

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-44-54

Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов

© 2020 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

Статья поступила в редакцию 02.12.19 г., доработана 04.03.20 г., подписана в печать 06.02.20 г.

Аннотация: Исследовано влияние режимов смешения порошковых смесей титана и бора состава 81,5 % Ti + 18,5 % B в шаровой мельнице на технологические характеристики смесей, параметры горения и микроструктуру СВС-композитов. Показано, что зависимость удельного электросопротивления от плотности шихтовых прессовок для данного состава можно использовать в качестве критерия качества смешения, однородности смесей. Отмечено, что увеличение массы размоленных тел включает механизм механоактивации (МА) смесей. Для всех изученных смесей построены зависимости скорости и температуры горения от плотности. Скорости горения для смесей, подвергнутых механоактивации (отношение масс шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7; 1 : 12$), и без нее ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$) существенно отличаются. Для МА-смесей характерны различия по скоростям горения для шихтовых прессовок разной толщины. Тонкие прессовки горят с более высокой скоростью. Скорость горения смесей без МА (в случае меньшей массы размоленных тел) от толщины прессовок не зависит. Максимальные температуры горения всех исследуемых смесей в зависимости от плотности, времени смешения и массы размоленных тел имеют незначительные различия. Влияние толщины прессовок на температуру горения также не выявлено. Структура СВС-композитов зависит от режимов смешения. Мелкодисперсная структура композитов с зернами из диборида титана (менее 1 мкм) и связующей фазой на основе титана может быть получена только из МА-смесей. Из смесей, для которых процессы механоактивации не существенны, синтезированы сплавы со структурой, состоящей, в основном, из вытянутых зерен моноборида титана (до 40 мкм) и связующей фазы из твердого раствора бора в титане.

Ключевые слова: режимы смешения, механоактивация, порошковые смеси Ti + B, СВС-композит, скорость и температура горения, моноборид и диборид титана.

Богатов Ю.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8).
E-mail: xxbroddy@gmail.com.

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 44–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-44-54.

Influence of Ti and B powder mixing modes on mixture properties and SHS composite microstructure

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, Russia

Received 02.12.2019, revised 04.03.2020, accepted for publication 06.02.2020

Abstract: The paper studies the influence of mixing modes for titanium and boron powder mixtures with the 81.5 % Ti + 18.5 % B composition in a ball mill on the process characteristics of mixtures, combustion parameters, and microstructure of SHS composites. It is shown that the dependence of the electrical resistivity on the density of charge compacts for the composition under study can be used as a criterion for mixing quality, mixture uniformity. It is noted that an increase in the grinding media mass includes the mechanism of mechanical activation (MA) of mixtures. Dependences of the burning speed and temperature on density were obtained for all the mixtures under study. Burning speeds for mixtures subjected to mechanical activation

($M_{ch}/M_{ball} = 1 : 7; 1 : 12$) and without it ($M_{ch}/M_{ball} = 1 : 4$) differ significantly. Mechanically activated mixtures feature by differences in burning speeds depending on the charge compact thickness. Thin compacts burn at a higher speed. The burning speed of mixtures without MA (in case of smaller grinding media masses) does not depend on the compact thickness. Maximum burning temperatures of all the mixtures studied have insignificant differences depending on the density, mixing time and grinding media mass. There was also no any effect of the compact thickness on the burning temperature observed. The structure of SHS composites depends on mixing modes. The finely dispersed structure of composites with titanium diboride grains (less than $1 \mu m$) and a titanium-based binder phase can be obtained only from MA mixtures. Alloys with a structure consisting mainly of elongated titanium monoboride grains (up to $40 \mu m$) and a binder phase of a solid solution of boron in titanium were synthesized of the mixtures for which mechanical activation processes are not essential.

Keywords: mixing modes, mechanical activation, Ti + B powder mixtures, SHS composite, burning speed and temperature, titanium monoboride and diboride.

