

О.Ю. Попов, О.О. Бобришев, О.Ю. Клепко, В.А. Макара

## Структура та механічні характеристики реакційно-пресованих композитів системи Ti – В – Al

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, пр. акад. Глушкова, 4, 03187, Київ, Україна, klepko21@i.ua, alexey.popov1861@gmail.com*

Метод реакційного гарячого пресування суміші порошоків титану, алюмінію та бору використаний для синтезу дрібнодисперсних матеріалів системи TiB<sub>2</sub>-Al без попереднього розмелу порошоків. Показано, що протікання фізико-хімічної взаємодії між компонентами шихти в процесі гарячого пресування дозволяє отримати компактні зразки в інтервалі температур 1600 - 1800 °С і тиску 20 МПа впродовж 8 хвилин.

**Ключові слова:** кераміка, реакційне пресування, механічні характеристики, диборид титана.

*Стаття постуила до редакції 07.07.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

Високі фізико-механічні характеристики дибориду титана, такі як твердість, температура плавлення та модуль Юнга, дозволяють використовувати матеріали на його основі для виготовлення ріжучого інструмента, зносостійких деталей, пластин для бронезилетів.

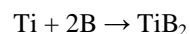
Основною проблемою широкого використання кераміки на основі диборида титана є досить повільна консолідація шихти [1]. Наприклад, для отримання компактних виробів автори [1] проводили гаряче пресування порошку TiB<sub>2</sub> з розміром зерна близько 1 мкм при температурі 1900 °С і тиску 30 МПа впродовж 120 хвилин. При цьому в [1] відмічено, що розмір зерна збільшується під час синтезу до 14 мкм. Тріщиностійкість не перевищувала 6,2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Автори [2] також вказують на те, що при пресуванні порошку дибориду титана з розміром зерен близько 1 мкм при температурі 1800 °С і тиску 30 МПа впродовж години, густина зразка не перевищувала 96 %. Однак, в [2] вказано спосіб вирішення цієї проблеми шляхом введення в шихту 10 % дисиліциду молібдену. В цьому випадку вдається досягнути густини 100% впродовж години при температурі 1700 °С.

Перспективним способом здешевлення керамічного виробництва та, одночасно, підвищення експлуатаційних властивостей кераміки є метод реакційного синтезу, коли необхідні фази формуються в процесі гарячого пресування (або спікання) вихідних порошоків [3]. Даний спосіб дозволяє не тільки знизити температуру ізотермічної

витримки, але й суттєво інтенсифікувати процеси ущільнення матеріалів[4].

Авторами [5] було показано, що нагрівання суміші порошоків титана і бора в молярному співвідношенні 1:2 до температури понад 1200 °С призводить до формування фази TiB<sub>2</sub> внаслідок взаємодії титану з бором за умовним рівнянням реакції:



Крім того, згідно [6] алюміній інтенсифікує протікання реакції між титаном і бором; в результаті утворення TiB<sub>2</sub> починається при більш низькій температурі і завершується набагато швидше.

Представлена робота є дослідженням можливості синтезу компактних зразків дибориду титана в результаті взаємодії між титаном і бором у присутності алюмінію під час ущільнення шихти.

### I. Методика виготовлення та дослідження зразків

Для приготування шихти змішували порошки титана та бора (50 мкм) і додавали 20 % алюмінію від маси суміші. В результаті співвідношення компонентів шихти було наступним: Ti (59 %) – В (24 %) – Al (17 %).

Експериментальні зразки були отримані шляхом гарячого пресування отриманих порошоків на установці з резистивним нагріванням без захисної атмосфери при температурах 1600 – 1800 °С і часах ізотермічної витримки від 2 до 16 хвилин під тиском 20 МПа (табл. 1). Швидкість нагрівання при температурах понад 1000 °С складала 80 °С/хв.

Таблиця 1

Умови синтезу та характеристики зразків

№ зразка	Тиск, МПа	t, хв.	Температура, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	H <sub>v</sub> , ГПа	K <sub>1С</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
1	20	2	1700	3,6	8	6,1
2	20	4	1700	3,7	17	7,7
3	20	8	1700	4,1	23	7,8
4	20	16	1700	4,2	17	9,0
5	20	4	1600	3,2	16	7,6
6	20	4	1800	4,2	19	9,2

Виготовлені зразки мали циліндричну форму діаметром 10 мм і висотою 5 мм. Вони шліфувались і полірувались за допомогою алмазних паст різної дисперсності. Фазовий склад зразків досліджувався методом рентгенівського фазового аналізу на установці ДРОН-3 (мідне випромінювання). Густина визначалась методом гідростатичного зважування. Структура зразків вивчалась методами оптичної та електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп EVO 50XVP). Вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості проводилось методом Віккерса за методикою, описаною авторами [7]. Навантаження на індентор складало 5 Н та 150 Н відповідно.

