

Влияние различных технологических условий на процессы реакционного электроразрядного спекания композиции TiN—TiB₂

А. С. Петухов

Установлена возможность синтеза композиции TiN—TiB₂ методом реакционного электроразрядного спекания при относительной плотности полученных образцов 64—99%. Использование в качестве исходных реагентов TiH₂ и BN уменьшает тепловой эффект химической реакции. Максимальный тепловой эффект имеют реакции с участием Ti в качестве исходного реагента. Образцы, спекленные на установке ЭРАН 2/1, имеют более высокий уровень свойств по сравнению с образцами, спекленными на установке Simito.

Введение

В последние годы большой интерес исследователей и разработчиков в сфере режущих и абразивных материалов привлекает композиция TiN—TiB₂ благодаря удачному сочетанию механических и термохимических свойств [1, 2]. Данная композиция может быть получена самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) [3], спеканием при высоких давлении и температуре (СВД) [4], реакционным электроразрядным спеканием (ЭРС) [1, 2] и реакционным горячим прессованием [5, 6]. Недостатками этих методов являются: введение дополнительной операции дегидрирования [5], достаточно длительный размол (до 25—70 ч) исходных порошковых смесей с пластическим Ti в качестве металлической составляющей [1, 4], необходимость использования защитной среды при высокотемпературном синтезе и консолидации композиции [3], использование атмосферы азота высокого давления [2, 6].

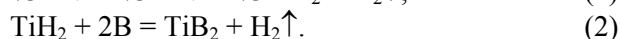
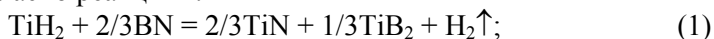
Перспективным является получение керамического композиционного материала TiN—TiB₂ методом ЭРС порошковой смеси TiH₂—BN в графитовой пресс-форме [7]. Преимущества данного технологического подхода, которые упрощают процесс, в сравнении с методами работ [1—6] — использование в качестве исходного сырья хрупкого, хорошо измельчающегося TiH₂, что приводит к уменьшению времени операции смешивания-размола до 1 мин; совмещение дегидрирования и начальной стадии спекания (синтеза TiN—TiB₂) и обусловленное этим взаимодействие активного атомарного водорода с нитридом бора, которое обеспечивает интенсификацию образования композиции TiN—TiB₂ [8]; получение в качестве промежуточного реагента активного металлического титана (продукта дегидрирования); применение как дополнительного источника нагрева процессов рекомбинации атомарного водорода и горения молекулярного водорода; использование H₂ в качестве защитной среды в начальной стадии спекания, газовой смеси CO + N₂ — в средней и конечной стадиях спекания (CO — результат окисления поверхности графитовой пресс-формы кислородом воздуха).

Цель работы — исследование синтеза плотной композиции TiN—TiB₂ с различным соотношением компонентов методом электроразрядного

спекания при варьировании технологических параметров (температуры, времени спекания, защитной среды, скорости нагрева, наличия или отсутствия стадии дегидрирования).

Экспериментальные материалы и методики

В качестве исходного сырья для получения образцов использовали порошковые смеси $TiH_2 + BN$, $TiH_2 + BN + TiN$, $TiH_2 + BN + B$ с соотношениями исходных компонентов, соответствующими содержанию в конечных образцах 20—80% (мас.) TiB_2 , а также стехиометрическим соотношениям согласно реакциям:



Гидрид титана получен на основе иодидного титана. Тетрагональная структура TiH_2 свидетельствует о более высоком содержании водорода.

Исходные порошковые смеси № 1—3 (табл. 1) получены смешиванием-размолом в течение 1 мин в атмосфере воздуха в планетарно-центробежной мельнице. Соотношение шары : смесь составляло 10 : 1, скорость вращения барабанов — 1630 об/мин. Микроструктуры исходных порошков и размолотых смесей представлены на рис. 1. Продукты размола смешивали в агатовой ступке в этиловом спирте с порошками TiN и B в соответствующих соотношениях (табл. 1, 2). Синтез и спекание композиций проводили двумя методами.

