

УДК 666.3:[546+544.454.2]

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ TiB_2 - CrB МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹Щербаков В.А., ¹Щербаков А.В., ¹Алымов М.И., ¹Баринов В.Ю.,
¹Ковалев И.Д., ²Маликина Т.Д., ²Альхименок А.И.

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черногоровка, e-mail: ismandrew@ism.ac.ru;
²ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск

В работе проведены исследования по возможности получения композитов TiB_2 - CrB методом электро-теплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия. Исследуемый образец, спрессованный из смеси порошков титана, хрома и бора, нагревали прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения. При этом происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений TiB_2 и CrB . Длительность ЭТВ гетерогенной смеси составляет несколько секунд. Под действием внешней нагрузки происходит консолидация горячего продукта ЭТВ и образование плотного СВС-композита. На основе термодинамических данных рассчитаны адиабатическая температура горения и составы равновесного конечного продукта. Представлены экспериментальные зависимости изменения силы электрического тока, напряжения и электрического сопротивления исследуемого образца от состава реакционной смеси. Определены условия осуществления режима теплового взрыва исследуемых составов. Изучен фазовый состав и микроструктура СВС-композитов. Показано, что в ходе экзотермического синтеза формируется равновесный продукт, содержащий твердый TiB_2 (дисперсная фаза) и расплавленный CrB (керамическая связка). Получены СВС-композиты, содержащие моноборида хрома 30–70% мас. Установлено, что увеличение содержания моноборида хрома приводит к уменьшению размера зерен TiB_2 и уменьшению микротвердости композита. Максимальная микротвердость композитов по Виккерсу составляет 3150 кг/мм².

Ключевые слова: электротепловой взрыв (ЭТВ), диборид титана, моноборид хрома, керамический композит, микротвердость

PREPARATION OF THE TiB_2 - CrB COMPOSITES BY PRESSURE-ASSISTED ELECTROTHERMAL EXPLOSION

¹Shcherbakov V.A., ¹Shcherbakov A.V., ¹Alymov M.I., ¹Barinov V.Yu.,
¹Kovalev I.D., ²Malikina T.D., ²Alkhimenok A.I.

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, e-mail: ismandrew@ism.ac.ru;
²SSPA «Scientific and Practical Materials Research Center of NAS of Belarus», Minsk

The paper presents research on possibility of obtaining the TiB_2 - CrB composites by electrothermal explosion (ETE) under quasiisostatic pressure. The sample under study, pressed from a mixture of titanium, chromium and boron powders, was heated by electric current to ignition temperature. During heating thermal equilibrium is disrupted due to release of heat from the exothermic reaction synthesis of the refractory compounds TiB_2 and CrB . The duration of the ETE heterogeneous mixture is a few seconds. Under external load is occurs consolidation of hot ETE product and formation of dense SHS-composite. Adiabatic combustion temperature and equilibrium compositions of final product are calculated on the basis of thermodynamic data. Experimental dependences of electric current, voltage and electrical resistance on reaction mixture compositions are presented. It was shown that exothermic reaction between reagents was occurs in thermal explosion regime. The phase composition and microstructure of SHS-composites were studied. The equilibrium product contains solid TiB_2 (dispersed phase) and melted CrB (binder) was formed in the course of exothermic synthesis. SHS-composites containing monoboride chrome 30-70 wt. % were prepared. It was found that the increase in the content of chromium monoboride leads to decreasing of grain size of TiB_2 and decreasing microhardness of the composites. The maximum of Vickers microhardness of composites is 3150 kg/mm².

Keywords: electrothermal explosion (ETE), titanium diboride, chromium monoboride, ceramic composite, microhardness

Актуальной задачей является получение высокопрочных керамических композитов, сохраняющих свою работоспособность при высоких температурах. Наиболее перспективными для получения керамических композитов являются бориды металлов переходной группы периодической системы Д.И. Менделеева [1]. Они обладают высокой тугоплавкостью, твердостью, тепло-

проводностью, химической и коррозионной стойкостью.

