

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович¹, А.В. Копылов¹, В.А. Кукареко²

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОРОШКА ДИБОРИДА ТИТАНА,
СПЕЧЕННОГО ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

²ГНУ «Объединенный институт машиностроения»
ул. Академическая, 12, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Статья поступила в редакцию 24 июня 2011 года

Изучено влияние среднего размера частиц исходного порошка на физико-механические свойства диборида титана, спеченного под высоким давлением. Исходные порошки TiB₂ со средним размером частиц 400 нм, 5 и 50 мкм спекались в аппарате высокого давления типа наковальни с углублением под давлением 4 GPa в диапазоне температур 800–1900 °С. Представлены результаты по измерению плотности, микротвердости и модуля упругости спеченных образцов и показана их взаимосвязь со средним размером частиц исходного порошка.

Ключевые слова: диборид титана, спекание под высоким давлением, температура, кинетика спекания, физико-механические свойства

1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам (высокие температура плавления, микротвердость и электропроводность, а также хорошая коррозионная стойкость) керамика на основе диборида титана находит применение в качестве режущего и износостойкого материала в элементах брони и в составе выпарных тиглей для установок вакуумной металлизации [1–5]. Наличие сильной ковалентной связи обуславливает трудности получения высокоплотных материалов из диборида титана обычным спеканием. Поэтому часто для изготовления изделий из этого материала применяют метод горячего прессования [6,7]. Однако высокая температура и длительность процесса спекания вызывают интенсивный рост зерен, что, в свою очередь, может приводить к снижению физико-механических свойств материала. Использование высоких давлений является одним из эффективных способов решения данной проблемы [8–10].

Методами рентгеноструктурного анализа ранее было показано, что сжимаемость диборида титана при барической обработке в направлении гекса-

гональной оси примерно вдвое больше, чем в плоскости базиса [11], а после термобарической обработки наблюдается значительная анизотропия остаточных микроискажений его кристаллической решетки [12].

Кинетика спекания порошка TiB_2 под высоким давлением изучена авторами работы [13]. Установлено, что процесс уплотнения включает две стадии. Первая отличается высокой скоростью уплотнения и низкой энергией активации, что обусловлено фрагментацией и контактным проскальзыванием частиц порошка. На второй стадии процесс уплотнения протекает за счет пластического течения в сочетании с диффузией по вакансиям в металлической подрешетке.

Структурные превращения диборида титана в условиях высоких давлений и температур были изучены в работе [14]. Показано, что пластическая деформация TiB_2 при давлении менее 7.7 GPa и температуре ниже 2200°C происходит за счет проскальзывания и интенсивного измельчения зерен. Установлена важная роль первичной и собирательной рекристаллизации в процессе формирования зеренной структуры керамики TiB_2 в условиях высоких давлений и температур.

В то же время в литературе отсутствуют сведения о взаимосвязи деформации на стадии обжата порошка и при последующем нагреве под давлением.

Целью данной работы является исследование уплотнения порошков диборида титана различной зернистости при термобарической обработке, а также физико-механических свойств спеченных образцов.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных использовали порошки TiB_2 со средним размером частиц 400 nm, 5 и 50 μm . Заготовки диаметром 11 mm и высотой 5 mm были получены прессованием в стальной пресс-форме под давлением 1 GPa. Для термобарической обработки использовали модифицированное устройство высокого давления типа наковальни с углублением [15]. Образцы подвергали сжатию под давлением 4 GPa и выдержке как без нагрева при комнатной температуре, так и с нагревом в диапазоне температур 800–1900°C. Параметры процесса термобарической обработки контролировали с использованием компьютера [16].

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Микротвердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 1 N с выдержкой 10 s. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3. Микроструктурные исследования выполнены при помощи оптического микроскопа LEICA DM IRM.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и в табл. 1 показана зависимость физико-механических свойств образцов диборида титана от температуры термобарической обработки и размера частиц исходного порошка.

