УДК 546.271:544.454.2

СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ТІВ₂–30СгВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹Щербаков А.В., ¹Баринов В.Ю., ¹Щукин А.С., ¹Ковалев И.Д., ¹Щербаков В.А., ²Маликина Т.Д., ²Альхименок А.И.

¹ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН», Черноголовка; ²ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,

Минск, e-mail: ismandrew@ism.ac.ru

Работа посвящена получению керамического композита TiB₂–30CrB конструкционного назначения на основе тугоплавких боридов титана и хрома методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Метод сочетает джоулевый нагрев реакционной смеси, экзотермический синтез и консолидацию горячего продукта ЭТВ. Длительность ЭТВ составляет несколько секунд. Изучено влияние электрического напряжения на закономерности ЭТВ, формирование фазового состава, микроструктуру и физико-механические характеристики керамическая связка). Плавление связки в ходе ЭТВ обеспечивает получение плотных композитов. Иста и родуктами синтеза являются TiB₂ (дисперсная фаза) и CrB (керамическая связка). Плавление связки в ходе ЭТВ обеспечивает получение плотных композитов. Установлено, что увеличение электрического напряжения и росту максимальной температуры ЭТВ. Контролируемый джоулевый нагрев образца позволил управлять температурным режимом экзотермического синтеза и физико-механическими характеристиками композитов. Максимальная микротвердость по Виккерсу композитов составия и 3100 кг/мм².

Ключевые слова: электротепловой взрыв (ЭТВ), керамический композит, бориды, микротвердость

TiB,-30CrB COMPOSITE BY PRESSURE-ASSISTED ELECTROTHERMAL EXPLOSION

¹Shcherbakov A.V., ¹Barinov V.Yu., ¹Shchukin A.S., ¹Kovalev I.D., ¹Shcherbakov V.A., ²Malikina T.D., ²Alkhimenok A.I.

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences, Chernogolovka;

²SSPA «Scientific and Practical Materials Research Center of NAS of Belarus», Minsk, e-mail: ismandrew@ism.ac.ru

The work is dedicated to preparation the TiB_2 -30CrB composites by electrothermal explosion (ETE) under pressure. This method includes Joule heating of titanium, chromium and boron mixture, exothermic synthesis borides and consolidation of ETE hot product. Duration of ETE is a few seconds. The influence of electric voltage on the patterns of ETE, formation of the phase composition and microstructure, physical and mechanical characteristics of ceramic composites were studied. It is shown that the ETE products are TiB₂ (solid phase) and CrB (liquid phase). Melting of ceramic binder during the ETE provides obtaining dense composites. It was established that increase of electric voltage leads to a decrease in ignition temperature and growth ETE maximum temperature. Temperature of exothermic synthesis and mechanical characteristics of the composites is controlled by Joule heating. The maximum Vickers microhardness of composites made up of 3100 kg/mm².

Keywords: electrothermal exploison (ETE), ceramic composite, borides, microhardness

Диборид титана (TiB₂) обладает высокой температурой плавления, износостойкостью, твердостью и стабильностью свойств в широком температурном интервале. Эти свойства делают его перспективным материалом для создания изделий с высоким ресурсом работы при высокой температуре и в условиях абразивного износа [1]. Недостатком материала является хрупкость, что ограничивает область его применения.

Актуальной задачей является разработка композиционных материалов на основе боридов переходных металлов. Они обладают высокой прочностью и трещиностойкостью материала при сохранении высокой твердости и химической стойкости. Керамические композиты на основе диборида титана используются в различных отраслях промышленности для изготовления износостойких неперетачиваемых режущих пластин, элементов легкой керамической брони, защитных экранов, стойких к воздействию радиации и др.

Керамические композиты на основе боридов титана и хрома были получены методом СВС-компактирования [2, 3]. Он позволяет эффективно получать плотные композиты в оптимальном тепловом режиме. Однако ограниченный запас химической энергии затрудняет получение композитов с низкой остаточной пористостью.

В данной работе предлагается получать керамические композиты методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под дав-

лением [4, 5]. Метод включает джоулевый нагрев реакционной смеси до температуры воспламенения и синтезированного продукта после завершения реакции. Комбинированный электрохимический источник нагрева позволит получить композиты с минимальной остаточной пористостью.

Целью работы является исследование влияния параметров ЭТВ на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики композитов TiB₂–30CrB.