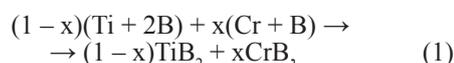
Настоящая работа посвящена синтезу керамических композитов на основе TiB_2 - CrB методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия. Особенностью метода является то, что исследуемый образец, спрессованный из смеси порошков титана, хрома и бора,

нагревали прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений TiB_2 и CrB и прессование горячего продукта. Дополнительный электрический нагрев обеспечивает расширение концентрационных пределов взаимодействия в режиме теплового взрыва и за счет этого увеличивается содержание керамической связки в СВС-композитах.

Целью работы является исследование влияния состава реакционной смеси на параметры ЭТВ, фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики композитов TiB_2 - CrB .

Материалы и методы исследования

Синтез керамических композитов осуществляли в соответствии с реакцией



где x – массовая доля $(Cr + B)$ в смеси. Схема реакции предусматривает образование двухфазного продукта в виде TiB_2 и CrB , имеющих разные типы кристаллической решетки. Формирование в конечном продукте жидкой фазы повышает пластичность горячего продукта синтеза и обеспечивает получение керамического композита с минимальной остаточной пористостью.

Методика приготовления реакционных смесей и получение композитов TiB_2 - CrB методом ЭТВ под давлением описаны в [2].

Фазовый состав СВС-композитов изучали с помощью дифрактометра «ДРОН-3» (монохроматическое излучение $Cu-K_{\alpha}$), компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракци-

онных данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

Микроструктурные исследования СВС-композитов проводили методом растровой электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения CarlZeiss Ultra Plus. Для исследования микроструктуры и фазового состава готовили поверхности образцов в виде шлифа и излома. Микротвердость композитов по шкале Виккерса измеряли на микротвердомере ПТМ-3.

Термодинамический анализ системы Ti - Cr - B

Возможность получения СВС-композитов оценивали на основе результатов, полученных с помощью программы «THERMO» [3]. На рис. 1 представлены зависимости адиабатической температуры горения от состава реакционной смеси и начальной температуры (T_0). Видно, что увеличение содержания в конечном продукте CrB приводит к уменьшению адиабатической температуры горения от 3200 К до 1700 К. Температура плавления CrB (2400 К) разделяет расчетную зависимость на две области, в которых конечный продукт отличается агрегатным состоянием. В первой области при $T > 2400$ К конечный продукт содержит твердый TiB_2 и расплавленный CrB , а во второй – при $T < 2400$ К твердые TiB_2 и CrB . Образование жидкой фазы является важным условием получения СВС-композитов с минимальной остаточной пористостью. Она значительно увеличивает пластичность горячего продукта СВС и обеспечивает его интенсивную пластическую деформацию [4].

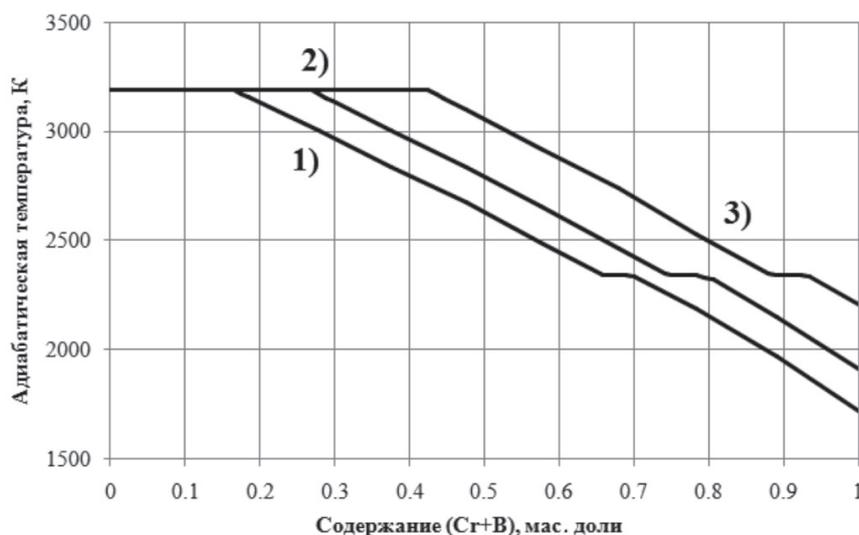


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения от доли содержания $(Cr + B)$ в реакционной смеси и начальной температуры: 1) 300 К; 2) 600 К; 3) 1000 К

