

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 621.762.01

**М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко,
О.Б. Згалат-Лозинский, А.В. Самелюк, А.В. Рагуля**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ СПЕКАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМ TiN–AlN И B₄C–TiB₂

Ключевые слова: электроразрядное спекание, TiN–AlN, B₄C–TiB₂

Электроразрядным спеканием получены композиционные материалы в системах B₄C–TiB₂ и TiN–AlN, а также многослойные композиты на их основе. Достигнуты величины твердости 21–24 ГПа и трещиностойкости ~6,5 МПа·м^{1/2} для композитов на основе TiN–AlN; 35–38 ГПа и ~6,3 МПа·м^{1/2} для композитов на основе B₄C–TiB₂.

Вступление

Керамические композиционные материалы (ККМ) на основе карбида бора (B₄C) и диборида титана (TiB₂) обладают высокими эксплуатационными свойствами, а именно: твердостью, износостойкостью, абразивной способностью, жаропрочностью, жаростойкостью, что и обуславливает их широкое применение в промышленности (шлифовальные и отрезные круги, режущие элементы для обработки твердых материалов, детали механизмов для работы в сложных условиях и т. п.) [8].

Керамика на основе B₄C обладает твердостью до 40–50 ГПа и является весьма перспективной для структурного (конструкционного) применения [1, 8, 11]. Однако ее использование ограничено низкой механической прочностью и трещиностойкостью. К тому же B₄C достаточно сложно консолидировать без приложения давления, а для получения удовлетворительной плотности необходима температура до 2280 °C [1, 8].

Повысить прочность и трещиностойкость керамики можно путем создания композиционных материалов, поэтому B₄C в основном спекают с добавками TiB₂, SiC, Be₂C и др. Как правило, спекание порош-

© М.В. ЗАМУЛА, А.В. ДЕРЕВЯНКО,
В.Г. КОЛЕСНИЧЕНКО,
О.Б. ЗГАЛАТ-ЛОЗИНСКИЙ,
А.В. САМЕЛЮК, А.В. РАГУЛЯ, 2009

ковых композиций B_4C-TiB_2 , B_4C-SiC осуществляют методом горячего прессования при температурах, близких к температуре плавления.

Методом реакционного спекания при горячем прессовании порошковых смесей B_4C-TiO_2-C при температуре 2200 °С и давлении 37 МПа в работе [1] получили композиционный материал B_4C-TiB_2 . Средний размер зерен основной фракции B_4C – 3–4 мкм, TiB_2 – 1–4 мкм, микротвердость – 32–43 ГПа, трещиностойкость – 4,8–5,3 МПа·м^{1/2}. Данная работа направлена в основном на исследование эрозионных свойств компактных электродных материалов, а также состава и структуры электроискровых покрытий на их основе.

Одним из возможных способов повышения эксплуатационных характеристик конструкционных и функциональных материалов является создание многослойных композитов. Свойства таких материалов могут изменяться в очень широком диапазоне. Возможность объединять в одном материале различные слои позволяет конструировать материалы разнообразного функционального назначения, в частности ударо- и жаропрочные, термо- и эрозионностойкие, теплопроводящие и теплозащитные [2].

Исходя из этого, задачей данной работы было получение слоистого композита, сочетающего высокую твердость и трещиностойкость. Использование наноразмерных исходных порошков тугоплавких соединений дает возможность дополнительно повысить механические свойства готового композита. Для получения нанокomпозиционных материалов были выбраны нанокристаллические порошки нитрида титана (TiN) и нитрида алюминия (AlN), которые имеют достаточно высокие эксплуатационные свойства, а именно: твердость, износостойкость, теплопроводность, химическую и высокотемпературную стабильность. В работе [3] представлены возможности применения износостойких материалов триботехнического назначения как композитов на основе TiN–AlN в качестве материалов для деталей, работающих в условиях абразивного износа и ударных нагрузок, а также износ- и жаростойких покрытий на сталях и сплавах.

