

УДК 621.762

Попов<sup>1</sup> О.Ю., к.ф.-м.н., доц.,  
Клепко<sup>2</sup> О.Ю., асп.,  
Суляліна О.Д., студ.

## Реакційний синтез композиційного матеріалу на основі TiB<sub>2</sub>

Методом гарячого реакційного пресування отримано керамічний композиційний матеріал системи TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кількість дибориду титану змінювалась від 16% до 66%. Встановлено, що додавання зерен TiB<sub>2</sub> до суміші порошків Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дозволяє синтезувати керамічний матеріал при температурі ізотермічної витримки 1400°C і тиску 20МПа протягом 4 хв. Нагрівання шихти вище температури крихко-пластичного переходу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C) дозволяє майже повністю ущільнити композит за рахунок пластичної течії зерен оксиду алюмінію.

Ключові слова: реакційне гаряче пресування, кераміка, композит, диборид титана

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03187, м. Київ, пр-т. Глушкова 4, e-mail: <sup>1</sup>alexey.popov1861@gmail.com  
<sup>2</sup>klepko21@i.ua

O.Yu. Popov<sup>1</sup>, PhD,  
O.Yu. Klepko<sup>2</sup>, PhD stud.,  
O.D. Sulyalina, stud.

## Reaction synthesis of TiB<sub>2</sub>-based composite material.

TiB<sub>2</sub> based ceramic composite obtained reaction hot pressing of Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> powder mixture. Quantity of initial TiB<sub>2</sub> grains varied from 16% to 66%. TiB<sub>2</sub> grains addition to Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders allows synthesizing a dense ceramic at a 1400°C temperature, under 20MPa pressure for 4 minutes. The heating to the temperature above the brittle-plastic transition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C) almost completely compact the composite (over 97%) due to plastic flow of grains of aluminum oxide.

Key Words: reactive hot pressing, ceramics, composite, titanium diboride

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03187, Kyiv, Glushkova st., 4, e-mail: <sup>1</sup>alexey.popov1861@gmail.com  
<sup>2</sup>klepko21@i.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

### Вступ

На сьогоднішній день існує гостра необхідність в розробці та виробництві надміцних матеріалів. Таким вимогам відповідають технічні та інструментальні кераміки. В сучасному матеріалознавстві серед керамік особливо цікавими є бориди, зокрема борид титана. Матеріали на його основі мають високі фізико-механічні характеристики, які дозволяють використовувати їх для виготовлення ріжучого інструмента [1], зносостійких деталей, пластин для бронезилетів, різців для свердел та бурових установок. Однак синтез керамік потребує високих температур, що призводить до значних енергетичних та фінансових витрат. Тривала витримка при таких температурах спричиняє збільшення розміру зерен [2] внаслідок рекристалізаційних процесів і, відповідно, зниження механічних характеристик.

Тому важливою є задача пониження температури та скорочення часу синтезу керамічних фаз.

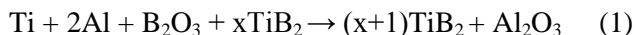
Одним із способів зниження температури синтезу компактних тугоплавких матеріалів є реакційне гаряче пресування [3], суть якого полягає в тому, що складові фази композиту формуються в процесі виготовлення матеріалу за рахунок перебігу хімічних реакцій між вихідними компонентами порошкових сумішей.

Метою представленої роботи стало дослідження можливості отримання композиційного матеріалу на основі дибориду титана методом реакційного гарячого пресування шихти та залежності структури синтезованих керамічних матеріалів від умов синтезу.

### Методика виготовлення і дослідження зразків

Дослідні зразки були отримані методом гарячого пресування суміші порошків титана, дибориду титана, алюмінію та оксиду бора з

середнім розміром зерна 50мкм на установці з резистивним нагрівом. Склад зразків визначався за рівнянням реакції:



Дрібнодисперсну суміш порошків розміщували в графітовій трубці між пунсонами установки для гарячого пресування, прикладали тиск (20 – 30 МПа) і нагрівали із швидкістю 80°C/хв. до температури ізотермічної витримки (1400 – 1600°C).

