойкостью в расплавах цветных металлов. Эти свойства определяют достаточно широкий спектр областей применения материалов и композиций на основе TiB_2 [1–3]. Наличие сильной ковалентной связи предопределяет трудности получения высокоплотных материалов из диборида титана обычным спеканием, поэтому применяют методы горячего прессования [3, 4], спекания под высоким давлением (1–8 ГПа) [5, 6], искрового-плазменного спекания (Spark Plasma Sintering) [7] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [8]. Пока лучшие результаты по получению плотных образцов относятся к классическим методам горячего прессования и спекания под высоким давлением. Однако у метода спекания под высоким давлением существенным недостатком является ограничение по размерам образцов (10–12 мм [5]), а для горячего прессования – большие времена выдержки под давлением при высоких температурах (до 60 мин [4]), что приводит к росту зерен до 20 мкм.

Одним из перспективных методов для получения изделий из тугоплавких соединений является метод силового СВС-компактирования [9]. В работах [10, 11] рассмотрены вопросы получения

компактных цилиндрических образцов из диборида титана методом СВС-компактирования. В работе [11] были получены образцы из диборида титана диаметром 48 и толщиной 7–10 мм с относительной плотностью 93%. Настоящая работа является продолжением исследований с целью получения изделий из керамических материалов на основе диборида титана методом СВС-компактирования при использовании механической активации (МА) реагентов на стадии подготовки порошковых смесей $Ti + B$ [10–12]. МА реакционных порошковых смесей обеспечивает повышение скорости реакции, расширяет концентрационные пределы горения, понижает температуру воспламенения, изменяет дисперсность структуры и фазовый состав металлокерамических композиций [13, 14].

Цель настоящей работы – исследование влияния МА порошковых смесей $Ti + 2B$ на характеристики горения, структуру и свойства компактных образцов, а также получение керамического материала из TiB_2 с минимальной пористостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционные смеси титана с бором состава 31 мас. % $B + 69$ мас. % Ti готовили с использованием порошков титана марки ПТМ и аморфного технического бора (ТУ 113-12-132-83) с содержанием бора не менее 93%.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков и смесей Ti + 2B

Порошок (смесь)	Ti (ПТМ)	B	Смесь 1	Смесь 2
Содержание, мас. %	97.0	93	Ti + 2B	Ti _{МА} + 2B _{МА}
Насыпная плотность (θ_0)	0.33	0.16	0.30	0.35
Плотность утряски (θ_y)	0.36	0.21	0.44	0.46
Скорость горения U_r , см/с	–	–	22	50
Температура горения t_r , °C	–	–	2350	2650

МА и смешивание исходных порошков проводили в шаровой мельнице объемом 2.5 л при скорости вращения барабана 60 об./мин. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 25 мм. Для приготовления смесей использовали как исходные, так и предварительно активированные порошки. Смесь 1 состоит из исходных порошков титана и бора (Ti + 2B), которые смешивали в шаровой мельнице при массовом соотношении шихты и шаров 1 : 4 в течение 20 ч. Для приготовления смеси 2 порошок титана предварительно подвергали МА в шаровой мельнице при массовом соотношении шихты и шаров 1 : 15 в течение 45 ч, затем смешивали с бором при соотношении шихты и шаров 1 : 10 в течение 20 ч. Смесь 1 состояла из порошков титана и бора Ti + 2B без МА компонентов. В смеси 2 оба реагента механически активированы Ti_{МА} + 2B_{МА}. Методика активации и изменение характеристик порошка титана в процессе МА подробно рассмотрены в работах [14, 15].

Насыпную плотность порошковых смесей (θ_0) определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94. Плотность утряски определяли в соответствии с ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3–5 проб. Относительную плотность рассчитывали, используя значения плотностей титана – 4.5 г/см³ и бора – 1.8 г/см³. Расчетная теоретическая плотность смеси Ti + 2B – 3.01 г/см³.