Для получения слоистых материалов в работе использован один из активно развивающихся методов консолидации – электроразрядное спекание (ЭРС). При ЭРС ток непосредственно пропускается через пресс-инструмент с образцом, чем обеспечивается высокая скорость нагрева, при давлении, сравнимом с его значениями для горячего прессования или несколько их превышающем. При ЭРС создаются условия для быстрого и полного уплотнения материала [4]. Метод позволяет в широких пределах варьировать условия обработки порошкового объекта изменением силы и характера электрического тока, а также давления прессования. Метод ЭРС успешно применяется в промышленности для консолидации порошков металлов, получения алмазного инструмента и изделий из тугоплавких соединений [5, 6, 7]. Ряд исследований указывает на перспективность метода для консолидации наноструктурной керамики при температуре на 150–200 °С ниже, чем температура горячего прессования, с сохранением мелкозернистой структуры при достигаемой плотности 97–99% от теоретической [10, 11].

Цель данной работы – исследование возможности получения слоистых композитов на основе тугоплавких соединений (B_4C , TiB_2 , TiN) электроразрядным спеканием, а также изучение особенностей формирования их структуры и свойств, границ разделов между слоями в многослойном композите с разным составом слоев и различной дисперсностью исходных порошков.

Методика эксперимента

В качестве исходных материалов были использованы нанопорошки TiN и AlN, изготовленные методом плазмохимического синтеза, производства “PCT ltd.” (Латвия), TiB_2 производства ИХП РАН (Россия) и B_4C производства фирмы “H.C. Starck” (Германия). Смеси порошков TiN–AlN и B_4C-TiB_2 получали смешиванием в течение 6 ч на планетарной мельнице “Pulverizette-6” в агатовых барабанах с агатовыми шарами в среде циклогексана. Таким спо-

собом были получены композиты состава: TiN–20 масс.% AlN (далее везде Ti–20Al), TiN–35 масс.% AlN (далее везде Ti–35Al) и 30 масс.% V_4C_5 –70 масс.% TiB_2 (далее везде V_4C_5 – TiB_2).

Спекание проводили на установке для ЭРС “Эран-2/1”. Данная установка способна нагревать образцы диаметром 8 мм до 1700 °С за 90–120 с. Для электрообработки порошковых смесей использовали пресс-инструмент из плотного высокопрочного графита марки МПГ-6. Защитной средой в процессе консолидации выступал газ CO, образующийся при контакте кислорода с графитовым пресс-инструментом при температуре выше 1100 °С.

Обработку проводили при следующих технологических параметрах: сила постоянного тока – до 1,1 кА, переменного тока повышенной частоты – 0,3 кА, давление прессования – 80 МПа.

Начальное значение постоянного тока определялось экспериментальным путем и составляло 500–580 А для композиционных материалов Ti–20Al, Ti–35Al и многослойного композита, а для композиционного материала V_4C_5 – TiB_2 оно составило ~700 А.

Регулированием начального значения силы постоянного тока задавали необходимую скорость роста температуры, которую поддерживали постоянной до завершения процесса уплот-

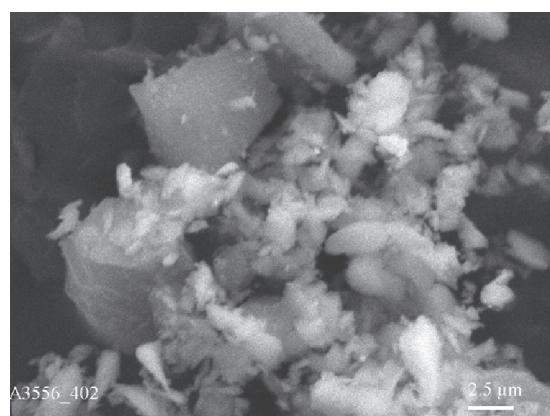
нения. На протяжении спекания величина постоянного тока, проходящего через обрабатываемый порошок, возрастала до 1000 и 1100 А (для композита V_4C_5 – TiB_2), что обеспечивало необходимую температуру обработки, при которой полностью заканчивается процесс уплотнения образцов. Общая продолжительность процесса составляла 180–240 с. В данных условиях температура составляла 1650–1700 °С (для V_4C_5 – TiB_2 и слоистых композитов), 1500 °С (для TiN–AlN). Температуру измеряли термопарой типа ПП-1, расположенной в отверстии матрицы возле образца.