Похибки при вимірюванні густини зразків не перевищували 0,1 г/см<sup>3</sup>, твердості – 2 ГПа, тріщиностійкості – 0,5 МПа·м<sup>1/2</sup>.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

### Густина і механічні характеристики.

Спираючись на результати [5, 6], була виготовлена серія компактних зразків при різних температурах ізотермічної витримки (№ № 1 - 4, див. табл. 1). Теоретично розрахована густина композиційного матеріалу 83 % TiB<sub>2</sub> – 17 % Al [5] становить 4 г/см<sup>3</sup>. Експериментальні значення густин, а також температурна і часова залежність зазначені в таблиці 1 і на рисунках 1, 2.

При невеликих часах ізотермічної витримки (рис. 1) кількість пор складає близько 15 %. Із збільшенням часу витримки при температурі 1700 °С густина матеріалу зростає і досягає максимального значення при витримці 16 хвилин. Температурна залежність ущільнення характеризується монотонним зростанням густини з підвищенням

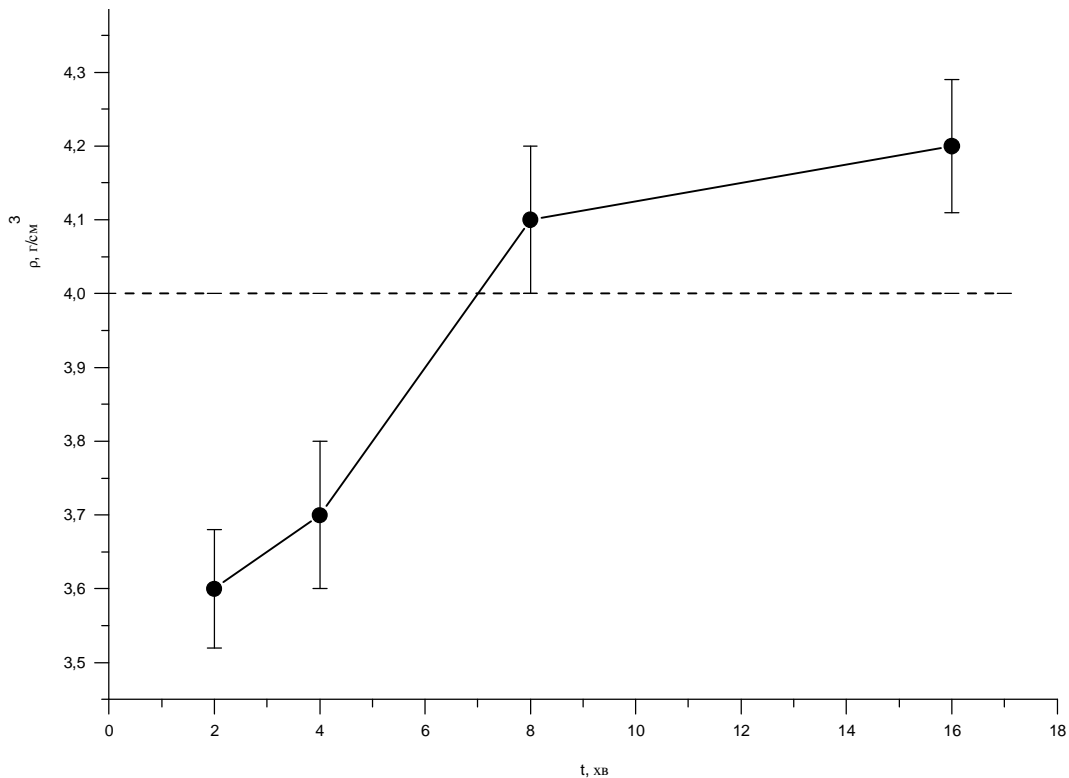
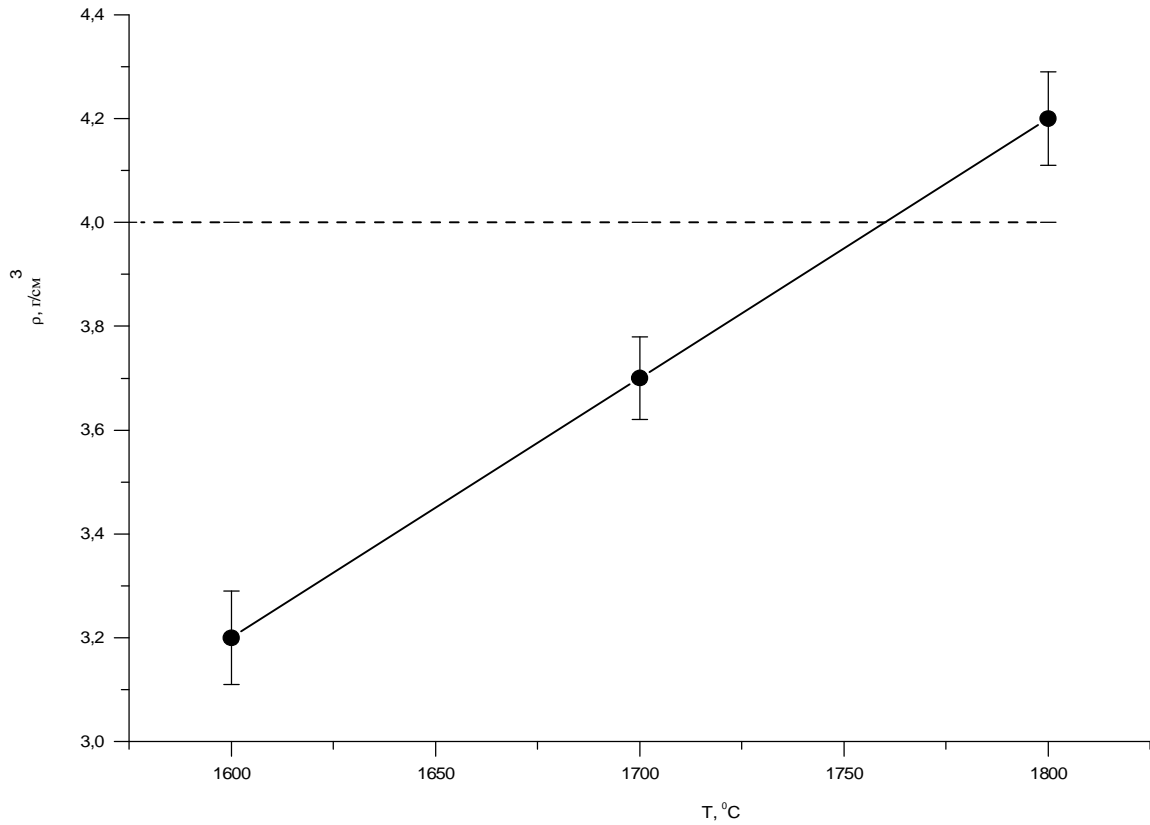
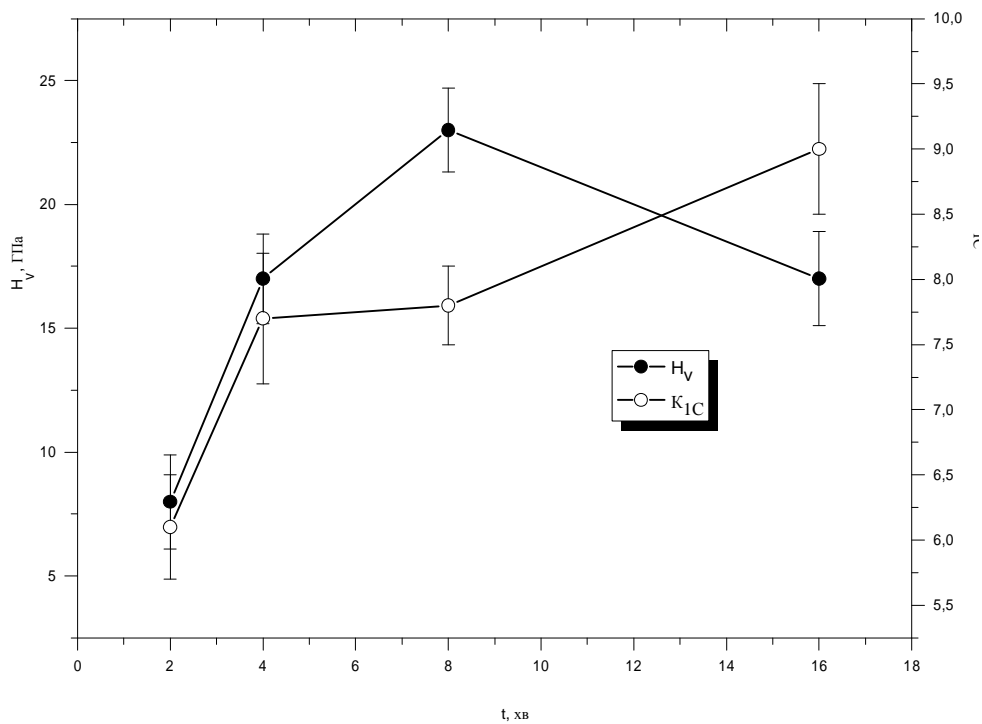