Виготовлені зразки мали циліндричну форму діаметром 10мм і висотою 5мм. Зразки шліфувались і полірувались за допомогою алмазних паст різної дисперсності. Фазовий склад отриманих матеріалів вивчали методом рентгенівського фазового аналізу на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. Структуру досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії. Густина зразків вимірювали методом гідростатичного зважування. Мікротвердість за Віккерсом

вимірювали методом індентування на приладі ПМТ-3. Навантаження на індентор складало 4 Н.

### Режими синтезу та густина матеріалів

Авторами [4] показано, що реакція між титаном, алюмінієм та оксидом бора повністю завершується при температурі 1400°C протягом 1 хв. Однак утворення великої кількості рідкої фази під час нагрівання шихти вимагало прикладання тиску лише після двохвилинної витримки при температурі 1000°C, коли кількість твердої фази досягає ~ 40% [5]. Складність визначення моменту прикладання тиску іноді призводила до витікання розплавів Al та B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для вирішення цієї проблеми до складу шихти додали TiB<sub>2</sub> в якості нереагуючого компонента, що дало можливість прикладати тиск перед підняттям температури.

Таким чином була виготовлена серія зразків складу Ti-TiB<sub>2</sub>-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вміст TiB<sub>2</sub> змінювався від 16 до 66%<sup>мас</sup>. Температура синтезу становила 1400°C, час ізотермічної витримки – 4 хв. Параметри виготовлення зразків та їх густина вказані в таблиці 1.

Таблиця 1.

Параметри виготовлення зразків першої серії та їх густина

№ зразка	TiB <sub>2</sub> , моль	TiB <sub>2</sub> , масових відсотків	Тиск, МПа	Час ізотермічної витримки, хв.	T, °C	Теоретична густина, г/см <sup>3</sup>	Густина, г/см <sup>3</sup>	Відносна густина, %
1.1	4	66	20	4	1400	4,37	3,29	75
1.2	3	54	20	4	1400	4,35	3,31	76
1.3	2	44	20	4	1400	4,31	3,51	81
1.4	1,25	33	20	4	1400	4,28	3,53	82
1.5	1	26	20	4	1400	4,26	3,87	91
1.6	0,75	23	20	4	1400	4,24	3,6	85
1.7	0,5	16	20	4	1400	4,22	3,64	86

При виготовленні дослідних зразків з вмістом дибориду титана 16 та 23% спостерігалось витікання рідкої фази під час прикладання тиску. Починаючи з 26%TiB<sub>2</sub> об'єму твердої фази стає достатньо для запобігання цьому процесу. Слід зазначити, що саме така кількість дибориду титана у шихті дозволяє отримати найбільшу відносну густина матеріала. При подальшому збільшенні вмісту TiB<sub>2</sub> процес ущільнення ускладнюється і значення відносної густини зразків знижується. Обрахунки середньої густини продуктів реакції та вихідних

компонентів показали, що взаємодія між порошками шихти відбувається з яскраво вираженим дилатометричним ефектом. Зменшення об'єму при цьому становить ~ 30%. Таким чином, навіть при повному зникненні пор після прикладання тиску до суміші, подальший перебіг реакції призведе до формування нових порожнин. Збільшення тиску могло посприяти подальшому ущільненню. Однак, після підняття тиску до 30МПа під час гарячого пресування спостерігалось витікання рідкої фази. Очевидно, для такого тиску вміст твердої фази є

недостатнім. Тому кількість дибориду титана в вказані параметри виготовлення зразків та їх початковій шихті збільшили до 37%. В таблиці 2 густини.

Таблиця 2.