На рис. 2, а, б, представлены зависимости фазового состава конечного продукта от содержания CrB и начальной температуры. Видно, что при содержании CrB менее 70% мас. и начальной температуре 300 К конечный продукт состоит из твердого TiB₂ и жидкого CrB, а при содержании CrB от 70 до 100% мас. продукты реакции находятся в твердофазном состоянии. При T₀ = 300 К максимальное содержание расплавленной связки (CrB) составляет 66% мас. Повышение начальной температуры до 600 К

и 1000 К увеличивает максимальную долю расплавленной связки до 74% и 84% мас.

Расчеты показали, что при выбранных начальных условиях равновесный конечный продукт содержит только фазы TiB₂ и CrB. Это подтверждает высокую стабильность фазового состава СВС-композиатов в широком температурном интервале. На основании выполненных расчетов для синтеза СВС-композиатов выбраны составы реакционных смесей, представленные в таблице.

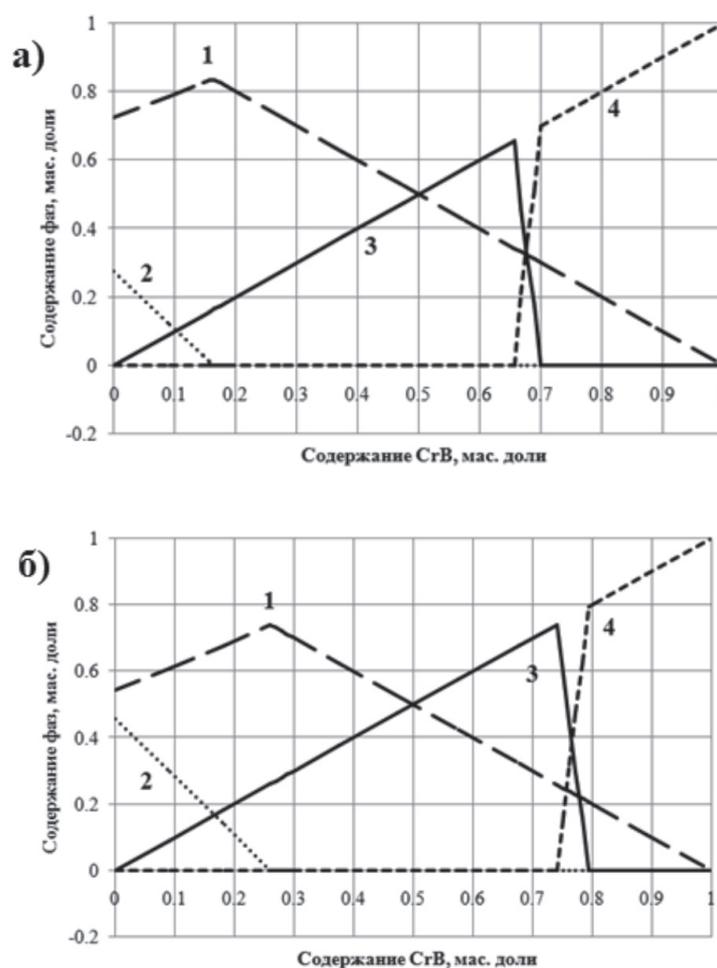


Рис. 2. Зависимость фазового состава конечного продукта от массовой доли CrB: 1) TiB₂ (тв); 2) TiB₂ (ж); 3) CrB (ж); 4) CrB (тв) и начальной температуры реагентов: а) 300 К; б) 600 К

Состав реакционных смесей и СВС-композиатов

x	Содержание реагентов в смеси, % мас.			СВС-композиаты, % мас.	
	Ti (ПТМ)	Cr (ПХ-1)	В (аморфный)	TiB ₂	CrB
0,3	48,22	24,84	26,94	70	30
0,5	34,45	41,39	24,16	50	50
0,7	20,67	57,95	21,38	30	70