Bogatov Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). Email: xxbroddy@gmail.com.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

For citation: Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Influence of Ti and B powder mixing modes on mixture properties and SHS composite microstructure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 44–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-44-54.

Введение

Металлокерамические композиты на основе системы Ti—B обладают уникальными свойствами [1–5] и широко используются в различных областях техники [6, 7]. Эффективным методом получения этих композитов является СВС-компактирование [8].

Экзотермическое взаимодействие в системе Ti—B происходит в широком интервале содержания бора (8,3–56,0 мас.%), что соответствует составам от Ti + 0,4B до Ti + 5,4B [9]. Несмотря на возможность изменения концентраций титана и бора в широком диапазоне в составе СВС-композитов и высокую активность исследований в этом направлении, был разработан только один сплав — СТИМ-4 [10–12]. Одной из причин такого положения дел является недостаточная проработка стадии подготовки порошковых смесей к синтезу.

Исследованию влияния режимов смешения как на свойства порошковых смесей, параметры горения прессовок, так и на характеристики синтезируемых материалов практически не уделялось внимания. Известно немного работ [13, 14], в которых изучали влияние времени и условий смешения многокомпонентных смесей на основе Ti—C, Zr—C на качество перемешивания и параметры горения. Специфика метода СВС-компактирования не позволяет применить классический подход к оценке качества смешивания

по распределению ключевого компонента [15] по нескольким причинам. Анализируемые по химическому составу пробы представляют из себя объемы смеси, на 1–2 порядка превосходящие элементарный реакционный объем, в котором протекает реакция СВС. Используемые порошки различаются по гранулометрическому составу, форме, размерам частиц, удельной поверхности и др. При этом перемешивание как в ступке (ручное), так и в шаровой мельнице может создать необходимые условия для взаимодействия компонентов смесей в режиме СВС. Однако условия приготовления смесей к синтезу могут оказывать существенное влияние и на параметры горения, и на структуру композитов.

Известны исследовательские работы [10, 16], в которых при одинаковом исходном соотношении порошковых компонентов титана и бора были получены СВС-композиты с различным фазовым составом. В работе [10] при содержаниях 81,5 % Ti и 18,5 % B был получен сплав со структурой, определяемой моноборидом титана (TiB) и титановой связкой. В работе [16] фазовый состав сплава с теми же концентрациями Ti и B состоял из диборида титана и твердого раствора на основе титана.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов смешения на однородность смесей Ti + B, характеристики горения прессовок

и микроструктуру синтезированных из этих смесей металлокерамических композитов.

1. Методика проведения исследований

Исследование процесса смешения порошков для системы Ti—В проводили в шаровой мельнице объемом 2,5 л при соотношении шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4; 1 : 7; 1 : 12$ и угловой скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм. Состав смесей рассчитывали на образование монокристалла титана (Ti — 81,5 %, В — 18,5 %) согласно фазовой диаграмме состояния системы Ti—В [17, 18]. Электрическое сопротивление порошковых смесей титана и бора измеряли универсальным цифровым вольтметром В7-40/4 (завод СВТ, г. Минск, Респ. Беларусь) в зависимости от плотности шихтовых образцов диаметром 48 мм и массой 50 г. Насыпную плотность определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94, плотность утряски — согласно ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усреднялись по результатам 3—5 проб.

Металлокерамические композиты получали методом СВС-прессования в «песчаной пресс-форме» [8] с использованием шихтовых прессовок диаметром 48 мм и массой 50 г. Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. После окончания горения горячий продукт прессовали под давлением 100 МПа при времени выдержки под этим давлением в течение 5,0 с. Температуру (t_r) и скорость (U_r) горения определяли по микротермопарной методике [19] внутри реакционной пресс-формы вольфраморениевыми термопарами ВР-5/ВР-20 диаметром 200 мкм. Полученные значения U_r и t_r усредняли по результатам трех измерений. Погрешность измерения этих показателей не превышала 5 %. Микроструктуру композитов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия). Фазовый состав СВС-композитов исследовали с использованием дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (монокроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение), компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Исследование режимов смешения