Параметри виготовлення зразків другої серії та їх густина

№ зразка	Температура, °С	Час ізотермічної витримки, хв	Тиск, МПа	Теоретична густина, г/см <sup>3</sup>	Густина, г/см <sup>3</sup>	Відносна густина, %
2.1	1400	8	30	4,29	3,49	81
2.2	1500	8	30	4,29	3,62	84
2.3	1600	8	30	4,29	4,22	98
2.4	1800	8	30	4,29	4,15	97
2.5	1900	8	30	4,29	4,27	99

З результатів, представлених в таблиці 2, видно, що самого лише підняття тиску не достатньо для інтенсифікації процесів ущільнення. Підвищення температури синтезу до температури в'язко-пружного переходу для  $Al_2O_3$  (1600°C) та  $TiB_2$  (1900°C) дозволило зменшити поруватість до 1 – 2% завдяки пластичному деформуванню синтезованих тугоплавких зерен. Таким чином можна вважати, що усадка матеріалу відбувається в дві стадії: спочатку в присутності рідкої фази, а потім завдяки пластичній текучості зерен тугоплавких фаз.

### Фазовий склад та структура отриманих матеріалів

Рентгенівський фазовий аналіз показав наявність в зразках фаз дибориду титана та оксиду алюмінію. Елементний аналіз отриманих шліфів (рис. 1, 2) підтвердив результати рентгену, але виявив присутність у зразках цирконію, який містився в порошок дибориду титана в якості домішки.