Метод 1. Установка ЭРАН 2/1 (ИПМ НАН Украины) [7]. Спекание осуществляли в графитовой пресс-форме на воздухе при непосредственном прохождении суперпозиции электрических токов: постоянного плотностью $J = 5 \cdot 10^6 \text{ А/м}^2$ и переменного плотностью $J = (2,0—2,5) \cdot 10^6 \text{ А/м}^2$ и частотой $f = 5 \text{ кГц}$. Общее время спекания — 180 с. Во время обработки к порошковой смеси прикладывалось давление 60—80 МПа. Кроме уплотнения порошковой смеси, давление необходимо также и для обеспечения надлежащего электрического контакта частиц порошковой смеси с графитовыми пуансонами. Скорость нагрева — 28—42 °С/с.

Т а б л и ц а 1. Свойства исходных и измельченных порошков и смесей

| Порошок | Результаты РФА | $S_{уд}$, м ² /г | $d_{ср}$, мкм | O, % (мас.) | Fe, % (мас.) |
|------------------------|--|------------------------------|----------------|-------------|--------------|
| TiH_2 | TiH_2 тетрагон. | 0,233 | 8,31 | 0,13 | 0,04 |
| BN | $BN + B_2O_3$ ср. | 2,820 | 0,93 | 5,40 | 0,03 |
| B | B^1 ромб + $B_2O_3^2$ + $B_{гетр.о.сл.} + \beta-B_{о.сл.}$ | 5,9 | 0,429 | 3,71 | 0,04 |
| TiN | TiN | 16,06 | 0,069 | 3,68 | 0,06 |
| Смесь № 1 ³ | $TiH_2 + BN_{сл.} + B_2O_3_{о.сл.}$ | 5,19 | 0,410 | 2,63 | 0,16 |
| Смесь № 2 ⁴ | $TiH_2 + BN_{о.сл.}$ | 12,73 | 0,161 | 4,03 | 0,09 |
| Смесь № 3 ⁵ | $TiH_2 + BN_{о.сл.}$ | 10,77 | 0,186 | 2,06 | 0,10 |

Примечание: 1 — очень размытые линии; 2 — очень четкие и острые линии; 3 — продукт размола исходной порошковой смеси 75,9% (мас.) $TiH_2 + 24,1%$ (мас.) BN; массовое соотношение $TiH_2 : BN = 3,2$; 4 — то же 83,1% (мас.) $TiH_2 + 16,9%$ (мас.) BN; $TiH_2 : BN = 4,9$; 5 — то же 90,6% (мас.) $TiH_2 + 9,4%$ (мас.) BN; $TiH_2 : BN = 9,6$.