Исходные реакционные смеси массой 20 г предварительно прессовали в пресс-форме диаметром 30 мм под давлением 15–70 МПа до относительной плотности 0.60–0.75. Электросопротивление измеряли двухконтактным методом с помощью универсального цифрового вольтметра В7-40/4. Максимальную температуру и среднюю скорость горения измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм внутри реакционной пресс-формы по методике [11]. Сигналы термопар регистрировались с помощью аналого-цифрового преобразователя и обрабатывались на компьютере. Частота регистрации – 1 кГц. Полученные значения скоростей (U_r) и температур (t_r) горения усреднялись по результатам трех экспериментальных измерений. Ошибка измерений не превышала 3%.

Компактные образцы из TiB₂ синтезировали из предварительно спрессованных из смесей 1 и 2 образцов по технологии СВС-компактирования [9]. Плотность компактных образцов из диборида титана определяли методом гидростатического взвешивания.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α-излучения. Микроструктура образцов и элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT. Микроструктуру изломов компактных образцов из TiB₂ исследовали с помощью методик количественной металлографии [16] по выборке не менее 150 зерен. Измерения среднего размера зерен (R_{cp}) проводили методом хорд. Микротвердость синтезированного материала измеряли на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства реакционных смесей. Основными технологическими характеристиками порошков и реакционных смесей являются насыпная плотность (θ_0), плотность утряски (θ_y), уплотняемость и др., которые в основном зависят от размера, формы, состояния поверхности частиц, примесного состава [17]. Значения θ_0 и θ_y представлены в табл. 1. Для смеси 2 с более интенсивной обработкой размольными телами (массовое отношение шихта : шары 1 : 10) насыпная плотность и плотность утряски выше по сравнению со смесью 1.

На рис. 1 представлены кривые уплотнения и зависимости удельного электросопротивления смесей 1 и 2 от относительной плотности. Видно, что при высоких давлениях (70 МПа) прессуемость смеси 1 лучше, чем смеси 2, поскольку она уплотняется до более высоких значений (0.73 для смеси 1 и 0.71 для смеси 2). Это может быть связано с образованием поверхностных дефектов на частицах титана после МА, повышением их твердости и прочности, вследствие чего повышается уровень внешнего давления, после которого на-

