

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.45+546.05

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
И СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti–V

© 2022 г. П. М. Бажин^{а, *}, А. С. Константинов^а, А. П. Чижиков^а,
М. С. Антипов^а, Е. В. Костицына^{а, б}, А. М. Столин^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Приведены результаты изучения влияния сдвигового деформирования и среды на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti–V, полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве объекта исследования выступили порошки титана и бора в соотношении 87 мас. % Ti и 13 мас. % V, которые были взяты из расчета образования 70 мас. % TiV и 30 мас. % Ti при их прямом синтезе в режиме СВС. Указанные материалы были синтезированы в четырех условиях: СВС без деформирования в среде воздуха и гелия, свободное СВС-сжатие и СВС-экструзия. Показано, что сдвиговое деформирование способствует более полному протеканию процессов фазообразования и равномерному распределению моноборида титана в матрице из твердого раствора Ti[V]_x, за счет вовлечения в процесс синтеза всего объема синтезированного материала и более равномерного теплоотвода. Для каждого материала, полученного указанными методами, изучена микроструктура, установлен количественный фазовый состав, рассчитаны параметры кристаллической решетки основной фазы TiV.

Ключевые слова: сдвиговое деформирование, керамический материал, борид титана, фазообразование

DOI: 10.31857/S0044457X22601225

ВВЕДЕНИЕ

В современной порошковой металлургии существует ряд известных технологий получения материалов на основе боридов титана [1–7]. К перспективным и энергоэффективным методам получения композиционных материалов на основе Ti–V относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [8–10]. Реализация высоких температур (до 3000 К) при химическом взаимодействии исходных компонентов в режиме СВС без использования дополнительных источников энергии является принципиальным отличием данного метода от промышленной электрометаллургии [11–15]. Результатом СВС является композиционный порошковый материал, который впоследствии применяется для получения конечных изделий требуемой формы с заданным набором физико-механических и эксплуатационных свойств [16–19]. Для этого требуется последующее проведение ряда техно-

логических операций, сопровождаемых воздействием высоких температур и деформационных процессов. Длинная технологическая цепочка получения изделий из твердых, жаростойких керамических материалов приводит не только к повышению энергозатрат и времени обработки, но и к снижению физико-механических и эксплуатационных свойств в результате воздействия процессов рекристаллизации, образования примесных фаз и накопления внутренних напряжений. Технологии СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия лишены этих недостатков [20–22]. В этих технологиях в одну технологическую операцию за десятки секунд осуществляется синтез материала и формование из него готовых изделий. При этом процессы фазо- и структурообразования проходят под действием высокотемпературного сдвигового деформирования после прохождения волны горения в режиме СВС, на которые существенным образом влияют внешние условия и

технологические параметры [23–25]. Однако в настоящее время остаются малоизученными вопросы о влиянии высокотемпературного деформирования и среды проведения СВС на указанные процессы при синтезе материалов на основе системы Ti–B.

Цель настоящей работы заключается в установлении влияния сдвигового деформирования и среды на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti–B, полученных в условиях СВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили коммерческие порошки титана (≤ 280 мкм, $\geq 98.0\%$) и бора (≤ 10 мкм, $\geq 99.5\%$), взятые в соотношении 87 мас. % Ti и 13 мас. % B. Данное соотношение выбрано из расчета образования 70 мас. % TiB и 30 мас. % Ti при прямом синтезе титана с бором в режиме СВС. Порошки предварительно выдерживали в печи (СНОЛ 58/350, Россия) при температуре 60°C не менее 24 ч, а затем перемешивали в шаровой мельнице не менее 8 ч. Затем из полученной порошковой смеси методом холодного одноосного прессования готовили цилиндрические заготовки диаметром 27 мм, массой 45 г и относительной плотностью 0.65 для проведения СВС без деформирования и СВС-экструзии и заготовки размерами $35 \times 85 \times 20$ мм массой 170 г и относительной плотностью 0.6 для проведения свободного СВС-сжатия.

Для оценки влияния условий синтеза на фазовый состав и структуру материалов на основе Ti–B использовали 4 метода: СВС на воздухе и в среде аргона без деформирования, свободного СВС-сжатия и СВС-экструзию. В двух последних методах реализуется совмещение процессов СВС и высокотемпературное сдвиговое деформирование. Принципиальные отличия указанных методов заключаются в степени деформации синтезированного материала [21], а также в форме полученных образцов: методом свободного СВС-сжатия получены пластины размерами $40 \times 90 \times 5$ мм, методом СВС-экструзии – стержни диаметром 3 мм и длиной 350 мм.