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3, а, представлены термограммы ЭТВ исследуемых составов, полученные при давлении 96 МПа и электрическом напряжении 11 В. ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Тепловой взрыв происходит при температуре воспламенения, когда скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода, что приводит к срыву теплового равновесия. При увеличении содержания в смеси доли (Cr + V) от 0,3 до 0,7 время воспламенения увеличивается от 3 до 3,5 секунд, температура воспламенения возрастает от 510 К до 660 К, а максимальная температура ЭТВ уменьшается от 3000 К до 2600 К. Максимальная температура ЭТВ практически совпадает с адиабатической температурой горения, рассчитанной по программе «THERMO». Это связано с тем, что мощ-

ность химического источника тепловыделения значительно превышает мощность электрического источника. Поэтому электрический источник нагрева не оказывает существенного влияния на максимальную температуру ЭТВ.

На рис. 3, б–г, представлены зависимости изменения электрических параметров ЭТВ. Экспериментальные кривые практически совпадают, что обусловлено одинаковым электрическим сопротивлением образцов. Несмотря на различный химический состав, смеси обладают практически равными электрическими сопротивлениями. Это связано с тем, что проводимость образцов, спрессованных из смеси порошков, зависит от содержания металлических частиц. Поскольку в разных смесях суммарное содержание титана и хрома изменяется незначительно (таблица), то электрические сопротивления образцов практически не отличаются.