Микроструктуру исходных порошков исследовали на просвечивающем электронном микроскопе “JEM 100-CX11”, а шлифованной поверхности спеченных образцов – на сканирующем электронном микроскопе “Jeol Superprobe 733”.

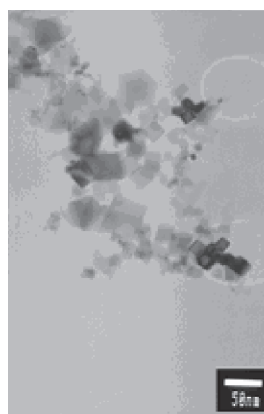
Полученные образцы были оценены по следующим параметрам: пористость (гидростатическое взвешивание), твердость и трещиностойкость (ММТ-2304 при нагрузках от 100 г до 2 кг).

Результаты и их обсуждение

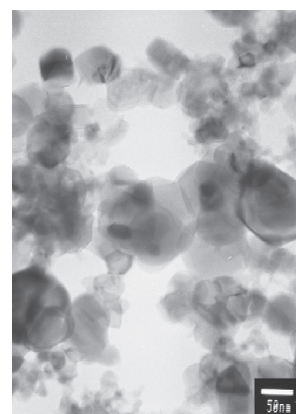
Размер частиц по данным сканирующей электронной микроскопии (“Jeol Superprobe 733”) для V_4C_5 – 5 мкм, для TiB_2 – 3 мкм (рис. 1а). Размер частиц по данным просвечивающей электронной



а) смесь V_4C_5 – TiB_2



б) для частиц TiN



в) для частиц AlN

Рис. 1. Снимки микроструктуры исходных порошков и порошковых смесей по данным сканирующей (а) и просвечивающей (б, в) электронной микроскопии

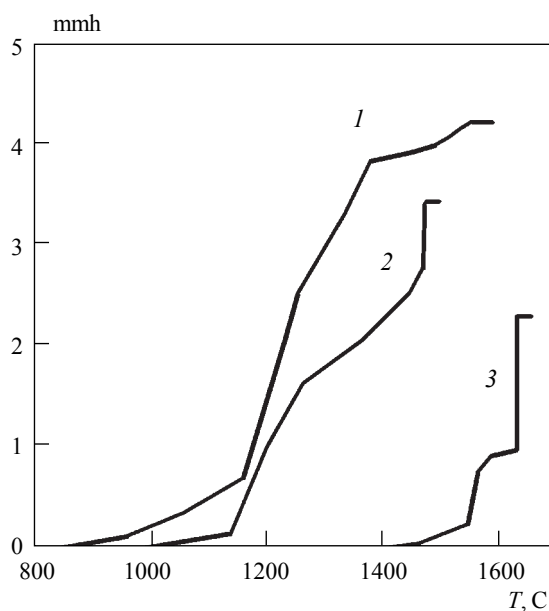


Рис. 2. Изменение высоты образца в зависимости от температуры при консолидации композиционных порошков методом ЭРС: многослойный композит (1), Ti-20Al (2), B_4C-TiB_2 (3)

микроскопии (“JEM 100-CX11”) для порошка TiN – 30 нм (рис. 1б), для AlN – 50 нм (рис. 1в).

Ввиду того, что определить плотность многослойной композиции довольно сложно, уплотнение образцов в зависимости от температуры представлено изменением линейного размера образца (высоты) во время нагрева (рис. 2). Для порошковой смеси Ti-20Al усадка начинается при температуре ~ 1100 °C и завершается при ~ 1500 °C (рис. 2). Характер уплотнения смеси определяет нитрид титана как основной компонент с высокой электропроводностью. В результате ЭРС-консолидации нанопорошков TiN-AlN для композита с содержанием AlN 20 масс.% достигнута плотность 94,7% от теоретической, для композита AlN 35 масс.% – 95,9%. Структура спеченного материала TiN-AlN показана на рис. 3. При использовании метода ЭРС фактор роста зерна не превышал 5, размер зерен AlN составлял 200–300 нм (темная фаза), TiN – 500–1000 нм (светлая фаза).