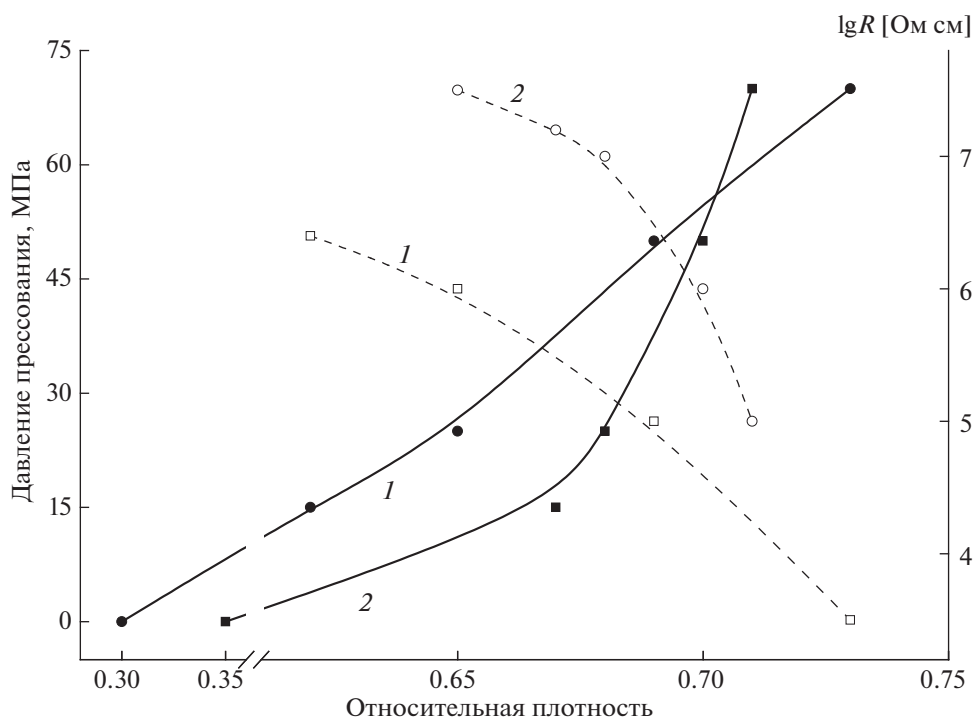


Рис. 1. Кривые уплотнения (сплошные линии) и зависимости удельного электросопротивления (пунктирные линии) смесей 1 и 2 от плотности.

чинается их пластическая деформация. При низких давлениях (15–25 МПа) плотность прессовок из смеси 2 выше, чем из смеси 1, что обусловлено более высоким значением насыпной плотности у смеси 2: 0.35 по сравнению с 0.30 у смеси 1.

Другим важным фактором является однородность реакционных смесей. Специфика метода СВС-компактирования не позволяет применить классический подход к оценке качества смешивания по распределению основного компонента [18]. Анализируемые по химическому составу смеси имеют объемы, на 1–2 порядка превосходящие элементарный реакционный объем, в котором протекает реакция СВС. При этом перемешивание как в ступке, так и в шаровой мельнице может создать условия, необходимые для взаимодействия компонентов смесей в режиме СВС. Условия приготовления смесей оказывают существенное влияние на параметры горения и структуру образцов [14]. В работе [12] было предложено использовать в качестве критерия однородности электропроводность прессовок из смесей Ti + В. Поскольку аморфный порошок бор не проводит электрический ток в отличие от титанового порошка, тем выше электросопротивление прессовок, тем больше контактная поверхность между частицами титана и бора и, следовательно, тем более однородной является смесь. Как видно из рис. 1, кривая электросопротивления для смеси 2 расположена выше кривой 1. В соответствии с предло-

женным критерием однородности смесь 2 является более однородной.

Исследование структуры реакционных смесей 1 и 2 с помощью электронной микроскопии показало, что в процессе активированного смешения на поверхности титановых частиц в порошковой смеси 2 образовался слой (“шуба”) толщиной до 5 мкм из аморфных частиц бора (рис. 2в). Сформированная прослойка на основе бора, являющегося диэлектриком, увеличивает удельное электросопротивление при комнатной температуре во всем исследованном диапазоне плотности прессовок. На рис. 2а–2в показано изменение морфологии титановых частиц в процессе приготовления реакционной смеси 2. Видно, что изначально титановые частицы имеют разветвленную форму и гладкую поверхность (рис. 2а). После МА порошка титана частицы округляются, деформируются и приобретают множество поверхностных дефектов (рис. 2б).

В процессе активированного смешения титана с бором структура порошка бора также изменяется. Изначально порошок бора представляет из себя агломераты размером 1–2 мкм из частиц бора с размерами 0.1–0.3 мкм (рис. 3а). В процессе взаимодействия с размоляемыми телами агломераты из частиц бора разрушаются (рис. 3б). В процессе смешивания измельченные агломераты бора сформировали оболочку (“шубу”) на поверхности частиц титана (рис. 2в). Как показал микро-