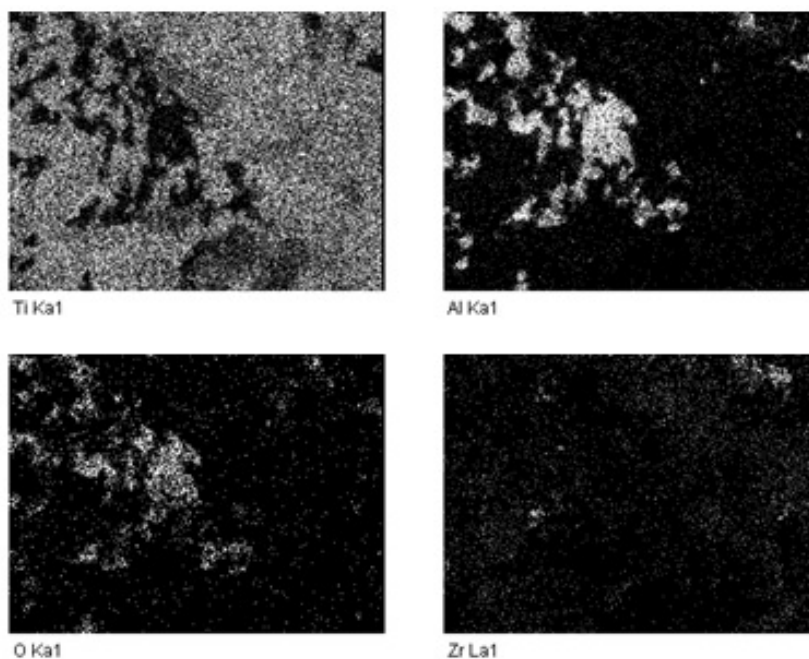


Рис. 1. Розподіл елементів по поверхні зразку 1.5

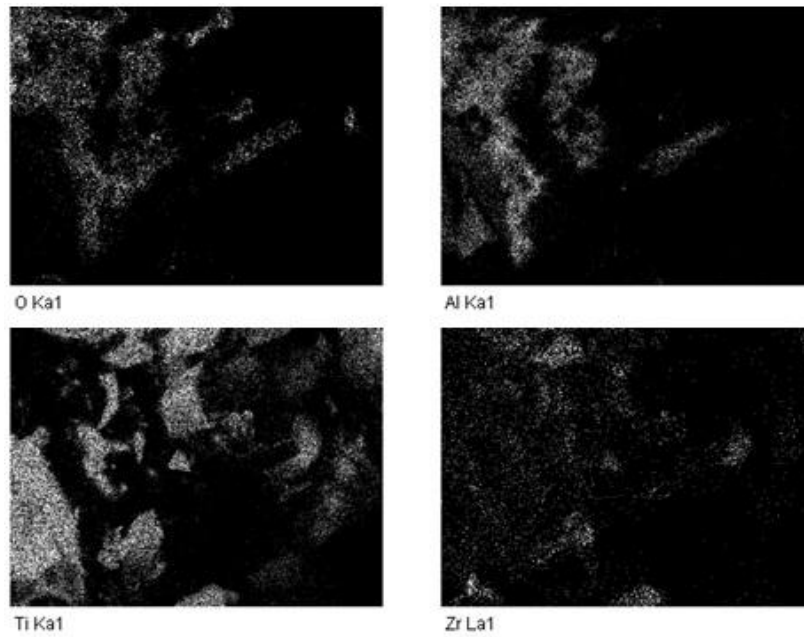


Рис. 2. Розподіл елементів по поверхні зразка 2.5

Результати електронної мікроскопії зразків, виготовлених під тиском 20 МПа, показали, що на мікрорівні матеріал являє собою суміш зерен  $TiB_2$  та  $Al_2O_3$  більш-менш рівномірно розподілених по об'єму, середні розміри яких становлять 3 – 5 мкм.

Проте на мікрофотографії (див. рис. 3) видно, що деяка частина зерен має субмікронні розміри. Така структура може формуватись внаслідок виникнення зародків оксиду алюмінію та дибориду титана під час утворення відповідних фаз з реакційної суміші  $Ti-Al-B_2O_3$ .

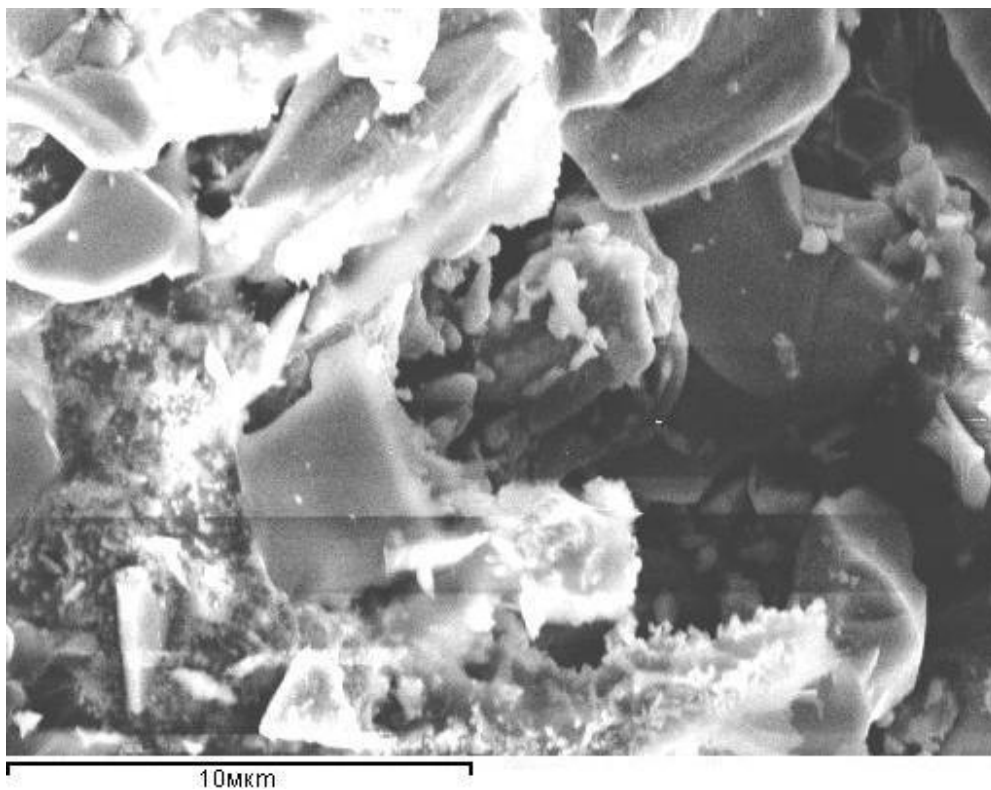


Рис. 3. Фрактограма зразка 1.5

Наявність великих зерен (близько 10 мкм.) дибориду титана пояснюється їх присутністю в початковій шихті.