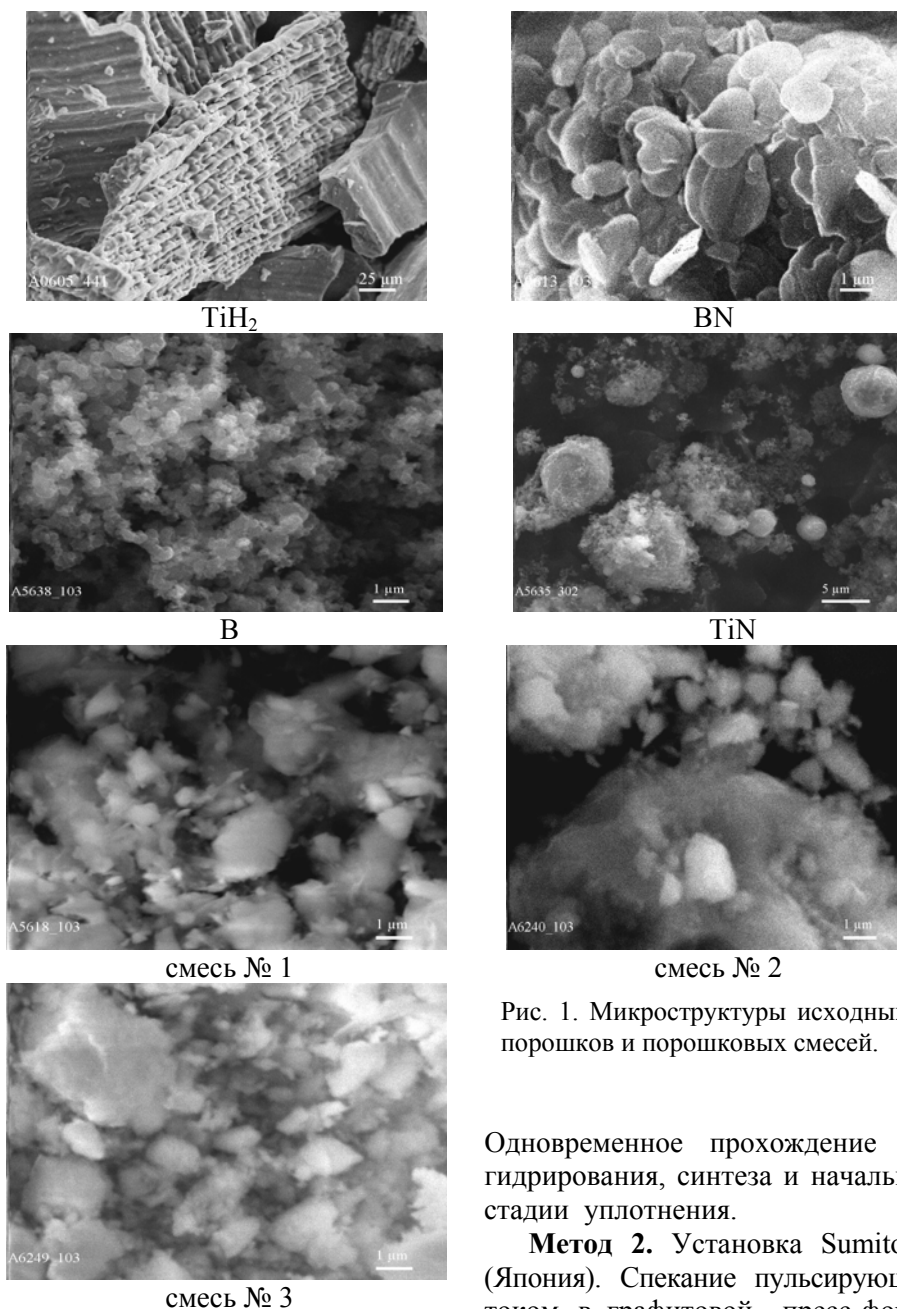


Рис. 1. Микроструктуры исходных порошков и порошковых смесей.

Одновременное прохождение дегидрирования, синтеза и начальной стадии уплотнения.

Метод 2. Установка Sumitomo (Япония). Спекание пульсирующим током в графитовой пресс-форме в атмосфере аргона с предварительным дегидрированием в вакууме 0,133 Па. Общее время спекания — 480—670 с, давление подпрессовки — 40 МПа, скорость нагрева — 2—4 °С/с.

Электронно-микроскопический анализ образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как следует из табл. 1, исходные порошки BN, B и TiN имеют довольно высокие площадь удельной поверхности и содержание кислорода по сравнению с TiH₂. Порошок бора содержит дисперсную составляющую

Т а б л и ц а 2. Соотношения приготовления смесей порошков

| Компоненты смешивания | Состав порошковой смеси, % (мас.) | Содержание TiB_2 в спеченных образцах, % (мас.) |
|-----------------------|--|---|
| Смесь № 1 + TiN | 41,21TiH ₂ + 13,09BN + + 45,7TiN | 20 |
| Смесь № 1 | 75,9TiH ₂ + 24,1BN | 36 |
| Смесь № 2 + В | 73,47TiH ₂ + 14,93BN + + 11,6В | 60 |
| Смесь № 3 + В | 71,56TiH ₂ + 7,44BN + 21В | 80 |

фазу В и относительно крупную составляющую B_2O_3 . После размолы исходных смесей получают порошок с удельной поверхностью 5,2—12,7 м²/г и содержанием кислорода 2—4% (мас.) и железа 0,09—0,16% (мас.). Увеличение массового соотношения TiH₂ : BN с 3,2 до 4,9—9,6 приводит к росту удельной поверхности с 5,2 до 10,8—12,7 м²/г вследствие возрастания относительного количества хрупкой составляющей (дигидрида). Однако это не вызывает роста количества кислорода из-за уменьшения относительного содержания более окисленного компонента (BN).