Изучаемыми параметрами процесса смешения были время смешения и отношение массы шихты к массе шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$). Обозначим рассматриваемые смеси следующим образом: смесь 1 — получена после смешения в течение 2 ч при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$; смесь 2 — 2 ч (1 : 12); 3 — 20 ч (1 : 7); 4 — 20 ч (1 : 12); 5 — 20 ч (1 : 4). Насыпная плотность и плотность утряски для порошков и порошковых смесей являются важнейшими технологическими характеристиками, зависящими в основном от размера, формы и состояния поверхности частиц, примесного состава, наличия конгломератов и др. [20, 21]. Для титанового порошка марки ПТМ, используемого в настоящей работе, насыпная плотность составляла $1,29 \text{ г/см}^3$ ($\Theta_0 = 0,29$ отн. ед.), для бора аморфного коричневого — $0,31 \text{ г/см}^3$ ($\Theta_0 = 0,18$ отн. ед.). Для расчета относительной плотности шихтовых образцов применяли значения плотностей для компактных титана — $4,5 \text{ г/см}^3$ и бора аморфного — $1,73 \text{ г/см}^3$.

На рис. 1 показано изменение насыпной плотности смесей в зависимости от времени смешения и соотношения масс шихты и шаров. Видно, что увеличение массы размоленных тел сокращает временной интервал, соответствующий достижению максимальной насыпной плотности. Однако

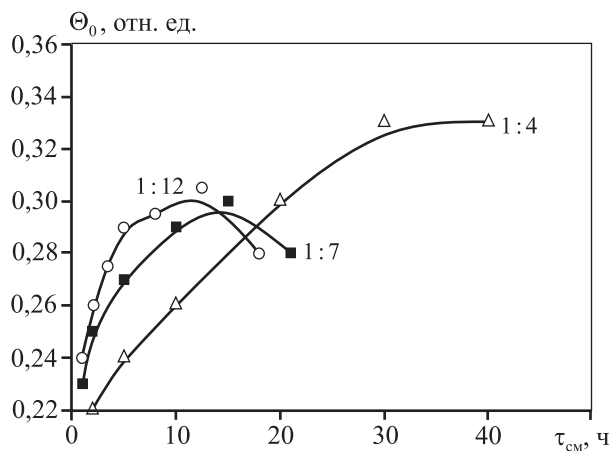


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности (Θ_0) от времени смешения ($\tau_{\text{см}}$) при различных значениях соотношения масс шихты и шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$)

Fig. 1. Dependences of bulk density (Θ_0) on mixing time (τ_{mix}) at different charge and balls mass ratios ($M_{\text{ch}}/M_{\text{ball}}$)

максимум насыпной плотности для смесей при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$ находится выше, чем для $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$ и $1 : 12$. Это связано с менее интенсивной обработкой титановых частиц размольными телами и, как следствие, их более гладкой поверхностью.

Процесс перемешивания порошковых компонентов сопровождается разрушением конгломератов из частиц бора, измельчением и округлением частиц титана разветвленной формы в результате контакта с размольными телами. На рис. 2 представлены зависимости изменения плотности

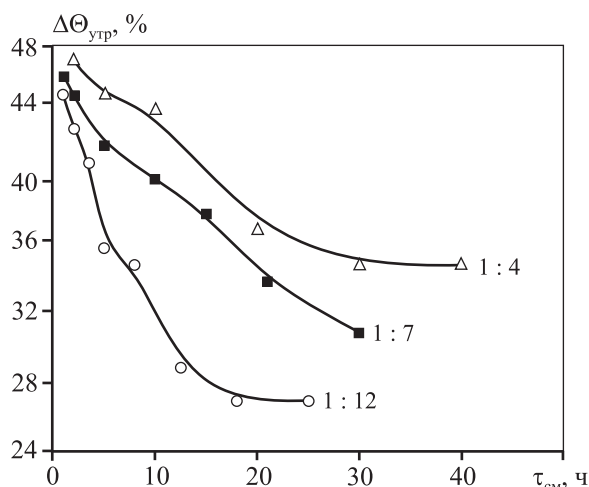


Рис. 2. Зависимость изменения плотности шихтовых смесей после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) от времени смешения ($\tau_{\text{см}}$) при различных значениях $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$