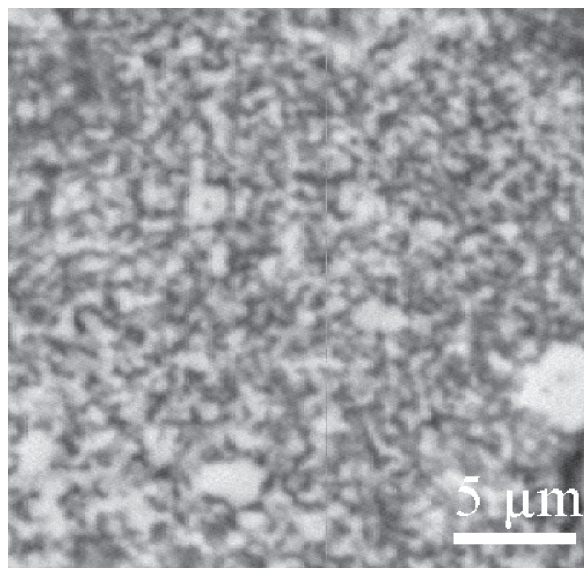


Рис. 3. Снимок микроструктуры спеченного образца Ti-20Al

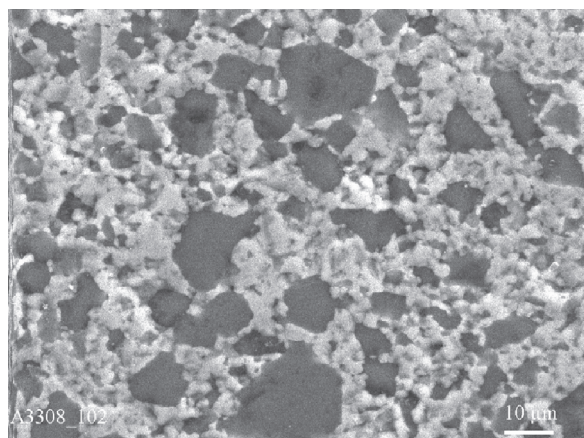


Рис. 4. Снимок микроструктуры спеченного образца B_4C-TiB_2

Для получения удовлетворительной плотности композита B_4C-TiB_2 необходимо достижение более высоких температур порядка 1700–2000 °C [8, 11]. Также следует отметить, что порошки данной композиции имеют микронный размер зерен, что смещает кривые уплотнения в область более высоких температур. Уплотнение образца B_4C-TiB_2 начинается только при температуре ~ 1500 °C и завершается при 1635 °C (рис. 2). Весь процесс усадки с учетом

Таблица. Свойства композитов, консолидированных методом ЭРС

Композиция	Плотность, % от теор.	Твердость, ГПа		Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	
		срез	поверхность	срез	поверхность
B ₄ C–TiB ₂	98,3			6,3	8,9
а) B ₄ C		38,8±1,8	35±1,8		
б) TiB ₂		24,9±1,6	26,8±1,2		
Ti–20Al	94,7	21±0,8	24±1,2	–	4,8
Ti–35Al	95,9	19±1,6	21,4±1,1	–	6,5
Ti–20Al / B ₄ C–TiB ₂	–	18,2±1,3	–	2,7	–
а) B ₄ C		29,6±1,5;		3,8	
б) TiB ₂		21,2±1,4			
Ti–20Al / B ₄ C–TiB ₂ / Ti–35Al	–	11,7±1,2	–	4,1	–
а) B ₄ C		32,1±1,8;		5,9	
б) TiB ₂		19,3±1,3			
Ti–35Al		10,5±1,2		4,9	

выдержки при 1635 °С в течение 45 с занимает 130 с. Усадка в основном происходит во время выдержки образца при высокой температуре, что может свидетельствовать о пластическом течении материала при данных условиях.

Спеченный с помощью ЭРС композиционный материал B₄C–TiB₂ имел плотность ~98% от теоретической. Электронный снимок поверхности образца приведен на рис. 4. Как показала сканирующая электронная микроскопия, размер зерен B₄C составил 7–10 мкм, TiB₂ – менее 5 мкм.