Формування настільки дрібнодисперсної структури з досить крупних порошоків шихти стало можливим завдяки синтезу кінцевих фаз в процесі гарячого пресування зразка. Завдяки цьому відпадає необхідність в попередньому подрібненні порошоків, а наявність проміжної рідкої фази робить непотрібним тривале перемішування компонентів шихти.

Підвищення параметрів синтезу (температури до 1900°C, тиску до 30 МПа та тривалості ізотермічної витримки до 8 хвилин) призвело до суттєвого зростання розмірів синтезованих зерен – від кількох до 10-20 мкм для  $Al_2O_3$  і від кількох до десятків мікрометрів для  $TiB_2$  (рис. 4).

Зростання зерен оксиду алюмінію може бути пояснене тим, що температура синтезу матеріалу (1900°C) є досить близькою до температури плавлення цієї фази (2050°C), що, зрозуміло,

позначається на підвищенні швидкості рекристалізаційних процесів. З іншого боку, температура плавлення дибориду титану становить близько 3000°C, отже, при температурі 1900°C швидкість росту зерен цієї фази має бути суттєво нижчою, ніж для оксиду алюмінію. Однак, слід зазначити, що  $TiB_2$  не тільки утворювався під час реакції, але й був присутній у початковій шихті, то відбулось наростання дрібних зерен навколо початкових крупних включень дибориду титану, що й призвело до активізації рекристалізації.

Мікротвердість зразка з найбільшою густиною, синтезованого під тиском 20 МПа, становить 10 ГПа. Відносно невисоке значення цієї механічної характеристики пояснюється тим, що реакція проходить зі зменшенням об'єму кінцевої речовини відносно початкової (біля 30-35%). Це призводить до формування порожнин, тому повне ущільнення матеріалу при такому режимі синтезу неможливе.