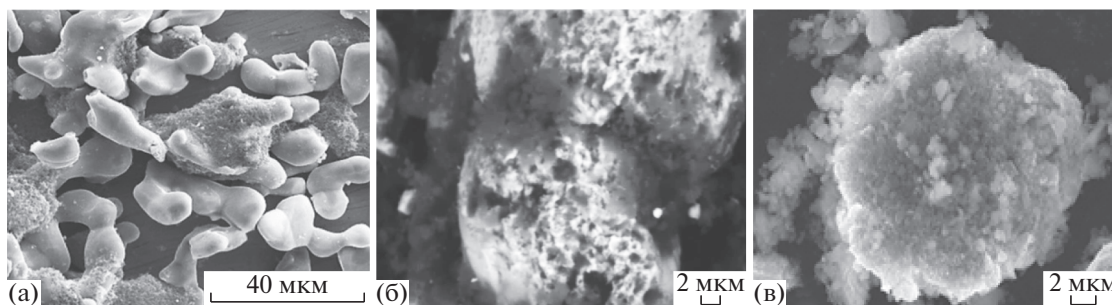


Рис. 2. Микрофотографии порошка титана: а – исходного, б – после МА, в – после совместного активированного смешения с порошком бора (смеси 2).

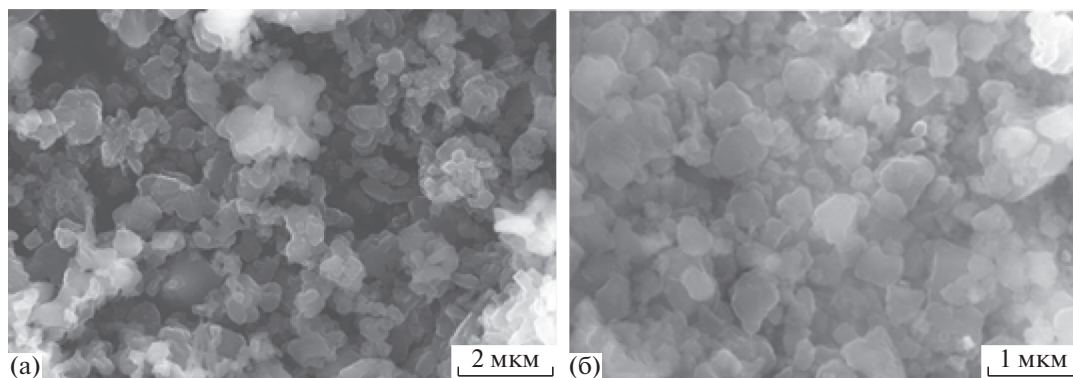


Рис. 3. Микрофотографии порошка бора: а – исходного, б – после активированного смешения.

структурный анализ, размер титановых частиц после активированного смешивания с порошком бора не изменялся.

Горение реакционных смесей. Основными характеристиками процесса горения реакционных порошковых смесей являются скорость и максимальная температура горения. Именно эти параметры определяют основные технологические характеристики СВС-компактирования [9]. На рис. 4 представлены зависимости скорости и максимальной температуры горения образцов из смесей 1 и 2 в зависимости от их относительной плотности.

Видно, что температура и скорость горения достигают максимальных значений для смеси 1 при плотности прессовок 0.62, а для смеси 2 – при 0.67. Это обусловлено влиянием нескольких факторов: изменением реакционной поверхности между частицами титана и бора, ростом теплопроводности образца и изменением условий отвода примесных газов [11]. Скорость и температура горения прессовок из смеси 2 выше по сравнению со смесью 1 (рис. 4). Это однозначно указывает на то, что МА порошков титана и бора повышает реакционную способность смесей, увеличивает скорость и температуру горения. Основным фактором, повышающим параметры горения, является увеличение контактной поверх-

ности между частицами титана и бора. Из рис. 1 следует, что при одинаковой плотности у прессовок из смеси 2 электросопротивление выше. Это указывает на большую величину контактной поверхности между частицами титана и бора, что и обеспечивает более высокую температуру горения прессовок из смеси 2.

Структура и свойства компактных образцов из TiB_2 . Полученные результаты позволили определить оптимальные параметры изготовления компактных образцов из диборида титана с минимальной пористостью. Синтез проводили для прессованных образцов из смесей 1 и 2, температуры горения которых соответствовали максимальным значениям (рис. 2).