Fig. 2. Dependences of changes in charge mixture density after tapping ($\Delta\Theta_{\text{tap}}$) on mixture time (τ_{mix}) at different $M_{\text{ch}}/M_{\text{balls}}$ values

шихты после утряски от времени смешения при различных соотношениях масс шихты и шаров. Здесь $\Delta\Theta_{\text{утр}} = (\Theta_{\text{утр}} - \Theta_0)/\Theta_0 \cdot 100\%$, где Θ_0 — насыпная плотность, $\Theta_{\text{утр}}$ — плотность утряски. Исходя из того, что уплотнение исходных порошков после утряски составляет 18–20 % для титана и 42–45 % для бора, можно предположить, что уплотнение для смесей в результате утряски в основном обеспечивается за счет разрушения конгломератов частиц бора. Из рис. 2 следует, что при большей массе шаров происходит более интенсивное разрушение конгломератов бора и, вследствие этого, снижение степени уплотнения после утряски. Увеличение массы шаров также интенсифицирует обработку титановых частиц размольными телами, что способствует уменьшению их удельной поверхности в результате округления. Кроме того, усиливается деформационное воздействие на поверхность частиц титана за счет вдавливания частиц бора размольными телами.

На рис. 3 представлены микрофотографии исходного порошка титана и смеси 4 ($\tau = 20$ ч, $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$) — частиц титана в окружении частиц бора. Исходный порошок титана представлен гладкими частицами разветвленной формы (рис. 3, а). При увеличении массы размольных тел усиливается деформационное воздействие на все компоненты смеси, что, как видно из рис. 3, б, сопровождается появлением механических дефектов на поверхности частиц титана и вдавливанием частиц бора в поверхностные слои Ti-частиц. Это указывает на протекание процесса механической активации [22].

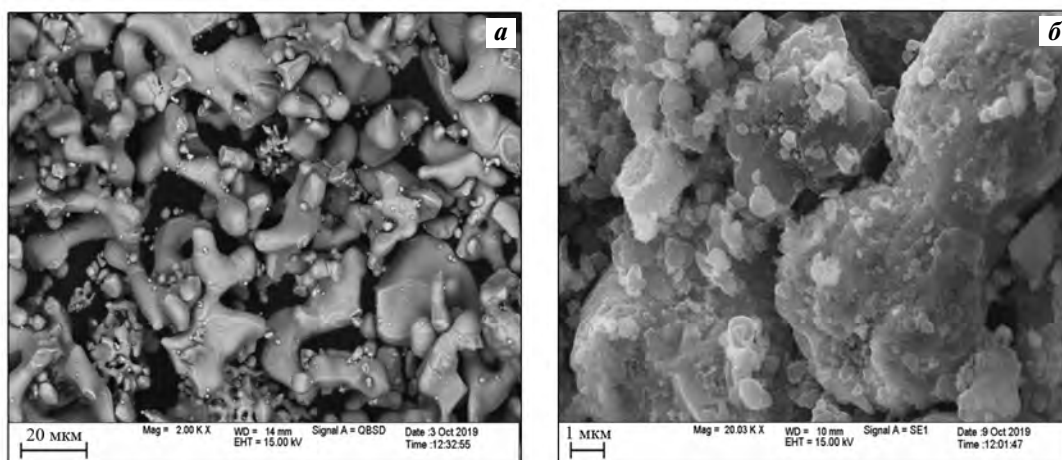


Рис. 3. Микрофотографии порошка титана (а) и Ti + B-смеси (б)