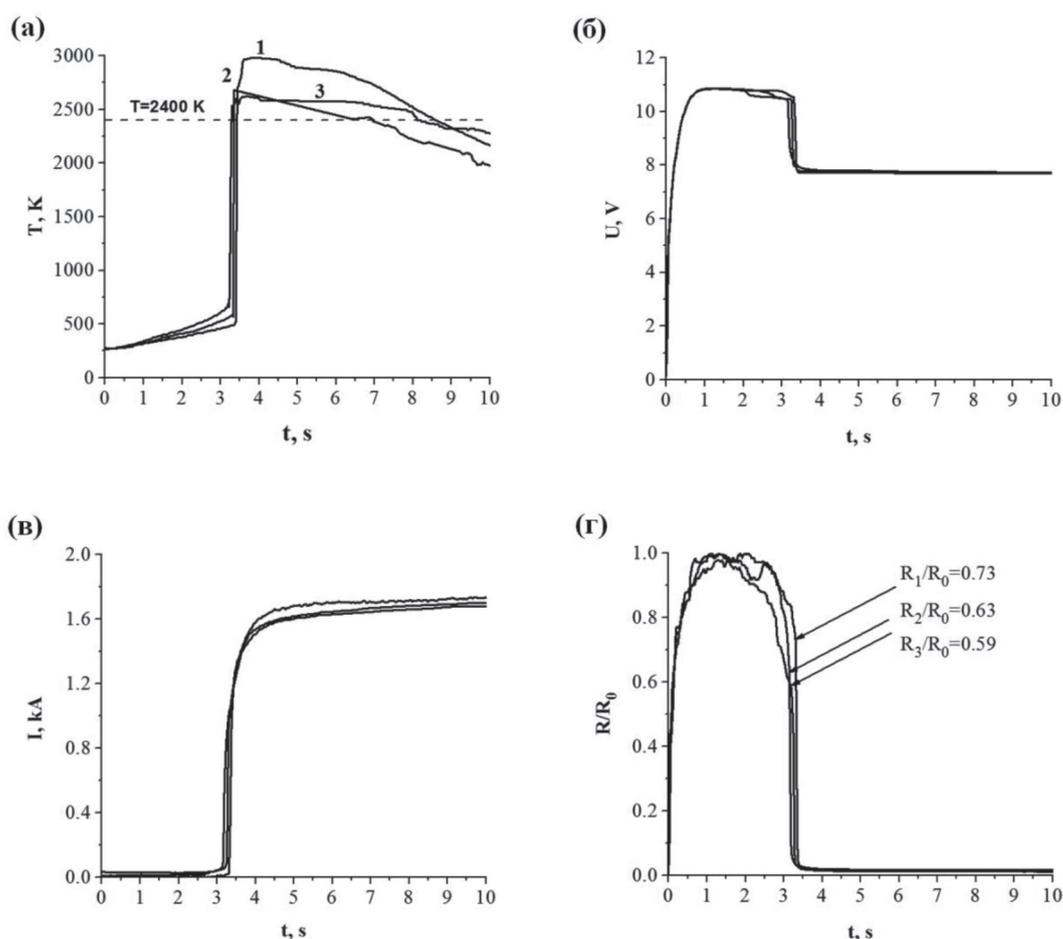


Рис. 3. Зависимости изменения во времени температуры (а), напряжения (б), силы электрического тока (в) и относительного электрического сопротивления (г) при ЭТВ смесей с содержанием (Cr + V) x : 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,7, при $P=96$ МПа и $U=11$ В

Эксперименты показали, что на стадии предвзрывного нагрева относительное электрическое сопротивление исследуемого образца уменьшается. Это связано с формированием поверхности контакта между частицами под действием электрического напряжения [5]. При увеличении в смеси доли (Cr + V) от 0,3 до 0,7 к моменту воспламенения относительные значения электрических сопротивлений образцов уменьшаются на 27, 37 и 41%.

На стадии теплового взрыва происходит резкое изменение электрических параметров: электрическое сопротивление уменьшается, а электрический ток увеличивается. Это связано с тем, что при быстротекающем экзотермическом взаимодействии резко увеличивается площадь контактной поверхности реагентов. Время экзотермического взаимодействия на стадии теплового взрыва составило 50 мс. Важно отметить, что совпадение по времени скачкообразного изменения температуры ЭТВ и силы электрического тока указывает на осуществление режима теплового взрыва. Электрические параметры после окончания экзотермического превращения практически не изменяются.

На рис. 4 представлены рентгенограммы СВС-композитов. Видно, что они содержат две фазы: TiB_2 с гексагональной и CrB с орторомбической кристаллическими структурами. С увеличением содержания CrB

интенсивности рентгеновских пиков фазы TiB_2 уменьшаются, а фазы CrB – увеличиваются. Важно отметить, что данные рентгенофазового анализа находятся в удовлетворительном соответствии с результатами термодинамического анализа. Полученное соответствие экспериментальных и расчетных результатов указывает на формирование равновесного целевого продукта.

На рис. 5 показаны микроструктуры шлифов и сколов СВС-композитов TiB_2 –CrB. Видно, что зерна TiB_2 (темная фаза) имеют шестигранную форму, характерную для фазы с гексагональной кристаллической структурой. Они равномерно распределены в связке из CrB (светлая фаза). Излом проходит по границе зерен TiB_2 . Связка заполнила пространство между зернами TiB_2 , что указывает на хорошее смачивание их расплавленным CrB. При увеличении доли связки от 30 до 70% мас. размер зерен TiB_2 уменьшается от 2–4 мкм до 0,1–0,2 мкм. Изменение размера частиц обусловлено уменьшением температуры ЭТВ.

Результаты измерения микротвердости СВС-композитов по Виккерсу показали, что при содержании CrB 30% мас. значение микротвердости композита приближается к микротвердости диборида титана (3500 кг/мм²), а при CrB 70% мас. – близка к микротвердости моноборида хрома (2200 кг/мм²) [6–9].