Рис. 1. Залежність густини зразків від часу ізотермічної витримки. Температура синтезу 1700 °С. Пунктирна лінія відповідає густині композита TiB<sub>2</sub> –Al [5].



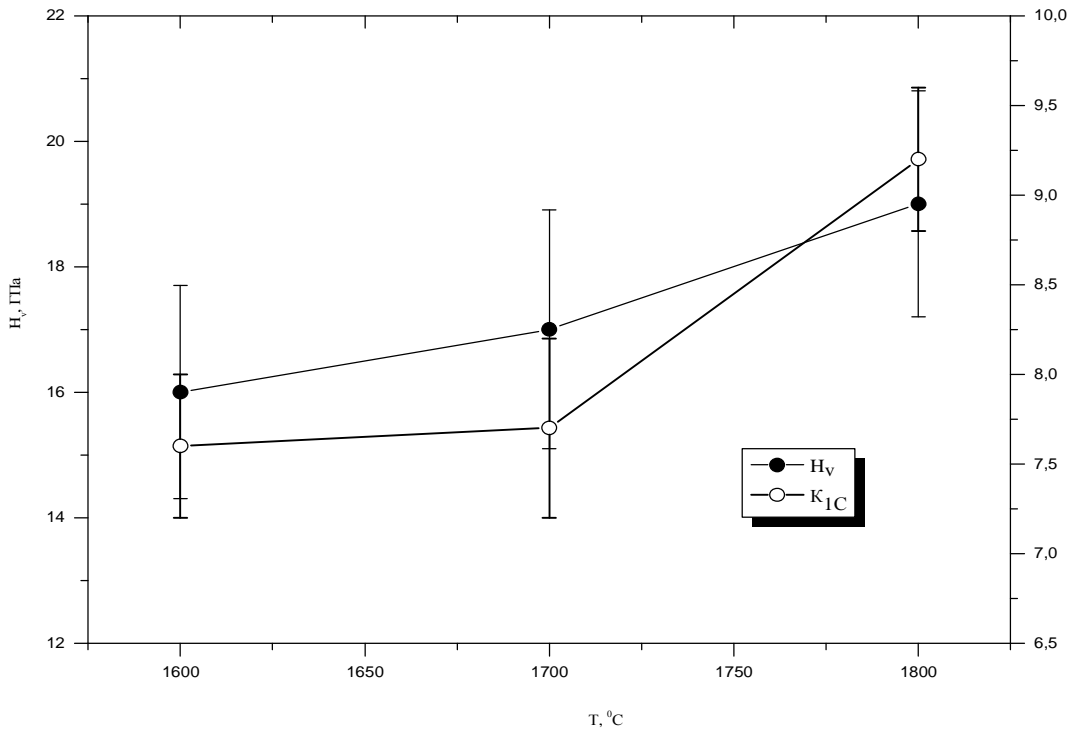
**Рис. 2.** Залежність густини зразків від температури синтезу. Час ізотермічної витримки 4 хв. Пунктирна лінія відповідає густині композита  $TiB_2 - Al$  [5].