Методика эксперимента и характеристики реагентов

Для синтеза керамических композитов использовали реакционные смеси порошков титана, хрома и бора, рассчитанные на формирование композита TiB₂–30CrB в соответствии с реакцией

$$\begin{array}{c} 0.7(\mathrm{Ti}+2\mathrm{B})+0.3(\mathrm{Cr}+\mathrm{B}) \rightarrow\\ 0.7\mathrm{TiB}_{2}+0.3\mathrm{Cr}\mathrm{B}. \end{array}$$

Схема реакции предусматривает образование двухфазного продукта в виде диборида титана с гексагональной структурой и моноборида хрома с орторомбической. Образование фаз с различной кристаллической структурой необходимо для формирования в целевом продукте жидкой фазы CrB, обеспечивающей повышение пластичности горячего продукта синтеза и получение беспористого керамического композита.

В табл. 1 представлены характеристики исходных порошков и их содержание в реакционной смеси. На рис. 1 представлены микрофотографии порошков титана (а), бора (б) и хрома (в). Видно, что частицы титана и хрома имеют дендритную форму с округлой поверхностью, а форма частиц бора близка к сферической.

Исходные порошки предварительно сушили в муфельной печи при температуре 150 °С для удаления влаги. Порошки смешивали в шаровой мельнице объемом 6 л в течение 2 часов при массовом соотношении шаров и шихты 3:1. Цилиндрическиеобразцывысотой h = 12 и диаметром d = 20 мм прессовали давлением 110 МПа до относительной плотности 0,5.

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки для синтеза керамического композита методом ЭТВ под давлением. Она состоит из реакционной пресс-формы, пневматического пресса, трансформатора тока, тиристорного регулятора электрической мощности и системы регистрации тепловых и электрических параметров процесса. Для обеспечения электрического контакта между образцом и пуансоном использовали порошок карбида титана с размером частиц менее 100 мкм, а в качестве диэлектрической среды, окружающей образец, использовали порошок диоксида кремния с размером частиц менее 500 мкм. Пористая среда обеспечивала передачу давления и удаление примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермического взаимодействия.

Таблица 1

Реагент	Марка порошка	Чистота реагента, % мас.	Размер частиц, мкм	Содержание в смеси, мас. %
Ti	ПТМ	99	<45	48,22
В	черный	98	<0,2	26,94
Cr	ПХ-1	99,3	<20	24,84

Характеристики исходных порошков и состав реакционной смеси



Рис. 1. Микрофотографии порошков титана (а), бора (б) и хрома (в)



Рис. 2. Схема экспериментальной установки для синтеза композитов методом ЭТВ под давлением: 1) пуансон; 2) диэлектрическая футеровка; 3) корпус пресс-формы;
4) пористая электропроводящая среда; 5) реакционный образец;
6) основание пресс-формы; 7) термопара, 8) пористая диэлектрическая среда

Исследуемый образец нагревали джоулевым теплом до воспламенения. Температуру в центре образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой диаметром 200 мкм. В ходе ЭТВ регистрировали мгновенные значения электрического тока и напряжения с частотой 10 кГц. Полученные значения преобразовывали в действующие значения и представляли в виде временных зависимостей.

Фазовый состав продуктов ЭТВ определяли дифрактометром «ДРОН-3». Микроструктурные исследования проводили методом растровой электронной микроскопии с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения ZeissUltraPlus. Твердость композитов по Виккерсу измеряли универсальным твердомером ИТ 5010-01.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3, а представлены термограммы ЭТВ, полученные при давлении 96 МПа и электрических напряжениях U (В): 1) 9,5; 2) 7,4; 3) 3,5. Видно, что ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Тепловой взрыв осуществляется при достижении температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия в системе. Экспериментальные результаты показали, что электрическое напряжение оказывает существенное влияние на параметры ЭТВ. Увеличение электрического напряжения от 3,5 до 9,5 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 26,2 до 3,6 секунд, уменьшению температуры воспламенения от 1000 до 500 К и увеличению максимальной температуры ЭТВ от 2500 до 3000 К (рис. 3, а). В этих условиях в продуктах ЭТВ ТіВ₂ находился в твердом ($T_{\rm pn} = 3500$ К), а CrB⁻ в жидком состоянии ($T_{\rm pn} = 2400$ К). Максимальная температура ЭТВ практически совпадает с адиабатической температурой горения, рассчитанной с помощью программы «Thermo».

На рис. 3, б, в, г, представлены зависимости изменения электрических параметров ЭТВ (U, I, R) от величины электрического напряжения. В ходе ЭТВ на стадии предвзрывного разогрева действующее значение электрического напряжения постоянно, при этом электрическое сопротивление образца существенно уменьшается. Это связано с электроспеканием металлических частиц и увеличением поверхности контакта между реагентами [6]. При теплом взрыве происходит резкое уменьшение электрического напряжения и сопротивления образца и резкое увеличение электрического тока, связанное

с компактированием образца при высокой температуре. Тепловые и электрические параметры изменяются одновременно за время 50 мс, что указывает на режим теплового взрыва. После теплового взрыва значения электрических параметров не изменяются.