Фазовый состав продуктов горения исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М на медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Методом Ритфелда рассчитывали количественное содержание фаз. В программном комплексе “Буревестник” рассчитывали параметры решетки TiB. Микроструктуру образцов и химический элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения СВС на воздухе без приложения внешнего давления (без сдвигового деформирования) синтезированный материал состоит из 6 фаз, основной фазой при этом служит моноборид титана TiB (рис. 1). Характерной особенностью такого способа получения материалов является наличие фаз: $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{B}_2$, оксида титана Ti_3O_5 , TiB_2 , Ti и твердого раствора $\text{Ti}[\text{B}]_x$. Исходный состав смеси рассчитывали на получение конечного материала TiB–30 мас. % Ti, но в результате высокой химической активности титана и его взаимодействия с компонентами воздуха (азотом и кислородом) с образованием примесных фаз $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{B}_2$ и Ti_3O_5 возник избыток бора. Последнее способствовало образованию фазы диборида титана TiB_2 в материале. Установлено, что примесные фазы присутствуют во всем объеме синтезированного материала. По мере приближения от центральной части образца к его поверхности, доля примесных фаз интенсифицируется, что подтверждается на дифракционной картине.

Такой материал, не зависимо от среды синтеза высокопористый ($>50\%$) с размерами пор до 1 мм (рис. 2). Фазовые составляющие неравномерно распределены во всем объеме материала. Учитывая химическую активность титана и то, что эксперимент проводили на воздухе, при синтезе возможно образование твердых растворов кислорода, азота или бора в титане. Для подтверждения возможности образования твердого раствора бора в титане проводили эксперименты в защитной среде аргона. Установлено, что синтезированный материал без деформирования состоит из следующих фаз: TiB, TiB_2 и твердого раствора на основе титана (рис. 3). Дифракционные линии Ti существенно смещены в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров ячейки с образованием твердого раствора на основе α -Ti. Поскольку, ни кислород, ни азот не могли присутствовать при синтезе материала, можно утверждать, что найденная фаза является твердым раствором бора в титане (табл. 1).

При получении материалов методами свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии контакт очага реакции с окружающей атмосферой затруднен из-за особенностей пресс-оснастки и методов синтеза. Как было установлено, такие материалы состоят из основной фазы моноборида титана в виде вискерев (TiB) и твердого раствора $\text{Ti}[\text{B}]_x$, других примесей и свободного титана не обнаружено (рис. 3). Стоит иметь в виду, что при синтезе часть бора проникает в решетку титана с образованием твердого раствора, поэтому количество борида титана в синтезированных материалах несколько ниже расчетных. Отсутствие частиц диборида титана в синтезированном материале доказывает, что за счет сдвигового деформирования