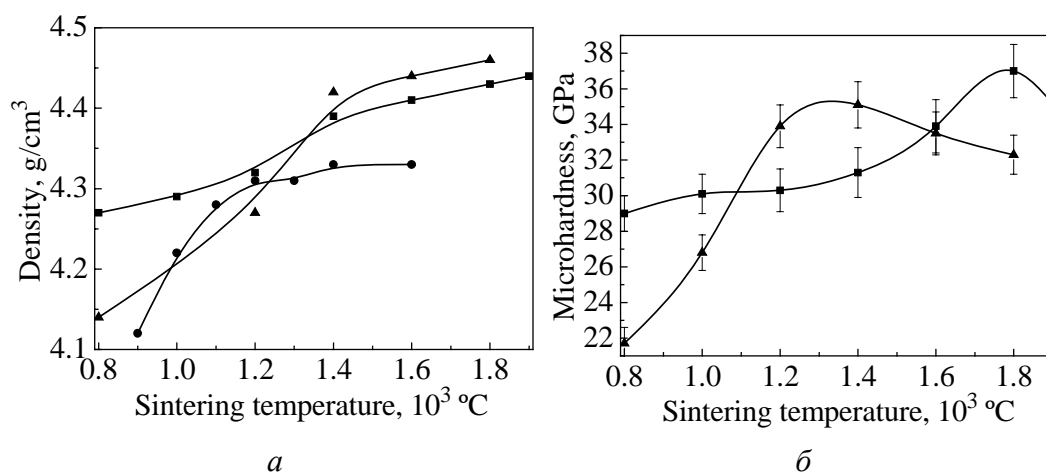


Рис. 1. Зависимости плотности (*a*) и микротвердости (*б*) TiB_2 от температуры термобарической обработки и размера частиц исходного порошка: \bullet – 400 nm, \blacktriangle – 5 μm , \blacksquare – 50 μm

Таблица 1

Зависимость модуля упругости TiB_2 от температуры термобарической обработки и размера частиц исходного порошка

$T, ^\circ\text{C}$	E, GPa	
	$d_s \sim 5 \mu\text{m}$	$d_s \sim 50 \mu\text{m}$
1000	227	241
1200	257	260
1400	493	376
1600	353	384

Как следует из рис. 1, *a*, наибольшая интенсивность уплотнения порошков характерна для низкотемпературной (до 1200–1400°C) области спекания. При этом наиболее активно уплотняется порошок с размером частиц 400 nm, что связано с их более высокой поверхностной энергией. Максимальная величина плотности образцов достигает 94%. С увеличением зернистости порошка диборида титана плотность образцов в низкотемпературной области спекания возрастает, а температура перехода к более «медленной» высокотемпературной стадии уплотнения повышается с 1200 до 1400°C, и этот переход становится менее выражен, что свидетельствует об изменении механизма уплотнения порошка. Более высокую плотность образцов из самого грубого порошка с размером частиц 50 μm в низкотемпературной области можно объяснить большей степенью уплотнения в процессе барической обработки (перед включением нагрева) за счет дробления частиц порошка и их более плотной укладки. Однако в диапазоне температур 1200–1400°C наблюдается существенная интенсификация процесса уплотнения порошка со средним размером частиц 5 μm . В итоге наиболее высокую плотность имеют образцы после спекания при температурах 1400–1800°C. При этом максимум их физико-механических свойств достигается в диапазоне температур

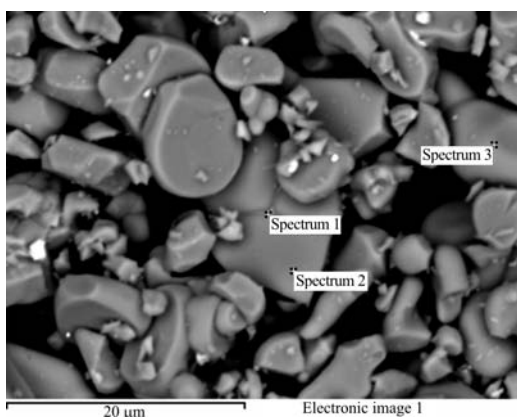


Рис. 2. Микроструктура исходного порошка TiB_2 со средним размером частиц $5 \mu m$

спекания $1300-1500^\circ C$, в то время как в случае использования более крупного ($50 \mu m$) порошка этот диапазон составляет $1700-1900^\circ C$ (рис. 1, б, табл. 1).