Как видно на рис. 1, порошок TiH₂ представляет собой крупные пластинчатые конгломераты с рифленой поверхностью со средними поперечными размерами до 200—400 мкм и толщиной 10—30 мкм. Порошок BN имеет частицы тарельчатой формы размером 2—4 мкм и толщиной около 100—200 нм, В — крупные (десятки микрон) конгломераты частиц сферической формы со средним диаметром около 500 нм, TiN — конгломераты неправильной и сферической формы со средними размерами от 1 до 10—15 мкм. Конгломераты сферической формы, по всей вероятности, являются частицами TiN_xO_y с развитой внутренней поверхностью, полученными в результате распыления при плазмохимическом синтезе. Химический анализ подтвердил данное утверждение: стехиометрическая формула нитрида титана соответствует TiN_{0,85}. Порошки размолотых смесей представляют собой конгломераты TiH₂ осколочной формы размерами от 1 до 10—20 мкм с поверхностными наслоениями BN. Данные электронно-микроскопического анализа частиц BN и В достаточно близко совпадают с данными, полученными при измерении площади удельной поверхности (табл. 1).

С целью определения суммарного теплового эффекта при спекании исследуемых смесей проведен термохимический расчет удельных тепловых эффектов соответствующих химических реакций по данным работы [9] (табл. 3). Согласно работе [10], диапазон количества выделяющегося тепла для реакций СВС составляет 0,42—4,2 кДж/г. Как следует из табл. 3, при реакции (1) выделяется значительно меньше тепла. Использование в качестве исходных реагентов TiH₂ и BN уменьшает тепловой эффект в связи с затратой значительного количества энергии на разложение данных соединений. Однако выделение тепла при рекомбинации атомов водорода (1304 кДж/моль) в зоне реакции может улучшить условия для прохождения СВС. Максимальный тепловой эффект имеют реакции (3) и (4) с участием Ti в качестве исходного компонента.

Т а б л и ц а 3. Тепловые эффекты реакций ($T = 298 \text{ K}$)

| № п/п | Реакция | Q_1 , кДж /моль | Q_2 , кДж /г |
|-------|--|----------------------|-------------------|
| 1 | $\text{TiH}_2 + 2/3\text{BN} = 2/3\text{TiN} + 1/3\text{TiB}_2 + \text{H}_2\uparrow$ | 4,58 | 0,07 |
| 2 | $\text{TiH}_2 + 2\text{B} = \text{TiB}_2 + \text{H}_2\uparrow$ | 135,1 | 1,89 |
| 3 | $\text{Ti} + 2/3\text{BN} = 2/3\text{TiN} + 1/3\text{TiB}_2$ | 152,3 | 2,36 |
| 4 | $\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$ | 279,5 | 4,02 |
| 5 | $\text{TiH}_2 = \text{Ti} + \text{H}_2$ | — | — |

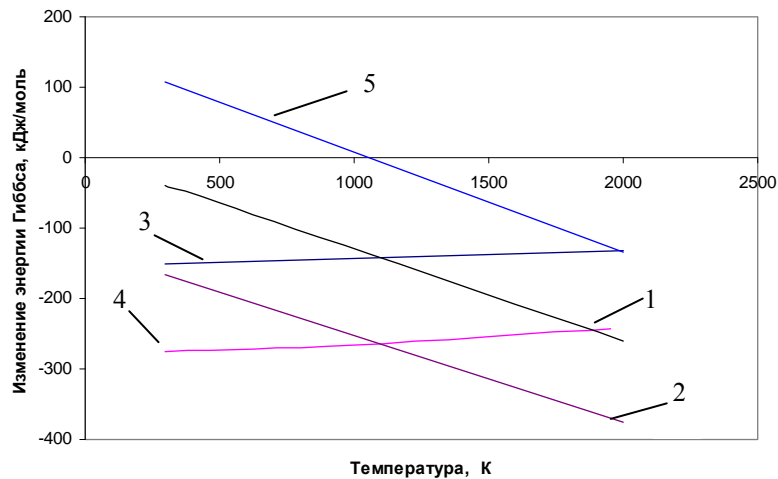


Рис. 2. График зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры для реакций (1)–(5).