На рис. 4 представлены рентгенограммы керамических композитов TiB₂–30CrB, полученных при давлении 96 МПа и электрических напряжениях: 1) 9,5; 2) 7,4; 3) 3,5 В. Видно, что композиты содержат TiB₂ с гексагональной и CrB с орторомбической сингонией. Интенсивность главных дифракционных пиков больше у фазы диборида титана, что объясняется ее большим массовым содержанием в композите.

На рис. 5 представлены микроструктуры сколов керамических композитов, полученных P 96 МПа и U (B): a) 3,5; б) 7,4; в) 9,5. На рис. 5, а, видно, что макропоры в композите, полученном при U = 3,5 B, достигают размера 100 мкм. При увеличении электрического напряжения пористость композита уменьшается.

На рис. 6 представлены микроструктуры шлифов композитов TiB, -30CrB, полу-

ченных при P = 96 МПа и U (B): a) 3,5; б) 9,5. Композиты содержат зерна TiB₂ (темная фаза), находящиеся в матрице из CrB (светлая фаза). Видно, что зерна имеют шестигранную форму, характерную для фазы с гексагональной структурой решетки, и равномерно распределены в композите. Связка практически полностью заполнила поровое пространство, так как расплавленный моноборид хрома хорошо смачивает поверхность зерен диборида титана.

Величина электрического напряжения оказывает влияние на размер синтезируемых дисперсных частиц. При U = 3,5 В средний размер зерен составляет 1-2 мкм (рис. 6, а). С увеличением электрического напряжения до U = 9,5 В размер зерен дисперсной фазы увеличивается до 3-5 мкм (рис. 6. б). Увеличение размера частиц обусловлено увеличением температуры ЭТВ. Результаты измерения микротвердости композитов TiB₂-30CrB по Виккерсу представлены в табл. 2. При увеличении электрического напряжения от 3,5 до 9,5 В микротвердость композита увеличивается в два раза.



Рис. 3. Временные зависимости тепловых (а) и электрических (б, в, г) параметров ЭТВ, полученные при P = 96 МПа и U (B): 1) 9,5; 2) 7,4; 3) 3,5

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 11, 2017



Рис. 4. Рентгенограммы композитов TiB₂–30CrB, полученных при давлении 96 МПа и электрических напряжениях: 1) 9,5; 2) 7,4; 3) 3,5 В



Рис. 5. Микроструктуры сколов композитов TiB_2 -30СrB, полученных при P = 96 МПа и U (B): а) 3,5; б) 7,4; в) 9,5

FUNDAMENTAL RESEARCH № 11, 2017



Рис. 6. Микроструктуры шлифов композитов $TiB_{,-}30CrB_{,}$ полученных при P = 96 МПа и U (B): a) 3,5; б) 9,5

Параметры ЭТВ и полученных керамических композитов TiB₂-30CrB

Электрические параметры		Температура, К		Размер зерна ТіВ ₂ , мкм	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм ²
<i>U</i> , B	<i>I</i> , кА	T_{ig}	$T_{\rm m}$	2	
3,5	0,5	1070	2420	1–2	1519–1682
7,4	1,2	650	2890	2–3	2060–2523
9,5	2,0	500	2980	3–5	2713–3132

Выводы

1. Методом ЭТВ под давлением синтезирован керамический композит TiB₂-30CrB.

2. Изучен фазовый состав конечного продукта ЭТВ. Показано, что в ходе ЭТВ смеси титана, хрома и бора происходит полное превращение исходных реагентов в конечный продукт TiB₂–30CrB.

3. Изучено влияние параметров ЭТВ на микроструктуру и физико-механические характеристики керамических композитов. Показано, что с увеличением электрического напряжения увеличиваются плотность, размер зерна дисперсной фазы и микротвердость композита.

4. Установлено, что, изменяя электрические параметры ЭТВ, можно управлять характеристиками композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-58-04081 Бел мол а).

Список литературы

1. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. – М.: Торус Пресс, 2007. – 336 с.

2. Kurbatkina V.V. et al. Combustion and structure formation in the mechanoactivated Cr-B system // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – $2008. - T. 17, N \ge 3. - C. 189-194.$

3. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 20–23.

4. Попов К.В., Князик В.А., Штейнберг А.С. Исследование высокотемпературного взаимодействия Ті с В методом электротеплового взрыва // ФГВ. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 82–87.

5. Щербаков В.А., Телепа В.Т., Щербаков А.В. Получение композитных материалов на основе плавленого карбида титана методом электротеплового взрыва под давлением // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 70–80.

6. Liu X., Song X., Zhang J. Current distribution and neck growth during spark plasma sintering conductive powder // International Journal of Computer Aided Engineering and Technology. – 2008. – T. 1, № 1. – P. 94–104.

Таблица 2