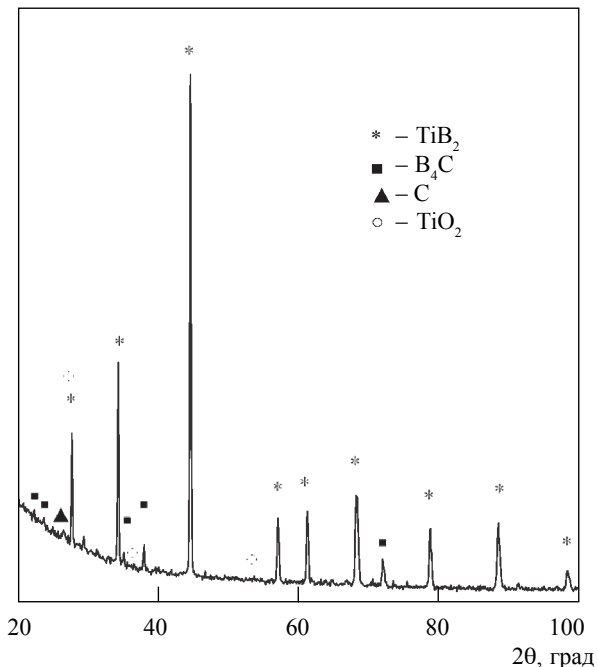


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма спеченного образца B₄C–TiB₂

На рентгеновской дифрактограмме спеченного образца (рис. 5) присутствуют интенсивные линии диборида титана и более слабые – карбида бора. Кроме них, имеются линии графита и рутила (TiO₂), что свидетельствует о частичном окислении диборида титана.

После спекания композиционных материалов Ti–20Al, B₄C–TiB₂, Ti–35Al были проведены эксперименты по ЭРС многослойных композитов на их основе. Получены слоистые материалы, состоящие из двух (Ti–20Al / B₄C–TiB₂) и трех (Ti–20Al / B₄C–TiB₂ / Ti–35Al) слоев.

Многослойная композиция, состоящая из трех слоев, начинает уплотняться значительно раньше за счет боковых слоев TiN–AlN, а уплотнение среднего слоя B₄C–TiB₂ начинается при температуре 1380 °С и протекает более интенсивно до достижения температуры 1593 °С в течение 110 с. На характер уплотнения влияет также толщина слоев: в многослойном композите толщина каждого слоя составляет ~1000 мкм,

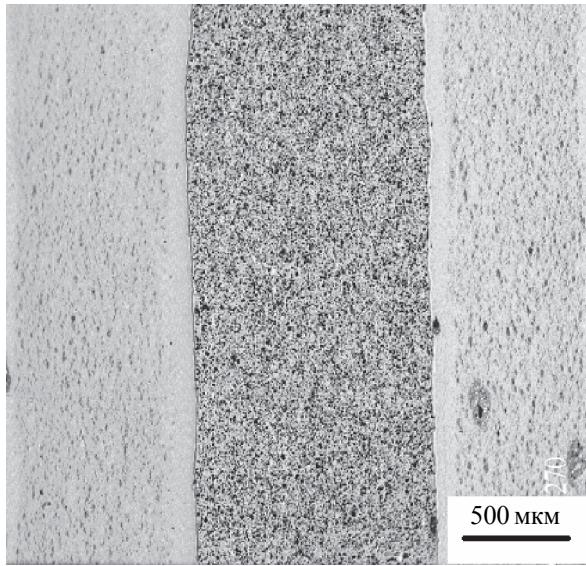
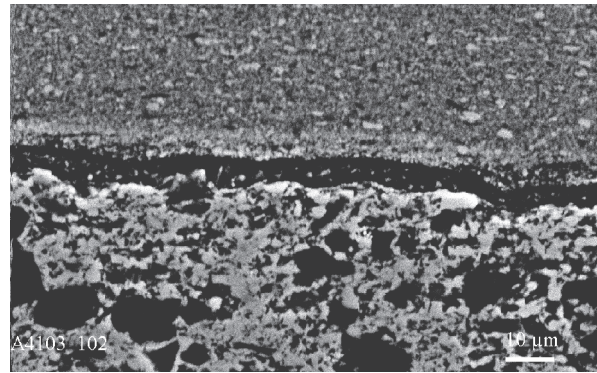