Для определения термодинамической вероятности прохождения наиболее характерных реакций в системе исходных компонентов TiH_2 — BN — Ti — B (табл. 3) рассчитывали температурную зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала с помощью уравнения Гиббса по данным работы [9] (рис. 2). Как видно на данном графике, реакция (5) разложения TiH_2 до Ti (то есть образования в системе металлического Ti) термодинамически возможна лишь при температурах выше 1063 К. В температурном интервале 298—1063 К наиболее вероятной является реакция (2) взаимодействия TiH_2 и B , а в интервале 1063—2000 К — реакция (4) взаимодействия Ti и B . Это объясняется тем, что, согласно прямой 5, ниже 1063 К более устойчивым является TiH_2 , выше 1063 К — металлический Ti .

В табл. 4 представлены свойства полученных образцов, а также удельные тепловые эффекты суммарных химических реакций спекаемых порошковых смесей. На основании проведенных исследований установлена возможность синтеза композиции TiN — TiB_2 практически без примесей методом ЭРС при относительной плотности полученных образцов 64—99%. Образцы, спеченные по методу 1, имеют более высокий уровень свойств при содержании 36—60% (мас.) TiB_2 (микротвердость $HV = 19,7$ — $25,4$ ГПа ($P = 100$ г), трещиностойкость $K_{1c} = 5,4$ — $5,8$ МПа·м^{1/2} ($P = 20$ кг)). Это обусловлено улучшением условий формирования структуры композиции при повышении скорости нагрева и

разложении VN активным атомарным водородом, которое приводит к интенсификации образования композиции TiN—TiB₂. Время спекания в данном случае не имеет решающего значения. Повышение содержания TiB₂ до 60% (мас.) и дисперсности данной исходной смеси (табл. 1) способствует росту микротвердости до 25,4 ГПа.

Использование высокой скорости нагрева (28—42 °C/с) и, следовательно, одновременного прохождения дегидрирования, синтеза и начальной стадии уплотнения (метод 1) обеспечивает повышение свойств полученных образцов с увеличением содержания бора в исходной порошковой смеси и, соответственно, TiB₂ в спеченных образцах. Это вызвано ростом вклада реакции (2) в тепловой баланс суммарной химической реакции. Однако при дегидрировании значительная часть конечного продукта может синтезироваться по реакциям (3) и (4) с гораздо большим тепловым эффектом. Увеличение содержания TiB₂ до 80% (мас.) приводит к чрезмерному тепловыделению в начале спекания, разогреву и разрушению графитовой матрицы, что объясняется значительной интенсификацией реакции СВС взаимодействия между Ti и B при высокой скорости нагрева и достаточном парциальном давлении водорода. При синтезе по методу 2 при этом образуется композиция с пористой рыхлой структурой (табл. 4).

Предварительное дегидрирование при синтезе по методу 2 является причиной получения конечной композиции практически полностью с помощью реакций (3), (4). Относительно низкая скорость нагрева (2—4 °C/с) способствует образованию структурного каркаса на первоначальной стадии спекания, а следовательно, появлению неоднородности конечной структуры вследствие скин-эффекта [11]. Это приводит к тому, что, несмотря на значительное уплотнение в результате повышения температуры спекания по методу 2, повышения свойств полученных композиций не происходит (табл. 4). Прохождение реакции (4), имеющей