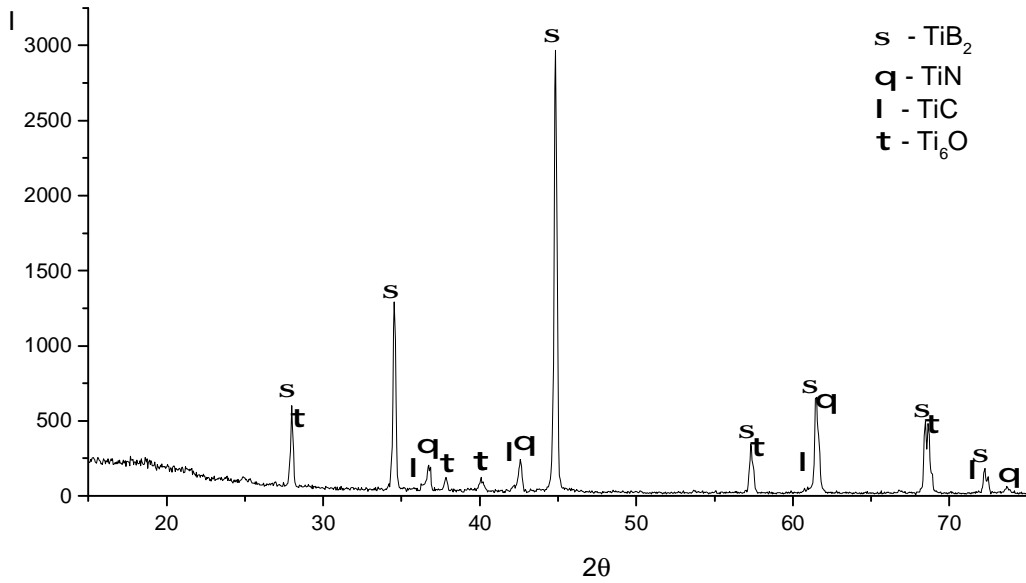
**Рис. 3.** Залежність мікротвердості та тріщиностійкості зразків від часу ізотермічної витримки. Температура синтезу 1700 °С.

температури синтезу матеріалу. Як видно з рис. 1, 2 густина синтезованого матеріалу перевищує теоретично розраховану для композиту  $TiB_2 - Al$  [5].

Мікротвердість та тріщиностійкість синтезованих зразків (рис. 3, 4) корелюють зі значеннями густини (рис. 1, 2) для всіх матеріалів, окрім синтезованого



**Рис. 4.** Залежність мікротвердості та тріщиностійкості зразків від температури синтезу. Час ізотермічної витримки 4 хв.

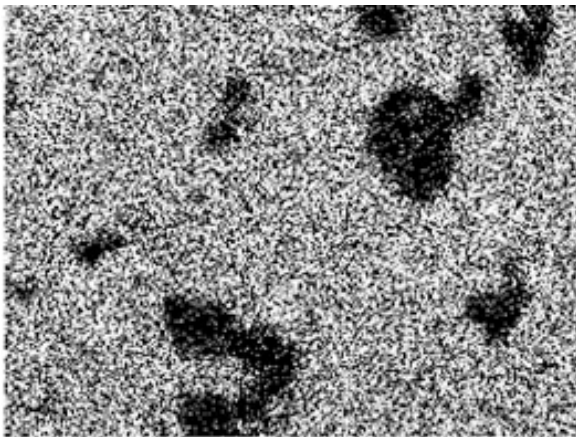


**Рис. 5.** Рентгенограма зразка № 3.

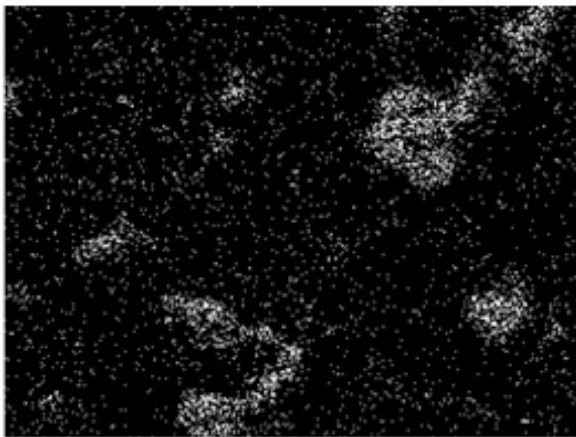
при температурі 1700 °C впродовж 16 хвилин. Тут варто відмітити, що, хоча максимальній густині відповідає найбільша тріщиностійкість, твердість цього зразка знижується до 17ГПа. Це може пояснюватися протіканням рекристалізаційних процесів, що приводять до збільшення розміру зерна з відповідним зниженням мікротвердості. Очевидно, що синтез матеріалу при більш високій температурі, яка дозволяє досягнути максимального ущільнення

впродовж 4-х хвилин (див. рис. 2), дає можливість зменшити рекристалізацію і отримати оптимальні властивості композита.