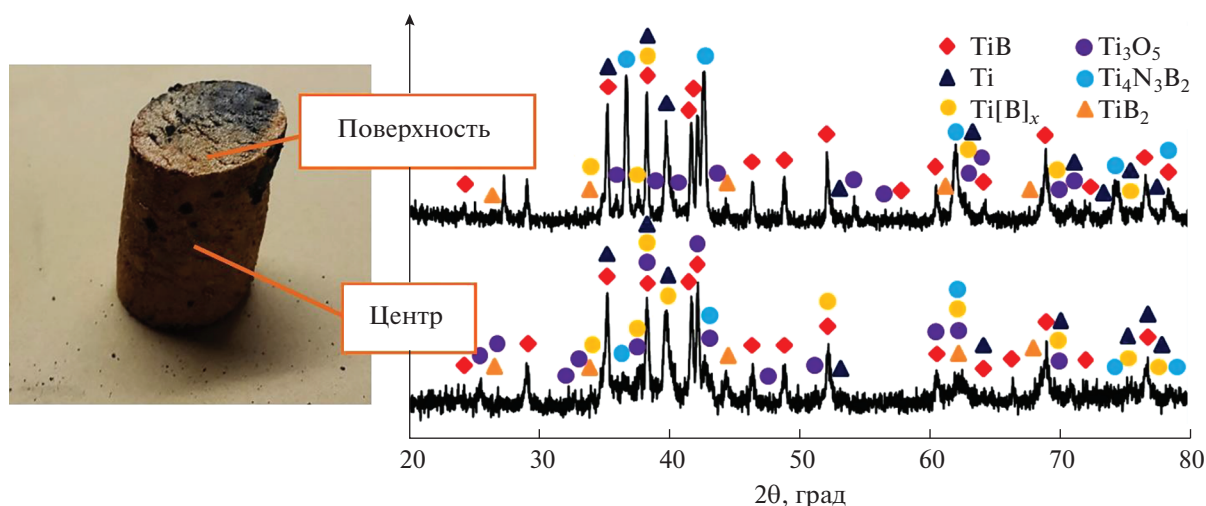


Рис. 1. Фото синтезированного образца без сдвигового деформирования и результаты РФА материала в центре и на поверхности.

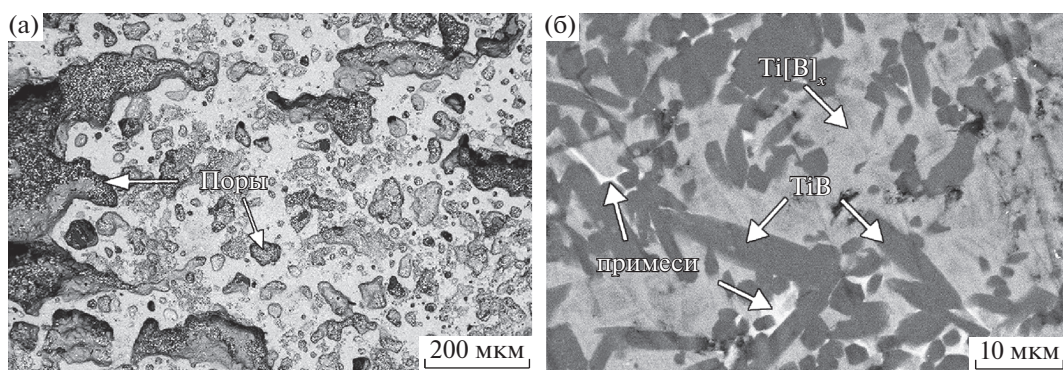


Рис. 2. Материал, полученный методом СВС без сдвигового деформирования в среде воздуха: а – макроструктура, б – микроструктура.

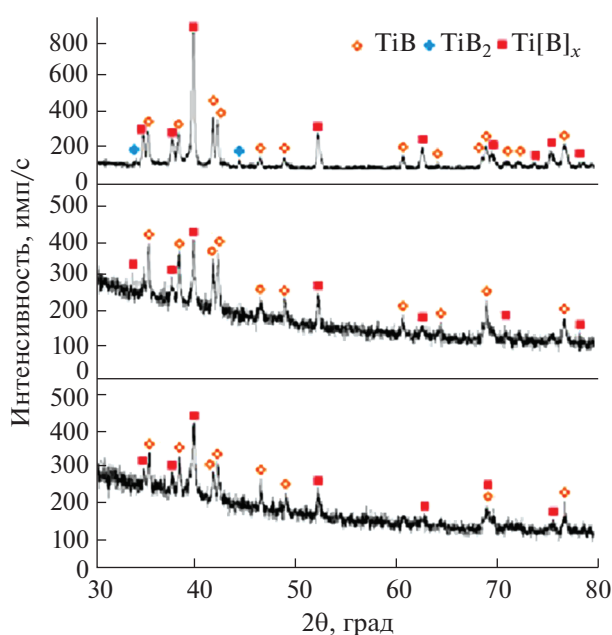
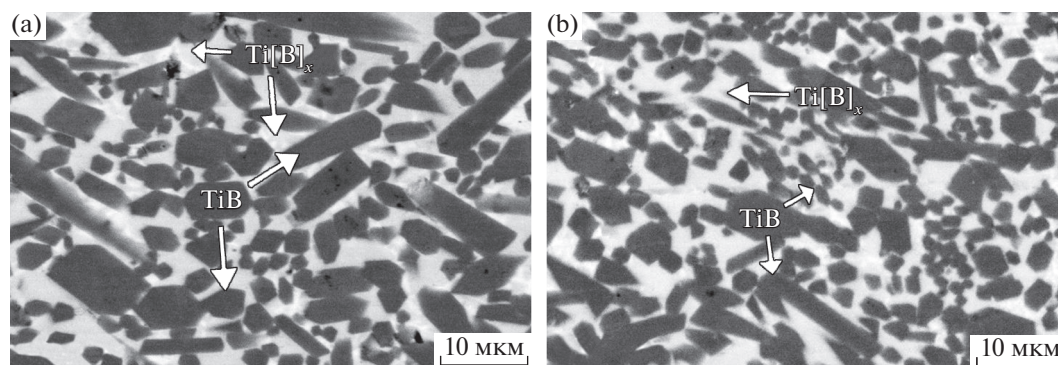
фазаобразование происходит более полно, так как в химическом взаимодействии участвуют все объемы синтезированного материала в равной степени и более равномерно происходит теплоотвод после прохождения волны горения. Это приводит к равномерному распределению зерен бориды титана по объему полученных образцов (рис. 4). Данные микроstructures были получены из центральной части образцов. Установлено, что структура в других частях полученных образцов схожа как по размерам, так и по количественному составу. На рис. 3 различие интенсивности пиков обусловлено тем, что РФА для материала, полученного без деформирования, проводили с порошком, а для остальных образцов с компактами (из-за сложности их размола). Ранее в работах [20, 21] установлено, что при сдвиговом деформировании происходит ориентация вискеро-в бориды титана вдоль направления течения синтезированного материала и перпендикулярно прикла-