Т а б л и ц а 4. Свойства спеченных образцов

| Метод | Содержание TiB ₂ , % (мас.) | Фазовый состав | Относительная плотность, % | Микротвердость HV, ГПа | Трещиностойкость K _{1с} , МПа·м ^{1/2} | Температура спекания t, °C | Общее время спекания τ, с | Удельный тепловой эффект суммарной реакции Q ₃ , кДж/г |
|-------------|--|--|----------------------------|------------------------|---|----------------------------|---------------------------|---|
| 1, ЭРАН2/1 | 20 | TiN + TiB ₂ + Ti ₃ СЛЕДЫ | 85,2 | 18,57 | 2,85 | 1500 | 180 | 0,04 |
| | 36 | TiN + TiB ₂ | 99,4 | 19,7 | 5,38 | 1400 | 180 | 0,07 |
| | 60 | TiN + TiB ₂ + (Ti + TiO ₂) _{О.О.СЛ.} | 97,2 | 25,39 | 5,80 | 1450 | 180 | 0,76 |
| | 80 | — | — | — | — | ≈900 | Взрыв на 12 с | 1,31 |
| 2, Sumitomo | 20 | TiN + TiB ₂ | 91,8 | 18,18 | 2,26 | 1400 | 670 | 1,26 |
| | 20 | TiN + TiB ₂ | 94,8 | 16,2 | 3,78 | 1500 | 480 | 1,26 |
| | 36 | TiN + TiB ₂ | 84,7 | 9,2 | 3,68 | 1400 | 480 | 2,36 |
| | 36 | TiN + TiB ₂ | 95,9 | 20,6 | 2,29 | 1500 | 480 | 2,36 |
| | 60 | TiN + TiB ₂ | 80,2 | 6,2 | 3,07 | 1400 | 600 | 3,06 |
| | 80 | TiN + TiB ₂ | 63,7 | 3,6 | Отсутствие трещин | 1400 | 600 | 3,54 |

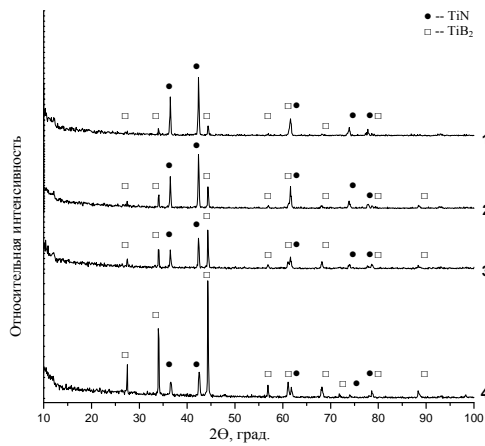


Рис. 3. Типовые рентгенограммы спеченных композиций (% (мас.)): 1 — 20TiB₂ + 80TiN; 2 — 36TiB₂ + 64TiN; 3 — 60TiB₂ + 40TiN; 4 — 80TiB₂ + 20TiN.

более высокую скорость, является при этом причиной преимущественного первоначального формирования кристаллической решетки TiB₂. Более высокая твердость TiB₂ (34 ГПа)