Как видно из табл. 2, из смеси 2 получены компактные образцы диборида титана с относительной плотностью 95% и $HV = 28.3$ ГПа. Для образцов из смеси 1 из-за высокой пористости и малого размера зерен (по сравнению с размером индентора) измерения микротвердости не проводились. Основной причиной более высокой плотности образцов 2 является более высокая температура горения и, соответственно, горячего прессования, позволяющая обеспечить более высокую степень консолидации частиц. Более высокие параметры горения были обеспечены за счет МА реагентов в смеси 2.

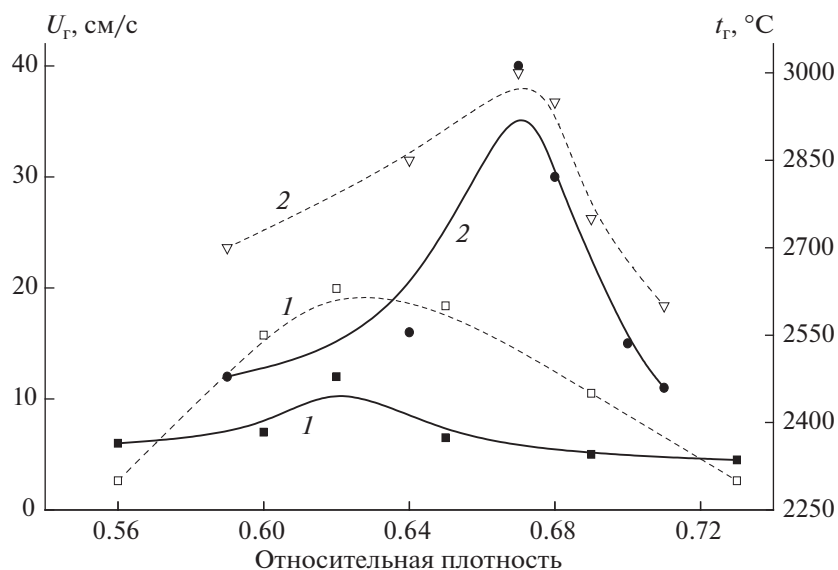


Рис. 4. Зависимости скорости (сплошные кривые) и температуры горения (пунктирные кривые) от плотности прессовок из смесей 1 и 2 (диаметр образцов 30 мм, масса 20 г).

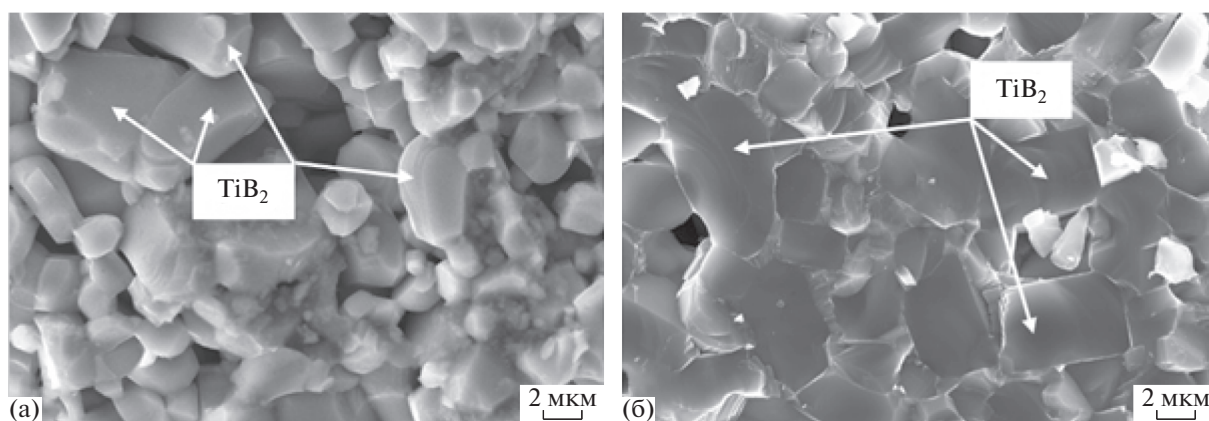


Рис. 5. Микрофотографии изломов образцов TiB_2 , полученных из смесей 1 (а) и 2 (б).