Fig. 3. Micrographs of titanium powder (а) and Ti + B mixture (б)

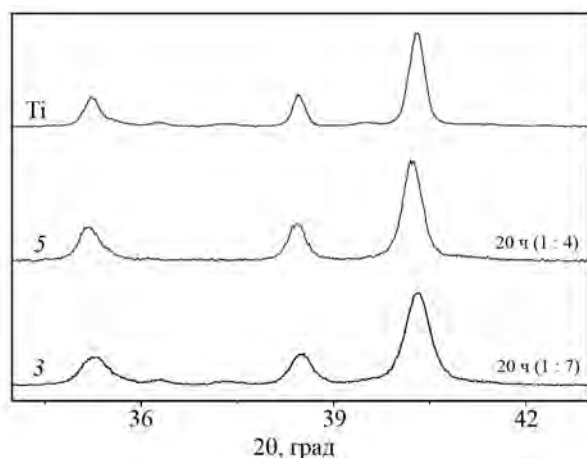


Рис. 4. Дифрактограммы Ti-порошка и смесей 3 и 5
Fig. 4. XRD patterns of Ti powder and Mixtures 3 and 5

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного титанового порошка и смесей 3 и 5. Полуширина 100 %-ной линии для чистого титана составляет 0,3572 град, для смеси 5 ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:4$) — 0,3626 град, смеси 3 ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:7$) — 0,4850 град. Увеличение массы размольных тел приводит к расширению дифракционных линий титана, что указывает на механоактивацию смесей, обуславливающую образование дефектов и микронапряжений в кристаллической решетке титана.

2.2. Исследование уплотняемости шихтовых смесей

Согласно имеющимся представлениям об уплотнении порошковых материалов [20, 21, 23], идеализированная кривая уплотнения делится на три участка: структурная деформация, упругая деформация и пластическая деформация. Разделение по стадиям уплотнения для реальных порошковых систем является весьма условным, и на практике в большинстве случаев мы имеем дело с плавным переходом от этапа структурной деформации к этапу пластической деформации. На рис. 5 представлены результаты по прессованию смесей 1–5. Уплотняемость — технологический показатель, характеризующий способность порошковых тел к уменьшению занимаемого объема под воздействием давления. Лучшей уплотняемостью обладают смеси, которые при одном и том же давлении имеют большую плотность. Из представленных на рис. 5 результатов следует, что более высокой уплотняемостью обладает смесь 5 в силу (одна

из причин) ее максимальной насыпной плотности (см. рис. 1).

Уплотняемость смесей при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:7$ при одинаковом времени смешения выше по сравнению с шихтами, полученными при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:12$, что можно связать с увеличением количества дефектов на поверхности частиц титана при повышении массы размольных тел. Изменение наклона кривых прессования свидетельствует о смене механизма уплотнения [20, 21]. С учетом результатов по электропроводности (рис. 6) смену механизма уплотнения можно связать с началом стадии пластической деформации частиц титана. Интенсивный рост контактной поверхности между частицами титана приводит к увеличению электропроводности прессовок.

Из рис. 6 видно, что максимальным электросопротивлением обладают смеси 5 и 3. Это связано с более равномерным распределением бора в порошковых смесях. Поскольку порошкообразный бор при комнатной температуре не проводит электрический ток, то наиболее однородная смесь титана и бора при одинаковой плотности будет демонстрировать минимальную электропроводность. Смесей 1 и 2 (после 2-часового смешения) имеют меньшее электросопротивление по сравнению со смесями 3–5 (20 ч смешения). Поэтому смеси 3–5 являются более однородными по сравнению с 1 и 2.