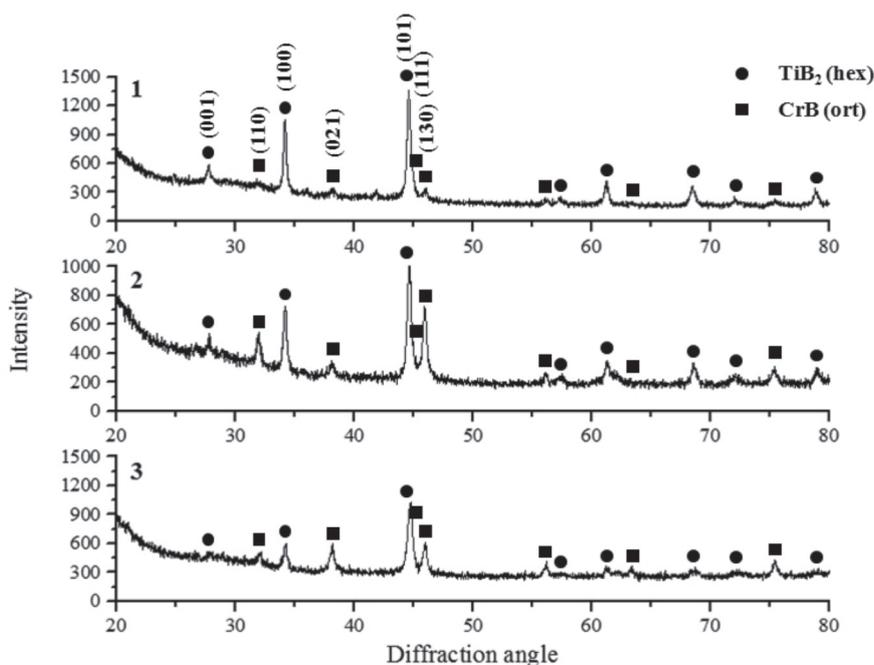


Рис. 4. Рентгенограммы СВС-композитов с содержанием CrB % мас.: 1) 30; 2) 50; 3) 70, полученных при $P = 96$ МПа и $U = 11$ В