дываемой нагрузке. В данных материалах обнаружена текстурированность, которая также подтверждается смещением характеристических пиков относительно стандартных положений.

Установлено, что в результате деформирования пористость в синтезированных материалах достигает не более 1–2. За счет того, что при СВС-экструзии степень деформации синтезированного материала выше, чем при свободном СВС-сжатии, – средний размер вискеро-в бориды титана уменьшается до 2 раз и увеличивается общее количество зерен с размерами менее 1–2 мкм. В программном комплексе “Буревестник” рассчитаны параметры решетки основной фазы TiB, полученной изучаемыми методами (табл. 1). Полученные параметры ячейки кристаллической решетки TiB близки к теоретическим значениям. Стоит отметить, что деформирование материала в процессе синтеза приводит к их некоторому искажению.

Таблица 1. Фазовый состав синтезированных материалов различными методами и параметры кристаллической решетки TiB

Метод получения	Количественный состав фаз, мас. %				Параметр ячейки TiB, Å		
	TiB	TiB ₂	Ti[B] _x	Ti	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TiB (73-2148) _{орт} (карточка PDF)	—	—	—	—	6.120	3.060	4.560
СВС в среде воздуха без деформирования (центр)	48	7	27	10	6.120 (0.021)	3.055 (0.014)	4.564 (0.013)
СВС в среде аргона без деформирования	64	6	30	—	6.118 (0.007)	3.053 (0.007)	4.560 (0.006)
Свободное СВС-сжатие	69	—	31	—	6.113 (0.004)	3.049 (0.004)	4.559 (0.004)
СВС-экструзия	69	—	31	—	6.123 (0.005)	3.053 (0.005)	4.562 (0.049)