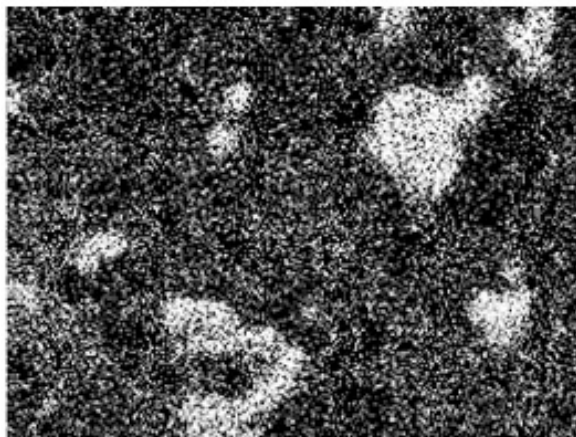
Слід зазначити, що тріщиностійкість отриманих матеріалів досягає 9,2 МПа·м<sup>1/2</sup> (рис. 3, 4), що на 50 % перевищує тріщиностійкість дибориду титана [8]. Таке підвищення даної механічної характеристики може бути пов'язане з наявністю в дибориді титана деякої частки атомів алюмінію,



Ti Ka1



O Ka1



Al Ka1

**Рис. 6.** Розподіл елементів в структурі зразка № 3.

котрі здатні привнести в матеріал певну частку вільних електронів. Ці електрони сприяють протіканню мікропластичних деформацій, що, в свою чергу, призведе і до деякого зниження мікротвердості, яке дійсно спостерігається експериментально.

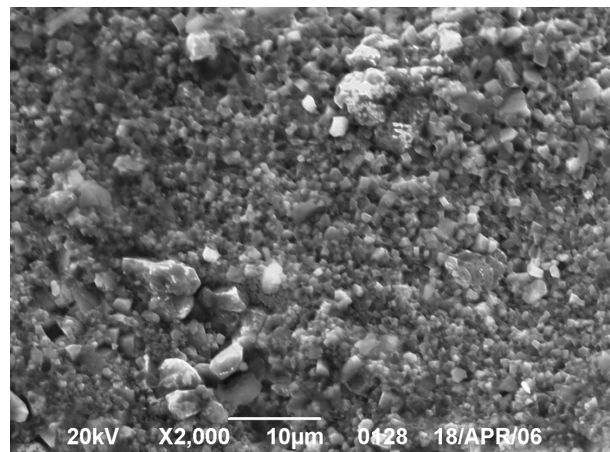
#### Фазовий склад і структура.

Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих матеріалів (рис. 5) фіксує наявність дибориду титана (понад 80 %), а також незначної кількості TiC, TiN (присутній у вигляді домішки у вихідному порошку

титана) і  $Ti_6O$ . Характерно, що фаз, які містять атоми алюмінію, на рентгенограмах зразків помічено не було.

Для отримання більш чіткої картини було проведено елементний аналіз отриманих шліфів. На рисунку 6, де вказані розподіли атомів, видно, що атоми алюмінію розподілені по всій поверхні зразка, утворюючи ділянки підвищеної концентрації в областях, які містять також кисень і не містять титан. Таким чином очевидно, що частина алюмінію провзаємодіяла з киснем, який, швидше за все, містився у вихідних порошках у вигляді оксидів титана і бора (що побічно підтверджується наявністю  $Ti_6O$ ). Однак велика кількість атомів алюмінію виявилась рівномірно розподіленою по титановмісним областям, які, виходячи з даних рентгенівського аналізу, містять борид титана.

Структура матеріалу, досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 7) являє собою матрицю, що складається з дрібнодисперсних (порядку 1 мкм) зерен  $TiB_2$  та містить незначну кількість крупніших (до 5 мкм) включень.



**Рис. 7.** Поверхня зламу зразка № 3.

Дослідження кінетики утворення тугоплавких фаз в системі Ti-Al- $B_2O_3$ , представлені в [6], вказують на те, що формування дибориду титана в присутності алюмінію відбувається через проміжну фазу  $TiAl_3$ , виникнення якої на поверхні зерен титану відбувається при температурі 1100 °C. Таким чином, синтез  $TiB_2$  можна розглядати як процес поступового заміщення алюмінію бором в цій сполуці.