Рис. 6. Структура слоистого композита Ti–20Al/V₄C–TiB₂/Ti–35Al

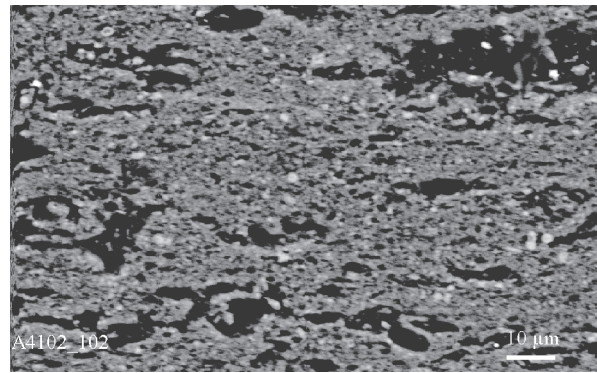
что в 5 раз меньше толщины отдельно спеченных композитов (рис. 6).

Структура слоев TiN–AlN в многослойном композите характеризуется градиентом плотности вдоль оси нагружения. Край слоя TiN–AlN имеют большую плотность в сравнении с центром, при этом отсутствует взаимодействие с образованием вторичных фаз со слоем V₄C–TiB₂ или графитовым пресс-инструментом.

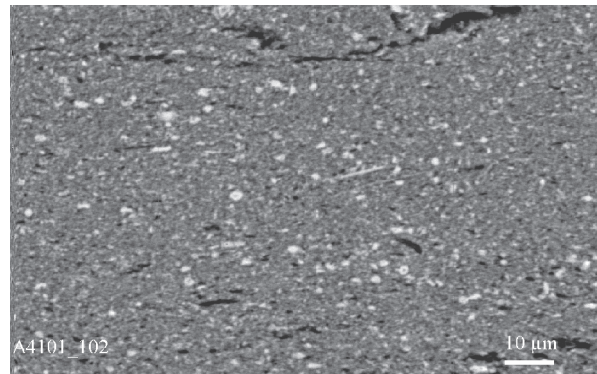
На рис. 7 показано изменение микроструктуры в многослойном композите от слоя к слою. На границе слоев TiN–AlN прослеживается неоднородность структуры от центра к периферийным областям, которые находятся в контакте с графитовым инструментом и слоем V₄C–TiB₂ (рис. 6, 7a). В то же время слой V₄C–TiB₂ демонстрирует гомогенность по всей глубине (рис. 8). Электросопротивление основных компонентов смесей TiN ($30 \cdot 10^{-8}$ – $120 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) и TiB₂ ($\sim 1,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м) меньше или сравнимо с сопротивлением графита пресс-инструмента ($\sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ Ом·м), т. е. имеются предпосылки для разогрева образца “изнутри” [8, 9]. Поскольку объемное содержание проводящей фазы в каждом из слоев превышает 40 об.%, все слои являются прово-



a



б



в

Рис. 7. Снимок микроструктуры слоя Ti–35Al в трехслойном образце: на границе со слоем V₄C–TiB₂ (a); в центре слоя (б); на краю слоя (в)

дящими. Сила тока при таком последовательном соединении будет определяться слоем с наибольшим сопротивлением, которое, в свою оче-

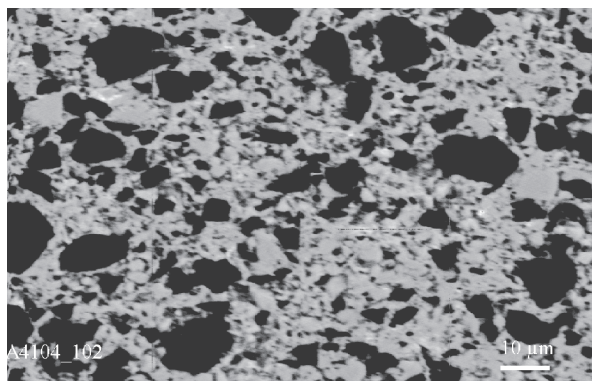


Рис. 8. Снимок микроструктуры слоя $V_4C_1-TiB_2$ в трехслойном образце

редь, зависит от пористости и количества слабопроводящей фазы. Кроме того, при последовательном соединении в областях с наибольшим сопротивлением выделяется большее количество тепла. По-видимому, более высокая плотность пограничных областей слоев $TiN-AlN$ свидетельствует о том, что именно они разогревались до более высокой температуры

и, следовательно, имели наибольшее электросопротивление.