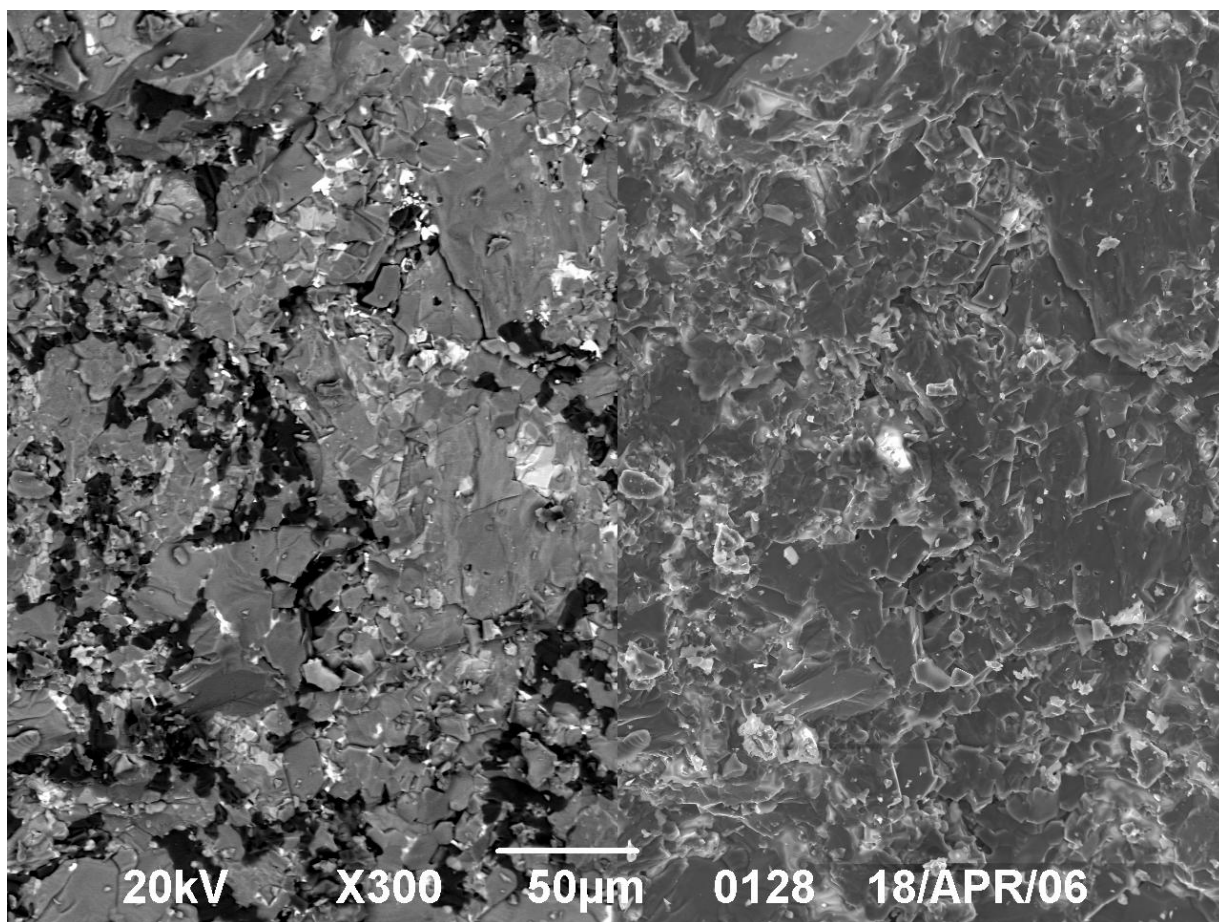


Рис. 4. Фрактограма зразка 2.5, збільшення 300

Мікротвердість зразка, синтезованого при температурі 1900°C та тиску 30 МПа становить 19 ГПа. Отже отриманий матеріал має хороші механічні характеристики і може бути перспективним у використанні.

Таким чином, на основі проведених досліджень фізико-хімічної взаємодії компонентів системи Ti-TiB<sub>2</sub>-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були отримані композиційні матеріали складу TiB<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Висока швидкість усадки при відносно низьких температурах і досягнення густини, близької до теоретичної, пояснюється наявністю в суміші рідкої фази під час гарячого пресування, а подрібнення структури – формуванням кінцевих фаз в процесі синтезу композита.

### Висновки

Досліджено можливість реакційного синтезу керамічних та металокерамічних матеріалів в системі Ti-TiB<sub>2</sub>-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено:

1. Додавання зерен дибориду титана до суміші порошків Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дозволяє

синтезувати керамічний матеріал на основі TiB<sub>2</sub> при температурі 1400°C та тиску 20 МПа протягом 4 хв. Поруватість утвореного композиту становить 9%.

2. Утворення тугоплавких фаз TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процесі гарячого пресування суміші порошків Ti-TiB<sub>2</sub>-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається зі значним (порядку 30%) дилатометричним ефектом, що пояснює поруватість матеріалу.
3. Нагрівання шихти вище температури в'язко-пружного переходу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C) дозволяє майже повністю ущільнити композит за рахунок пластичної течії зерен оксиду алюмінію.

### Список використаних джерел

1. *Deng Jianxin, Cao Tongkun, Liu Lili.* Self-lubricating behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiB<sub>2</sub> ceramic tools in dry high-speed machining of hardened steel // *Journal of the European Ceramic Society.* – 25 (2005) P.1073 – 1079.
2. *Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan.* Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> ceramics // *Journal of the European Ceramic Society.* – 22 (2002) P. 1045 – 1049.
3. *Popov O.Ju., Kozo I.F., Makara V.A., Chernobuk S.V.* Structure and phase transformations during the synthesis of composite materials based on titanium and hafnium carbides and borides with microinclusions of carbon // *Materials Science.* – 2007. – №7. – P.54 – 56. (in Russian)
4. *Popov A. Ju., Chernobuk S.V., Mysnyk A. Ju., Markiv V.Ja.* Refractory compound formation in Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kinetics // *Materials Science.* – 2009. – №11. – P. 16 – 19. (in Russian)
5. *Popov A. Ju., Klepko A. Ju., Chernobuk S.V.* Structure and mechanical characteristics of Ti-B-Al-O composite materials // *Materials Science.* 2012. № 6. P. 20–23. (in Russian)

Надійшла до редколегії 13.09.13