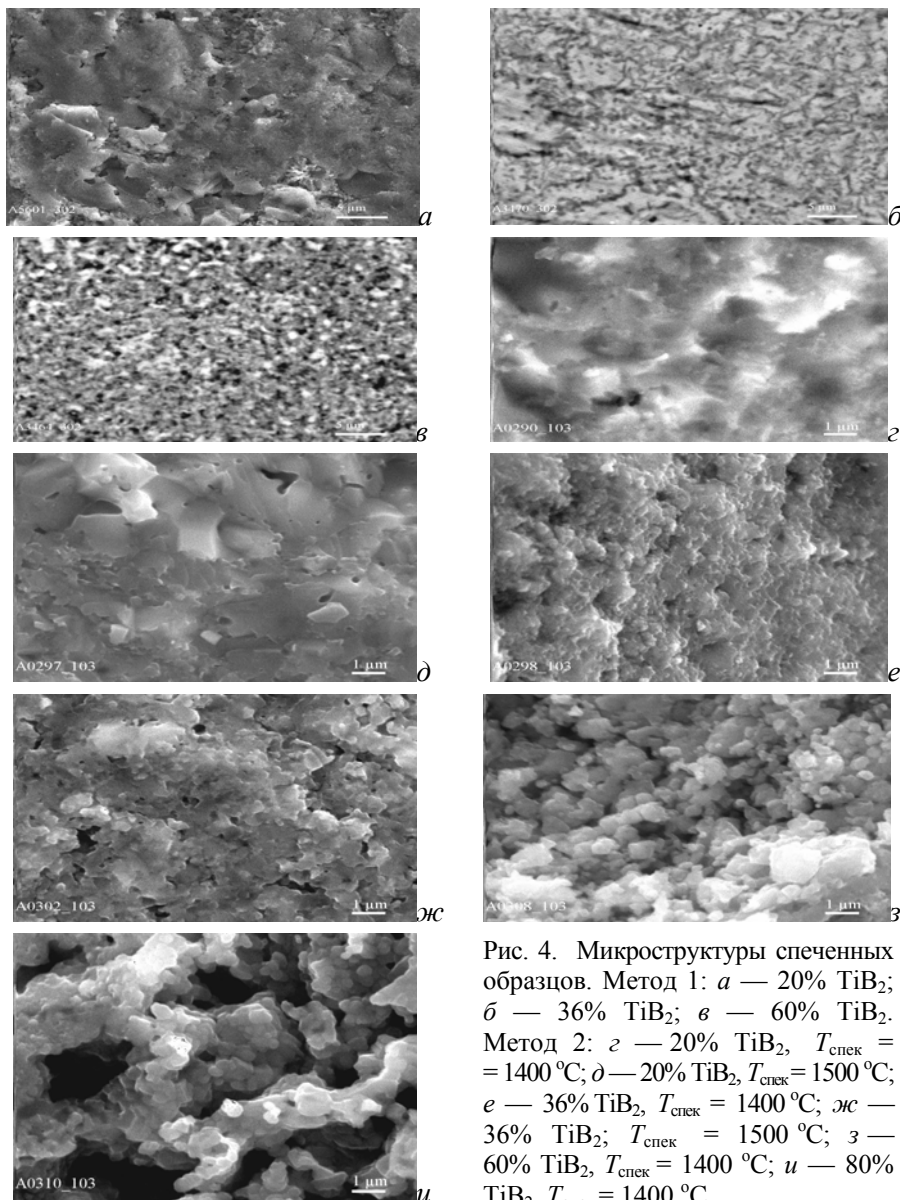


Рис. 4. Микроструктуры спеченных образцов. Метод 1: *а* — 20% TiB₂; *б* — 36% TiB₂; *в* — 60% TiB₂. Метод 2: *з* — 20% TiB₂, $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$; *д* — 20% TiB₂, $T_{\text{спек}} = 1500^\circ\text{C}$; *е* — 36% TiB₂, $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$; *ж* — 36% TiB₂, $T_{\text{спек}} = 1500^\circ\text{C}$; *з* — 60% TiB₂, $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$; *и* — 80% TiB₂, $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$.

по сравнению с TiN (25 ГПа) при приблизительно равных температурах плавления (3123—3220 К) [9] способствует повышению твердости сформированного каркаса вследствие увеличения содержания TiB₂, а следовательно, понижению плотности и механических свойств конечных образцов. Увеличение удельного теплового эффекта химических реакций в соответствующих исходных порошковых смесях не оказывает заметного влияния на свойства композитов.

На рис. 3 представлены данные рентгенофазового анализа полученных образцов. Как видно из рисунка, в результате всех проведенных спеканий были получены соответствующие композиции TiN—TiB₂.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические изображения структуры спеченных композиций. Как видно на рисунках, композиции с содержанием 36—60% (мас.) TiB₂, полученные по методу 1, имеют однородную микроструктуру. Средний размер зерна композиции с содержанием 60% (мас.) TiB₂ не превышает 500—700 нм. Композиции, полученные по методу 2, имеют в основном пористую неоднородную структуру со средним размером зерна около 1 мкм. Увеличение температуры спекания приводит к некоторому росту зерна. При повышении содержания TiB₂ наблюдается тенденция к росту пористости и неравномерности структуры.

Выводы

Установлена возможность синтеза композиции TiN—TiB₂ практически без примесей методом ЭРС при относительной плотности полученных образцов 64—99%.

Порошки исходных смесей, полученных размолотом, представляют собой конгломераты TiH₂ осколочной формы размерами от 1 до 10—20 мкм с поверхностными наслоениями BN.