Анализ химического состава указанного порошка (рис. 2) показал, что он содержит 58.32 wt\% титана и 41.68 wt\% бора.

Микроструктура образцов, полученных в результате термобарической обработки порошка TiB_2 со средним размером частиц $5 \mu m$, представлена на рис. 3. Из рисунка

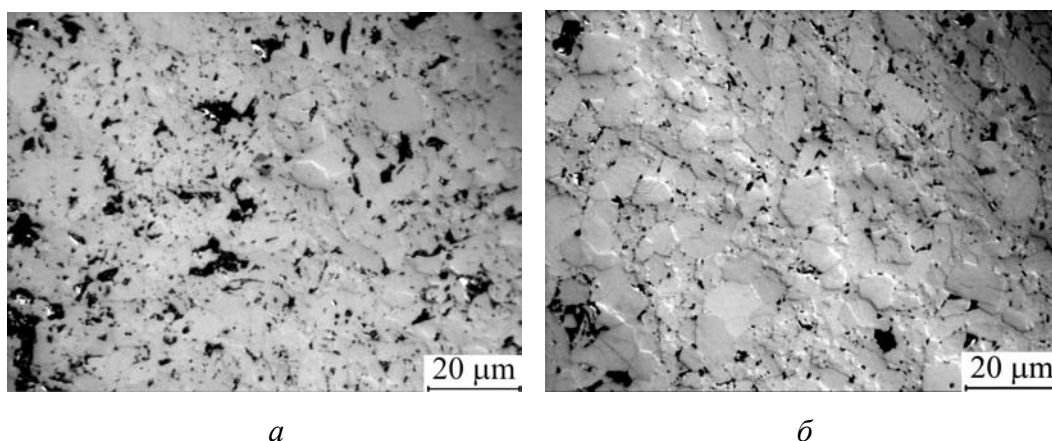


Рис. 3. Микроструктура образцов TiB_2 , полученных при температурах $1600^\circ C$ (а) и $1800^\circ C$ (б)

видно, что, хотя увеличение температуры спекания от 1600 до $1800^\circ C$ приводит к укрупнению зерен TiB_2 вследствие протекания рекристаллизационных процессов, средний размер зерна при этом не превышает $10 \mu m$.

Результаты рентгеновской съемки исходного и обжатого под давлением 4 GPa порошка со средним размером частиц $5 \mu m$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физическое уширение дифракционных линий 101 и 202 фазы TiB_2

Состояние порошка	Физическое уширение β , 10^{-3} rad		β_{202}/β_{101}
	101	202	
Исходное	0.48	1.86	3.88
После барической обработки (4 GPa)	2.62	7.31	2.79

Из представленных данных по физическому уширению дифракционных линий 101 и 202 фазы TiB_2 следует, что в исходном состоянии частицы диборида титана содержат относительно малое количество дефектов кристаллической решетки (дислокаций, вакансий и т.п.). На данный факт указывают сравнительно невысокие значения физического уширения дифракционных линий. При этом величина β пропорциональна $\text{tg}\theta$ (где θ – угол рассеяния рентгеновского излучения), а величина отношения β_{202}/β_{101} составляет 3.8–3.9, что согласуется с данными [17] о наличии некоррелированного хаотического распределения линейных дефектов кристаллической решетки II класса по объему частиц TiB_2 в исходном состоянии.