Механические свойства полученных композиционных материалов приведены в таблице. Как видно из таблицы, свойства слоистых композитов уступают свойствам каждого из материалов, спеченного отдельно.

Поскольку порошок $V_4C_1-TiB_2$ был достаточно крупным и на фотографиях микроструктуры четко видны две фазы, микротвердость была измерена для каждой из фаз. Измерения твердости проводились на поверхности, контактировавшей с пуансоном, и на срезе образца.

Для трехслойного композита построен график изменения твердости каждого слоя в зависимости от его толщины (рис. 9).

Как видно из графика, твердость среднего слоя снижается от максимальной отметки 24 ГПа до ~15 ГПа вблизи границ раздела слоев, твердость слоя $Ti-20Al$ (который находился под верхним пуансоном) меняется по параболической функции, т. е. возрастает на краю образца (~16 ГПа) и вблизи границы раздела слоев

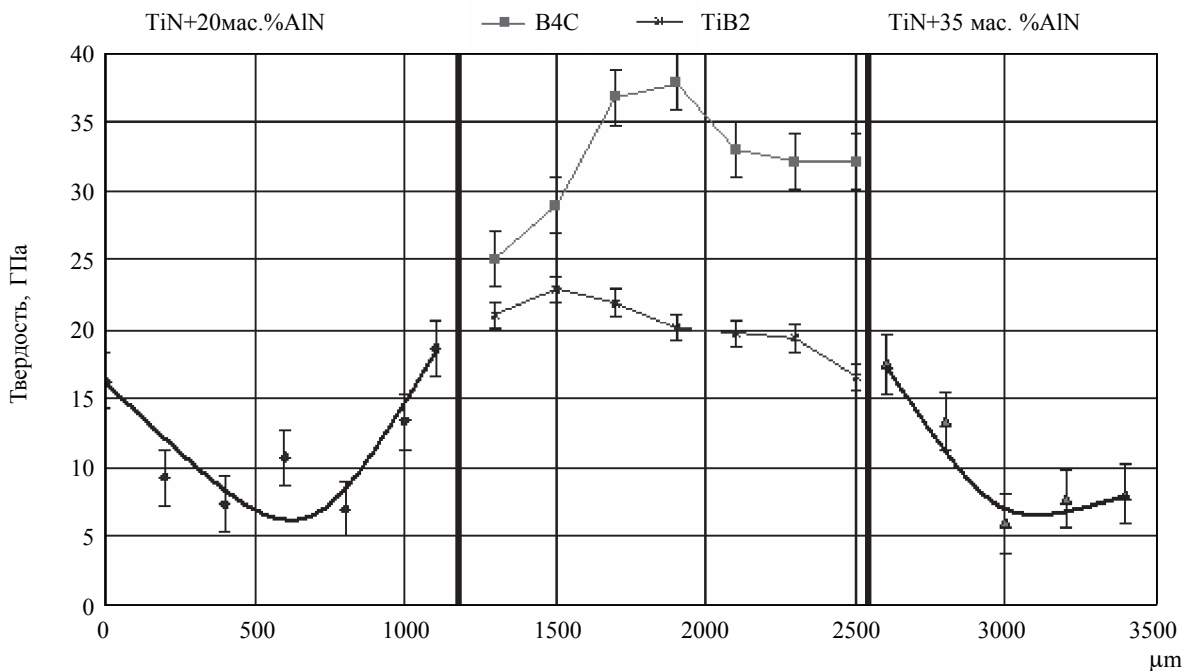


Рис. 9. Изменение твердости слоистого композита: $Ti-20Al$ (1-й слой), $V_4C_1-TiB_2$ (2-й слой), $Ti-35Al$ (3-й слой)

(~19 ГПа), твердость слоя Ti–35Al имеет максимальное значение у границы раздела слоев (~17 ГПа) и снижается к краю образца до (~8 ГПа).