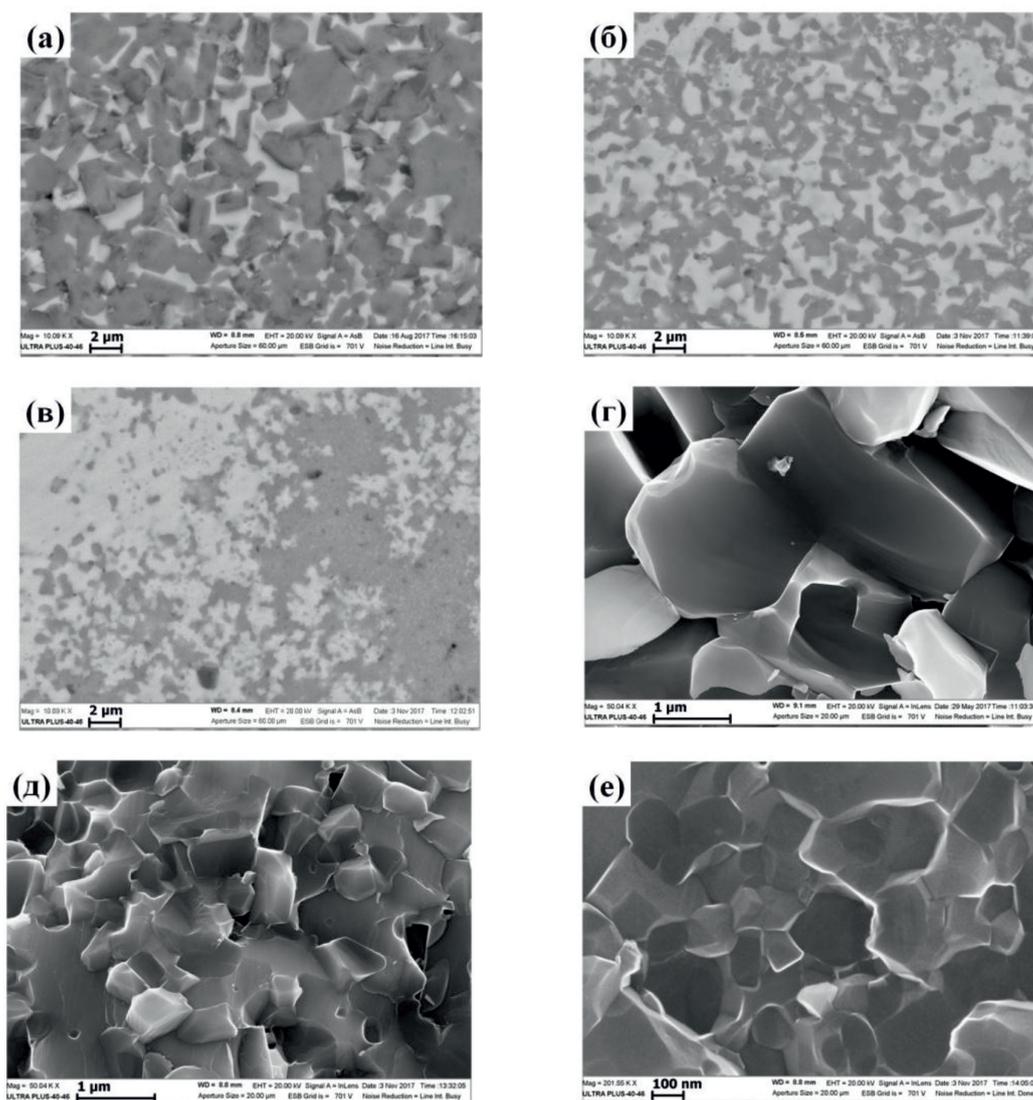


Рис. 5. Микроструктуры СВС-композигов TiB_2-CrB (а, б, в – шлиф, г, д, е – скол) с содержанием CrB : 1) 30; 2) 50; 3) 70% мас., полученных при $P = 96$ МПа и $U = 11$ В

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения СВС-композигов TiB_2-CrB методом ЭТВ под давлением.

2. Используя термодинамические данные рассчитаны зависимости состава равновесного продукта и адиабатической температуры горения от состава реакционной смеси и начальной температуры. На основе полученных результатов определены составы реакционных смесей, при взаимодействии которых образуется равновесный конечный продукт, содержащий твердый TiB_2 и расплавленный CrB . Максимальная доля жидкой фазы составляет 66–84% мас.

3. Изучено влияние состава реакционной смеси на тепловые и электрические

параметры ЭТВ. Показано, что синтез композигов проходил в режиме теплового взрыва.

4. Изучен фазовый состав конечного продукта, полученного ЭТВ гетерогенной смеси, содержащей титан, хром и бор. Показано, что в ходе реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения TiB_2 и CrB .

5. Изучено влияние состава реакционной смеси на микроструктуру и физико-механические характеристики синтезируемых керамических композигов. Показано, что с увеличением содержания CrB в конечном продукте средний размер зерен TiB_2 уменьшается от 4 до 0,1 мкм. Микротвердость СВС-композигов составляет 2100–3150 кг/мм².

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

Работа выполнена при участии РЦКП ИСМАН.

Список литературы

1. Щербаков В.А., Грядунев 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.
2. Щербаков А.В., Баринов В.Ю., Щукин А.С., Ковалев И.Д., Щербаков В.А., Маликина Т.Д., Альхименок А.И. Синтез композита $TiB_2-30CrB$ методом электротеплового взрыва под давлением // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 11–2. – С. 344–349.
3. Shiryayev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach // Int. J. of SHS. – 1995. – Vol. 4, № 4. – P. 351–362.

4. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Shteinberg A.S. Macrokineetics of the SHS Compaction Process // Journal of Engineering Physics and Thermophysics». – 1992. – Jepter 63(5). – P. 1111–1119.

5. 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. – Т. 1, № 1. – P. 94–104.

6. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials // International Materials Reviews. – 2006. – Т. 51, № 6. – P. 352–374.

7. Karylou A.V., Urbanovich V.S., Kukareko V.A. High pressure sintering of TiB_2 ceramics at different temperatures // Processing and Application of Ceramics. – 2008. – Т. 2, № 1. – P. 9–12.

8. Raju G.B., Basu B. Development of high temperature TiB_2 -based ceramics // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications. – 2009. – Т. 395. – P. 89–124.

9. Урбанович В.С., Копылов А.В., Кукареко В.А. Физико-механические свойства порошка диборида титана, спеченного под высоким давлением // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – Т. 21, № 4. – С. 77–85.