З іншого боку, висока швидкість реакції разом із постійним рухом шихти внаслідок прикладеного тиску може суттєво підвищувати ймовірність виникнення ситуації, при якій таке заміщення буде неповним. В результаті описаного процесу частина атомів алюмінію так і залишиться у ґратці дибориду титана. Це тим більш можливо, що як бор, так і алюміній є елементами головної підгрупи 3-ї групи періодичної системи і, відповідно, мають аналогічні зовнішні електронні рівні. «Надлишкові» атоми бора, що не вступили в реакцію з титаном, можуть взаємодіяти з залишковим алюмінієм з утворенням кластерів дибориду алюмінію, котрий, маючи аналогічну дибориду титана кристалічну структуру,

не буде ідентифікуватися рентгеном у якості окремої фази.

Дане припущення опосередковано підтверджується аналізом густини отриманих зразків (див. табл. 1), яка досягає значень  $(4,2 \pm 0,01) \text{ г/см}^3$ , в той час як теоретична густина композиційного матеріалу, що складається з 83 %  $\text{TiB}_2$  і 17 % Al, складає всього  $4 \text{ г/см}^3$ .

## Висновки

При нагріванні суміші порошків титану та бору в молярному співвідношенні 1:2 до температури  $1200^\circ\text{C}$  починається утворення дибориду титана за умовним рівнянням реакції  $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ . Додавання до вказаної суміші 20 % алюмінію суттєво інтенсифікує взаємодію між титаном і бором, дозволяючи провести реакцію на 90 % при

температурі  $1300^\circ\text{C}$  протягом 1 хвилини.

Формування дибориду титана в присутності алюмінію під час гарячого пресування шихти під тиском 20 МПа в інтервалі температур  $1600 - 1800^\circ\text{C}$  дозволяє отримати компактні матеріали на основі дибориду титана з розміром зерна порядку 1 мкм протягом 4 - 16 хвилин без попереднього розмелу порошоків. Мікротвердість синтезованих матеріалів досягає 24 ГПа, а тріщиностійкість –  $9,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

**Попов О.Ю.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики металів фізичного факультету;

**Бобришев О.О.** - студент кафедри фізики металів;

**Клепко О.Ю.** - аспірант кафедри фізики металів;

**Макара В.А.** - доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan, Journal of the European Ceramic Society 22, 1045 (2002).
- [2] Amartya Mukhopadhyay, G.V. Raju, Bikramjit Basu, A.K. Suri, Journal of the European Ceramic Society 29, 505 (2009).
- [3] А.Ю. Попов, И.Ф. Казо, В.А. Макара, С.В. Чернобук, Материаловедение 7, 54 (2007).
- [4] А.Ю. Попов, А.Ю. Клепко, С.В. Чернобук, Материаловедение 6, 20 (2012).
- [5] О.Ю. Попов, О.А. Сівак, О.О. Бобришев, О.Ю. Клепко та ін., Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Фізика 14-15, 18 (2012).
- [6] А.Ю. Попов, С.В. Чернобук, А.Ю. Мисник, В.Я. Маркив, Материаловедение 11, 16 (2009).
- [7] A.G. Evans, E.A. Charles, J. Amer. Ceram. Soc. 59(7), 371 (1977).
- [8] R. Konigshofer, S. Furnsinn, P. Steinkellner, W. Lengauer, R. Haas, K. Rabitsch, M. Scheerer, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 23, 350 (2005).

O.Yu. Popov, O.O. Bobryshev, O.Yu. Klepko, V.A. Makara

## Structure and Mechanical Characteristics of Reaction Hot Pressed Ti-B-Al Composites

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics 4, Hlushkov Ave, 03187 Kyiv, Ukraine

Reaction hot-pressing method was developed to produce  $\text{TiB}_2 - \text{Al}$  composites using Ti, Al, and B non-grinned powders. In-situ exothermic reaction allowed to obtain dense materials with high  $H_V$  (23 GPa) and  $K_{IC}$  ( $9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) at temperatures  $1600 - 1800^\circ\text{C}$  during 8 minutes.

**Keywords:** ceramics, reaction hot pressing, mechanical characteristics, titanium boride.