РФА показал, что синтезированный материал состоит из однофазного TiB_2 . Локальный рентгеноспектральный анализ подтвердил однородный химический состав зерен TiB_2 . На рис. 5 представлены характерные микроструктуры поверхностей изломов синтезированных керамических образцов из TiB_2 . Синтезированный из смеси 1 керами-

ческий образец состоит в основном из округлых зерен TiB_2 размером от 2 до 10 мкм (рис. 5а) и обладает пористостью до 15%. На изломе образца видны характерные поверхности хрупкого разрушения по границам зерен TiB_2 . Межзеренный характер разрушения образца 1 (рис. 5а) связан с тем, что разрушение проходило по контактам

Таблица 2. Характеристики компактных образцов TiB_2

Образец	$\theta_{\text{пр}}$	$U_{\text{г}}$, см/с	$t_{\text{г}}$, °C	$\theta_{\text{к}}$	$R_{\text{ср}}$, мкм	HV , ГПа
1	0.62	12	2650	0.85	3.0	—
2	0.67	40	3000	0.95	2.8	28.3

Примечание. $\theta_{\text{пр}}$ и $\theta_{\text{к}}$ – относительные плотности прессовок и компактных образцов.

спайности зерен TiB₂, низкая прочность которых объясняется высокой пористостью и широкой дисперсностью.

Микроструктура образца, синтезированного из смеси 2 (Ti_{МА} + 2B_{МА}), плотная с низкой остаточной пористостью и заметно отличается от образца, синтезированного из смеси 1. Зерна TiB₂ на рис. 5б имеют ярко выраженную кристаллографическую огранку. Поверхность излома образца имеет четко выраженный характер внутризеренного хрупкого разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние МА на свойства реакционных смесей Ti + 2B, параметры горения, структуру и микротвердость керамических образцов из диборида титана. Показано, что реакционные смеси, полученные в режиме активированного смешивания, являются более однородными и обладают более высокими значениями скорости и температуры горения. Получены керамические образцы TiB₂ с относительной плотностью 95% и микротвердостью HV = 28.3 ГПа. Показано, что условием получения более плотного диборида титана является МА реагентов порошковых смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 591 с.
2. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. 384 с.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
4. Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan. Influence of Hot-Pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂ Ceramics. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 1045–1049.
5. Урбанович В.С., Копылов А.В., Кукареко В.А. Физико-механические свойства порошка диборида титана, спеченного под высоким давлением // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21. № 4. С. 77–85.
6. Bhaumik S.K., Divakar C., Singh A.K., G.S. Upadhyaya G.S. Synthesis and Sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC Composite under High Pressure // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 279. № 1–2. P. 275–281.
7. Schmidt J., Boehling M., Burkhardt U., Grin Y. Preparation of Titanium Diboride TiB₂ by Spark Plasma Sintering at Slow Heating Rate // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. № 8. P. 376–382.
8. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
9. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах // Сб. науч. статей. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.
10. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Блинова Т.В., Питюлин А.Н. Технологические аспекты получения компактного диборида титана методом СВС // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 3. С. 51–55.
11. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана // Перспективные материалы. 2020. № 3. С. 50–60. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
12. Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композиций // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 4. С. 44–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X2020-4-44-54>
13. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.
14. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Effect of the Time of Mechanical Activation of a Ti + 2B Mixture on Combustion of Cylindrical Samples and Thin Foils // Combust. Explos. Shock Waves. 2015. V. 51. P. 467–471.
15. Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Forced SHS Compaction of Ti-B Blends: Influence of Mixing Conditions and Sample Mass // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 2. P. 100–103. <https://doi.org/10.3103/S106138622002003X>
16. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 279 с.
17. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
18. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973. 216 с.