Использование в качестве исходных реагентов TiH₂ и BN уменьшает тепловой эффект химической реакции в связи с затратой значительного количества энергии на разложение данных соединений. Максимальный тепловой эффект имеют реакции с участием Ti в качестве исходного реагента. В температурном интервале 298—1063 К наиболее вероятной является реакция взаимодействия TiH₂ и B, а в интервале 1063—2000 К — реакция взаимодействия Ti и B.

Образцы, спеченные по методу 1, имеют более высокий уровень свойств (микротвердость $HV = 19,7—25,4$ ГПа ($P = 100$ г), трещиностойкость $K_{Ic} = 5,4—5,8$ МПа·м^{1/2} ($P = 20$ кг)) при содержании 36—60% (мас.) TiB₂. Это обусловлено улучшением условий формирования структуры композиции при повышении скорости нагрева и разложении BN активным атомарным водородом. Время спекания в данном случае не имеет решающего значения.

Наличие содержания TiB₂ до 80% (мас.) приводит к скоротечному термическому разрушению пресс-формы при синтезе по методу 1. Это объясняется значительной интенсификацией реакции СВС взаимодействия между Ti и B при высокой скорости нагрева и достаточном парциальном давлении водорода. При синтезе по методу 2 образуется композиция с пористой рыхлой структурой.

При повышении температуры спекания по методу 2 происходит значительное уплотнение, но свойства полученных композиций не улучшаются.

Композиции с содержанием 36—60% (мас.) TiB_2 , полученные по методу 1, имеют однородную микрозернистую структуру. Средний размер зерна композиции с содержанием 60% (мас.) TiB_2 не превышает 500—700 нм.

Композиции, полученные по методу 2, имеют в основном пористую неоднородную структуру со средним размером зерна около 1 мкм. Увеличение температуры спекания приводит к некоторому росту зерна. При повышении содержания TiB_2 наблюдается тенденция к росту пористости и неравномерности структуры.

1. Lee J. W., Munir Z. A., Shibuya M. et al. Synthesis of dense TiB_2 —TiN nanocrystalline composites through mechanical and field activation // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — **84**, No. 6. — P. 1209—1216.
2. Shibuya M., Ohyanagi M., Munir Z. A. Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride/titanium diboride composites by high nitrogen pressure combustion // Ibid. — 2002. — **85**, No. 12. — P. 2965—2970.
3. Yeh C. L., Teng G. S. Combustion synthesis of TiN— TiB_2 composites in Ti/BN/ N_2 and Ti/BN/B reaction systems // J. of Alloys and Comp. — 2006. — **424**. — P. 152—158.
4. Qiu L. X., Yao B., Ding Z. H. et al. Characterization of structure and properties of TiN— TiB_2 nanocomposite prepared by ball milling and high pressure heat treatment // Ibid. — 2008. — **456**. — P. 436—440.
5. Zhang G. J., Jin Z. Z., Yue X. M. TiN— TiB_2 . Composites prepared by reactive hot pressing and effect of Ni addition // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — **78** (10). — P. 2831—2833.
6. Gotman I., Travitzky N. A., Gutmanas E. Y. Dense in situ TiB_2 : TiN and TiB_2 : TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties // Mater. Sci. Eng. — 1998. — **A244**. — P. 127—137.
7. Пат. 79526 України. Спосіб одержання тугоплавкої композиції на основі нітриду титану / О. С. Петухов, О. В. Дерев'янка, А. В. Рагуля, О. І. Райченко, В. В. Скороход, В. П. Попов // БИ. — 2007. — № 9.
8. Зенков В. С., Рагуля А. В. Адсорбционно-химическая активность исходных соединений и механизм взаимодействия составляющих в системе нитрид бора—гидрид титана // Порошковая металлургия. — 2007. — № 5/6. — С. 102—110.
9. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения: (Справ.). — М.: Металлургия, 1978. — 558 с.
10. Шведков Е. Л., Денисенко Э. Т., Ковенский И. И. Словарь-справочник по порошковой металлургии. — К.: Наук. думка, 1982. — 269 с.
11. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. — М.: Наука, 1964. — 425 с.