После воздействия на порошок TiB_2 давлением 4 GPa регистрируется существенное возрастание величин физического уширения дифракционных линий фазы TiB_2 . Для рефлекса 202 величина β_{202} достигает значения $7.31 \cdot 10^{-3}$ rad, а отношение β_{202}/β_{101} составляет 2.79. Высокие значения физического уширения и величины отношения β_{202}/β_{101} для порошка TiB_2 , подвергнутого барической обработке, подтверждают образование большого количества дислокаций и дислокационных скоплений в кристаллах и указывают на протекание в них развитой пластической деформации в процессе обработки высоким давлением. При этом уменьшение отношения β_{202}/β_{101} может свидетельствовать в пользу увеличения дисперсности порошка диборида титана после воздействия высокого давления за счет дробления частиц, как отмечалось ранее в работе [18].

Зависимости величины физического уширения дифракционных линий 101 и 202 TiB_2 от температуры термобарической обработки приведены на рис. 4. Профиль линии (211) исходного порошка TiB_2 и образцов на его основе показан на рис. 5.

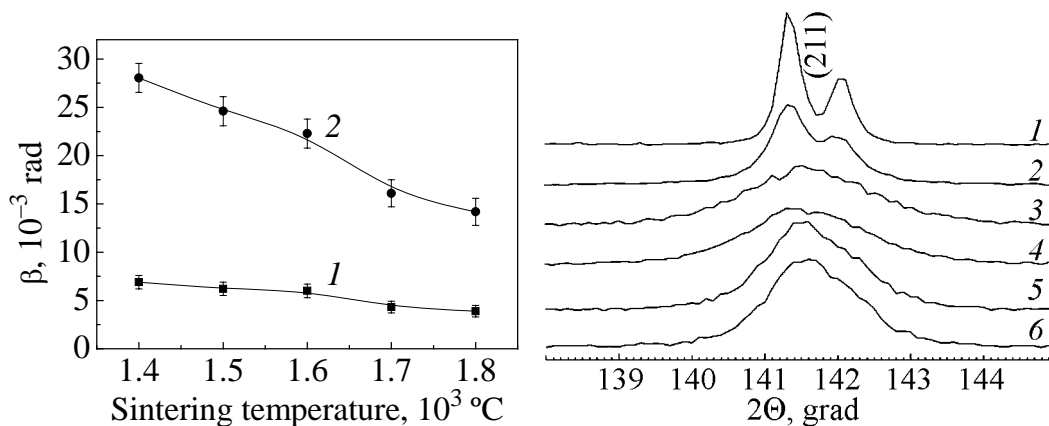


Рис. 4. Зависимость величины физического уширения дифракционных линий 101 (кривая 1) и 202 (кривая 2) TiB_2 от температуры термобарической обработки

Рис. 5. Профиль линии 211 исходного порошка TiB_2 и образцов на его основе в зависимости от температуры термобарической обработки, °C: 1 – исходный порошок, 2 – 20, 3 – 1400, 4 – 1500, 5 – 1700, 6 – 1800

Как видно из табл. 2 и рис. 4, 5, термобарическая обработка при температурах 1400–1600°C приводит к существенному возрастанию уровня значений физического уширения дифракционных линий TiB₂, что связано с интенсивным протеканием процессов пластического течения в поликристаллах диборида титана, которые сопровождаются накоплением в них линейных дефектов и микродеформацией кристаллической решетки TiB₂. При этом величина физического уширения пропорциональна tgθ, что свидетельствует о высокой концентрации дислокаций в поликристаллах. После обработки в этих температурных режимах также регистрируется интенсивное возрастание плотности и твердости материала (см. рис. 1) и снижение его пористости (рис. 2).

С повышением температуры спекания до 1700–1800°C наблюдается более резкое уменьшение величин физического уширения дифракционных линий вследствие развития рекристаллизационных процессов и понижения внутренних напряжений в материале при высокотемпературной выдержке. Этим же обусловлено и некоторое снижение микротвердости образцов, спеченных при повышенных температурах (рис. 2). Следует отметить, что даже при высоких (1700–1800°C) температурах термобарической обработки величина физического уширения линий 101 и 202 TiB₂ приблизительно в 2 раза выше, чем после барической обработки, что свидетельствует о высоком уровне внутренних напряжений в спеченном материале.