Методом электроразрядного спекания получен слоистый композиционный материал, состоящий из трех слоев TiN–35Al / B_4C –TiB₂ / Ti–20Al, в котором наиболее твердым является средний слой.

Выводы

Методом электроразрядного спекания получены композиционные материалы B_4C –TiB₂ и TiN–AlN. При выбранных режимах спекания удалось получить материал системы TiN–AlN, в котором средний размер зерен AlN составляет 200–300 нм, TiN – 500–1000 нм. Достигнуты значения твердости 21–24 ГПа и трещиностойкости ~6,5 МПа м^{1/2} для материалов Ti–20Al и Ti–35Al, спеченных при температуре 1500 °С до плотности ~95% от теоретической. Для материала B_4C –TiB₂, спеченного при 1700 °С до плотности ~98% от теоретической, получена твердость на уровне 35–38 ГПа и трещиностойкость ~6,3 МПа м^{1/2}.

Показана возможность получения многослойных композиционных материалов на основе B_4C –TiB₂ и TiN–AlN с помощью ЭРС. Выявлено, что в таких композитах наблюдается неоднородность структуры и свойств в слоях TiN–AlN, что объясняется характером прохождения электрического тока через данные образцы.

Електророзрядним спіканням отримано композиційні матеріали в системах B_4C –TiB₂ і TiN–AlN, а також багатощарові композити на їхній основі. Досягнуто значень твердості 21–24 ГПа та трещиностійкості ~6,5 МПа м^{1/2} для композитів на основі TiN–AlN і 35–38 ГПа та ~6,3 МПа м^{1/2} для композитів на основі B_4C –TiB₂.

Ключові слова: електророзрядне спікання, TiN–AlN, B_4C –TiB₂

Spark Plasma Sintering used to consolidate composites in the systems B_4C –TiB₂, TiN–AlN and multilayer composites. Hardness around 21–24 GPa and fracture toughness ~6,5 MPa m^{1/2} achieved for the composites based on TiN–AlN and 35–38 GPa, ~6,3 MPa m^{1/2} for the composites based on B_4C –TiB₂.

Key words: spark plasma sintering, TiN–AlN, B_4C –TiB₂

1. *Електроерозійні властивості кераміки на основі карбиду бору, фазовий склад, структура і властивості захисних електроіскрових покриттів / Ю.Г. Ткаченко, В.Ф. Бритун, Г.О. Бовкун, Д.З. Юрченко // Порошковая металлургия. – 2005. – № 11–12. – С. 27–36.*
2. *Скорюход В.В. Слоистые композиты: структурная классификация, теплофизические и механические свойства // Порошковая металлургия. – 2003. – № 9–10. – С. 1–12.*
3. *Григорьев О.Н., Мосина Т.В., Бродниковский Н.П. Горячепрессованные композиты системы TiN–AlN // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 9. – С. 32–36.*
4. *Райченко А.И., Попов В.П., Деревянко А.В. Сплавообразование в гетерогенной системе под действием электрического тока // Порошковая металлургия. – 2003. – № 5–6. – С. 16–20.*
5. *Витязь П.А., Капцевич В.М., Белявин К.Э. Состояние и перспективы развития технологии спекания порошковых материалов электрическим током. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 35 с.*
6. *Han Won J., Hun Kim K. Sintering of attrition-milled TiN powders using a spark plasma sintering technique // Journal of ceramic processing research. – 2002. – V. 3, N 3. – P. 166–170.*
7. *Liang Q., Heping Zh., Cuiwei L. Microstructure and thermal conductivity of plasma sintering AlN ceramics // Materials Science and Engineering B. – 2003. – V. 99. – P. 102–105.*
8. *Особо тугоплавкие элементы и соединения / Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, З.Г. Галиакбаров, А.И. Каштанов. – М.: Металлургия, 1968. – 376 с.*
9. *Самсонов Г.В. Нитриды. – К.: Наукова думка, 1969. – 380 с.*
10. *Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders. / Angerer P., Yu L.G., Khor K.A. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25, N 11. – P. 1919–1927.*
11. *In situ boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering / Dudina V., Hulbert M., Jiang D. et al. // Journal of Materials Science. – 2008. – V. 43. – P. 3569–3576.*