**Рис. 3.** Результаты РФА материала полученного: а – СВС без сдвигового деформирования в среде аргона, б – СВС-экструзия, в – свободное СВС-сжатие.**Рис. 4.** Микроструктура образцов, полученных методами: а – свободного СВС-сжатия, б – СВС-экструзии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что сдвиговое деформирование при СВС материалов на основе Ti–В способствует более полному протеканию процессов фазообразования и более равномерному распределению сформированного моноборида титана в матрице из твердого раствора Ti[B]_x, за счет вовлечения в процесс синтеза всего объема синтезированного материала и более равномерного теплоотвода после прохождения волны горения. Показано, что среда синтеза (аргон) и сдвиговое деформирование способствуют формированию во всем объеме твердого раствора бора в титане. За счет того, что при СВС-экструзии степень деформации синтезированного материала больше, чем при свободном СВС-сжатии, средний размер вискероов боридов титана уменьшается до 2 раз и увеличивается общее количество зерен с размерами менее 1–2 мкм, при этом пористость материалов составляет не более 1–2%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00040, <https://rscf.ru/project/22-19-00040/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shufeng L., Katsuyoshi K. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 95. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.092>
2. *Namini A.S., Azadbeh M., Asl M.S.* // Sci. Iran. 2018. V. 25. № 2. P. 762. <https://doi.org/10.24200/sci.2017.4499>
3. *Asl M.S., Namini A.S., Motallebzadeh A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 203. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.069>
4. *Cao Y.K., Zeng F.P., Lu J.Z. et al.* // Mater. Trans. 2017. V. 56. № 2. P. 259. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014347>
5. *Hiroshi I., Akinori O., Konomi M. et al.* // Mech. Eng. J. 2016. V. 3. № 4. P. 1. <https://doi.org/10.1299/mej.15-00571>
6. *Kang N., Coddet P., Liu Q., Liao H.L. et al.* // Addit. Manuf. 2016. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.04.001>
7. *Shoichi K., Shunsuke T., Takao K.* // Mater. 2019. V. 12. № 22. P. 36. <https://doi.org/10.3390/ma12223685>
8. *Zhang X., Xu Q., Han J., Kvanin V.L.* // Mater Sci. Eng. 2003. V. 348. P. 41. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00635-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00635-4)
9. *Liu L., Yongbing L., Lianfeng J. et al.* // R. Met. Mater. Eng. 2016. V. 45. № 5. P. 1157. [https://doi.org/10.1016/s1875-5372\(16\)30112-6](https://doi.org/10.1016/s1875-5372(16)30112-6)
10. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S.* // Adv. Mater. Technol. 2017. № 3. P. 40. <https://doi.org/10.17277/amt.2017.03.pp.040-043>
11. *Махонина Ю.В.* // Современ. матер. техн. и технол. 2021. Т. 34. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.47581/2021/SMTT/34.1.005>
12. *Джандиери Г.В., Сахвадзе Д.В., Захаров Г.В. и др.* // Металлур. машин. 2019. № 3. С. 40.
13. *Сотников А.Ф., Латухин Е.И.* // Студен. 2020. Т. 104. № 18-2. С. 6.
14. *Гайдар С.М., Жигарев В.Д., Кравченко И.Н.* // Рем. восстан. водерн. 2016. № 6. С. 30.
15. *Тимова Ю.В., Майдан Д.А., Илларионов А.Ю.* // Новая наука: Стратегии и векторы развития. 2016. Т. 76. № 4–2. С. 174.
16. *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 433. [*Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 402. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119> <https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>]
17. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Y., L'vov O.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 2. P. 142. [*Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 151.] <https://doi.org/10.1134/S0020168520010112>
18. *Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1115. [*Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080031> <https://doi.org/10.1134/S0036023621080039>]
19. *Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутёнок Ю.А. и др.* // Изв. выс. учеб. завед. порош. металлург. и функц. покр. 2019. № 1. С. 22. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29>
20. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al.* // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. P. 261. [*Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С. и др.* // Новые огнеупоры. 2019. № 5. С. 100. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-5-100-103> <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00348-4>]
21. *Stolin A.M., Bazhin P.M.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 6. P. 751. [*Столин А.М., Бажин П.М.* // Теор. основ. хим. технол. 2014. Т. 48. № 6. С. 603. <https://doi.org/10.7868/S0040357114060116> <https://doi.org/10.1134/S0040579514060104>]
22. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Shcherbakov V.A. et al.* // Dokl. chem. 2010. V. 430. № 2. С. 58. [*Бажин П.М., Столин А.М., Щербаков В.А. и др.* // ДАН, Хим. технол. 2010. Т. 430. № 5. С. 650] <https://doi.org/10.1134/S0012500810020072>
23. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // Машиностроение. 2007. 567 с.
24. *Kovalev D.Yu., Konstantinov A.S., Konovalikhin S.V., Bolotskaya A.V.* // Combust. Explos. Shock Wave. 2020. V. 56. № 6. P. 648. [*Ковалев Д.Ю., Константинов А.С., Коновалихин С.В., Болотская А.В.* // Физ. горен. взрыва. 2020. № 6. С. 33. <http://doi.org/10.15372/FGV20200604> <https://doi.org/10.1134/S0010508220060040>]
25. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al.* // Ceram. Inter. 2018. V. 44. № 12. P. 13815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.225>