В табл. 3 приведены некоторые свойства диборида титана, полученного нами в сравнении с результатами других работ [6,7,9]. Как следует из таблицы, свойства TiB₂, спеченного нами под давлением 4 GPa, сопоставимы с данными работ [6,7], где указанный материал был получен методом горячего прессования. Однако в нашем случае температура спекания на 400°C ниже, а время спекания намного (в 15 раз) меньше. Диборид титана, полученный при давлении 3 GPa [9], имеет более низкую микротвердость. Это можно объяснить очень высокой температурой спекания, приводящей к интенсивной рекристаллизации и существенному снижению физико-механических свойств материала.

Таблица 3

Методы получения и свойства керамики на основе диборида титана

Исходный порошок	Метод спекания	Режимы спекания			ρ, g/cm ³	ρ _{rel} , %	Размер зерна, μm	HV _{0.1} , GPa	E, GPa	Источник
		Давление	T, °C	τ, min						
~ 400 nm	Под высоким давлением	4 GPa	1600	5	4.32	95.6	–	30	–	Данная работа
~ 5 μm			1400	2	4.44	98.2	~ 10	35	493	
~ 50 μm						4.43	98.0	–	37	
~ 1.5 μm	Горячее прессование	45 MPa	1800	60	–	~ 99	~ 12	–	–	[6]
~ 3 μm		30 MPa			4.48	99.1	~ 20	35	512	[7]

4. Выводы

Таким образом, установлено, что в процессе термобарической обработки при температурах до 1200–1400°C наиболее активно уплотняется порошок с размером частиц 400 nm, что связано с высокой поверхностной энергией его частиц. С увеличением зернистости порошка плотность образцов в низкотемпературной области спекания возрастает, а температура перехода к более «медленной» высокотемпературной стадии уплотнения повышается с 1200 до 1400°C, и переход становится менее выраженным. Это свидетельствует о различных механизмах уплотнения исследуемых порошков.

В случае ультрадисперсного (400 nm) порошка главную роль может играть взаимное проскальзывание частиц под действием капиллярных сил и уплотнение за счет рекристаллизационного роста зерен. В то же время более крупный (50 μm) порошок может уплотняться в первую очередь за счет дробления его частиц под действием высокого давления. Наибольшую плотность после спекания при высоких (1400–1800°C) температурах имеют образцы на основе порошка со средним размером частиц 5 μm. При этом максимум их физико-механических свойств достигается в диапазоне температур спекания 1300–1500°C, в то время как в случае использования более крупного (50 μm) порошка этот диапазон составляет 1700–1900°C.

С использованием рентгеноструктурного анализа установлено, что уже в процессе барической обработки порошка TiB₂ (5 μm) под давлением 4 GPa при комнатной температуре в материале образуется большое количество дислокаций и дислокационных скоплений, а также происходят измельчение и пластическая деформация частиц. После термобарической обработки уровень дефектности кристаллической решетки диборида титана повышается. С ростом температуры термобарической обработки до 1700–1800°C наблюдается незначительный (до 10 μm) рост зерна вследствие рекристаллизационных процессов.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., проф. В.Н. Чувильдееву и м.н.с. Ю.А. Лопатину (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия) за помощь в проведении микроструктурных исследований, а также доктору П. Климчику (Институт передовых технологий, Краков, Польша) за помощь в измерении модуля упругости образцов.

1. *Ronald G. Munro*, J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. **105**, 709 (2000).
2. *R.A. Cutler*, Engineering Materials Handbook, Ceramic and Glass, Vol. 4, ASM International, Materials Park, OH (1991).
3. *A.D. McLeod, J.S. Haggerty, D.R. Sadoway*, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 705 (1984).
4. *B. Basu, G.B. Raju, A.K. Suri*, International Materials Reviews **51**, 352 (2006).
5. *G.B. Raju, B. Basu*, Key Engineering Materials **395**, 89 (2009).

6. Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan, J. Eur. Ceram. Soc. **22**, 1045 (2002).
7. R. Konigshofe, S. Furnsinn, P. Steinkellner, W. Lengauer, R. Haas, K. Rabitsch, M. Scheerer, Int. J. of Ref. Met. and Hard Mat. **23**, 350 (2005).
8. A.V. Karylou, V.S. Urbanovich, V.A. Kukareko, Processing and Application of Ceramics **2**, № 1, 9 (2008).
9. S.K. Bhaumik, C. Divakar, A.K. Singh, G.S. Upadhyaya, Mater. Sci. Eng. **A279**, 275 (2000).
10. I. Sulima, P. Figiel, M. Susniak, M. Swiatek, Archives of Materials Science and Eng. **28**, 687 (2007).
11. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.Д. Янович, в сб: Фізика і техніка високих давлень, вып. 21, 3 (1986).
12. И.И. Тимофеева, в кн.: Влияние высоких давлений на вещество, Т.1. Влияние высоких давлений на структуру и свойства веществ, А.В. Курдюмов, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский и др. (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
13. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович, Сверхтвердые материалы № 6, 27 (1989).
14. Г.С. Олейник, Ю.И. Лежненко, В.Ф. Бритун, Н.П. Семенов, Сверхтвердые материалы № 2, 26 (1992).
15. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский, Весці АНБ, Сер. фіз.-тэхн. навук **1**, 42 (1994).
16. V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **42**, № 1–2, 19 (2003).
17. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, Москва (1982).
18. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, Т.И. Леонович, Порошковая металлургия № 7, 37 (1987).

В.С. Урбанович, А.В. Копилов, В.А. Кукареко

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКУ ДИБОРИДУ ТИТАНУ, СПЕЧЕНОГО ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ

Вивчено вплив середнього розміру частинок первинного порошку на фізико-механічні властивості дибориду титану, спеченого під високим тиском. Первинні порошки TiB_2 з середнім розміром частинок 400 nm, 5 і 50 μm спікалися в апараті високого тиску типу ковадла з заглибленням під тиском 4 GPa в діапазоні температур 800–1900°C. Представлено результати з вимірювання густини, мікротвердості та модуля пружності спечених зразків і показано їх взаємозв'язок з середнім розміром частинок первинного порошку.

Ключові слова: диборид титану, спікання під високим тиском, температура, кінетика спікання, фізико-механічні властивості

V.S. Urbanovich, A.V. Kopylov, V.A. Kukareko

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIBORIDE POWDER SINTERED UNDER HIGH PRESSURE

In the given work the effect of the average particle size of the initial powder on physical and mechanical properties of titanium diboride sintered under high pressure has been investigated. The initial TiB_2 powders with the average particle size of 400 nm, 5 and 50 μm were sintered in a high-pressure anvil-type apparatus under the pressure of 4 GPa in the temperature range of 800–1900°C. The results of measurement of density, microhardness and the modulus of elasticity of sintered samples are presented and their interrelation with the average size of particles of the initial powder is shown.

Keyword: titanium diboride, sintering under high pressure, temperature, physical and mechanical properties, sintering kinetics

Fig. 1. The TiB_2 density (a) and microhardness (\bar{b}) vs the temperature of thermobaric treatment and the particle size of the initial powder: \bullet – 400 nm, \blacktriangle – 5 μm , \blacksquare – 50 μm

Fig. 2. Microstructure of the TiB_2 initial powder with the average particle size of 5 μm

Fig. 3. Microstructure of the TiB_2 samples obtained at 1600°C (a) and 1800°C (b)

Fig. 4. Physical broadening of diffraction lines 101 (curve 1) and 202 (curve 2) of TiB_2 vs the temperature of thermobaric treatment

Fig. 5. The profile of 211 line of the TiB_2 initial powders and the samples formed on its base depending on the temperature of thermobaric treatment, °C: 1 – the initial one, 2 – 20, 3 – 1400, 4 – 1500, 5 – 1700, 6 – 1800