Таким образом, поскольку более высокое электросопротивление шихтовых прессовок при

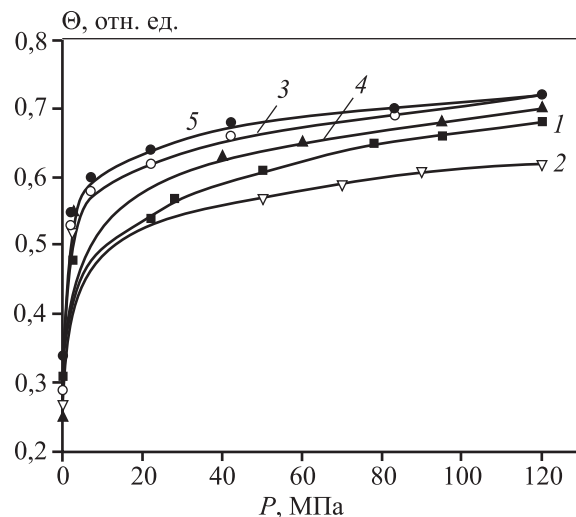


Рис. 5. Зависимость плотности прессовок из смесей 1–5 от давления прессования

Fig. 5. Dependence of the density of compacts made of Mixtures 1–5 on compaction pressure

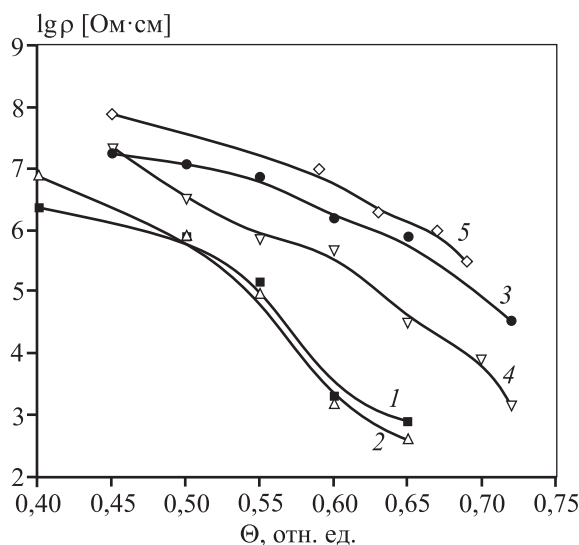


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления (ρ) прессовок из смесей 1–5 от плотности (Θ)

Fig. 6. Dependence of the electrical resistivity (ρ) of compacts made of Mixtures 1–5 on density (Θ)

одинаковой плотности соответствует более однородным смесям, то эту характеристику можно рассматривать как критерий качества смешения.

2.3. Исследование процесса горения смесей Ti + V

Известно [24, 25], что толщина и плотность прессованных образцов оказывают существенное влияние на скорость горения (U_r). На рис. 7 представлены зависимости U_r от плотности прессовок (Θ) из смесей 1–4. Видно, что для тонких образцов (массой 15 г) при повышении Θ величина U_r снижается, при большей толщине (50 г) прессовок — тенденция обратная: наблюдается рост скорости горения.

Численные значения скоростей горения для тонких шихтовых образцов превышают значения U_r при равных плотностях для прессовок большей толщины, причем эта разница увеличивается при меньших плотностях. С возрастанием времени смешения (при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$ для смеси 1 — 2 ч, для 3 — 20 ч; при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$ для смеси 2 — 2 ч, для 4 — 20 ч), а следовательно, и степени механоактивации (МА), скорость горения на тонких прессовках повышается (рис. 7). Это указывает на влияние МА на скорость горения, которое становится заметным только на тонких прессовках (3–4 мм). При этом степень влияния МА на величину U_r с ростом толщины прессовок (12–15 мм) уменьшается.

Скорость горения для смеси 5 практически не зависит от толщины прессовки и имеет максимум около плотности $\Theta = 0,6$ (см. рис. 8). Анализ рис. 7 и 8 позволяет предположить, что различие U_r у прессовок разной толщины характерно только для смесей, подвергнутых ин-

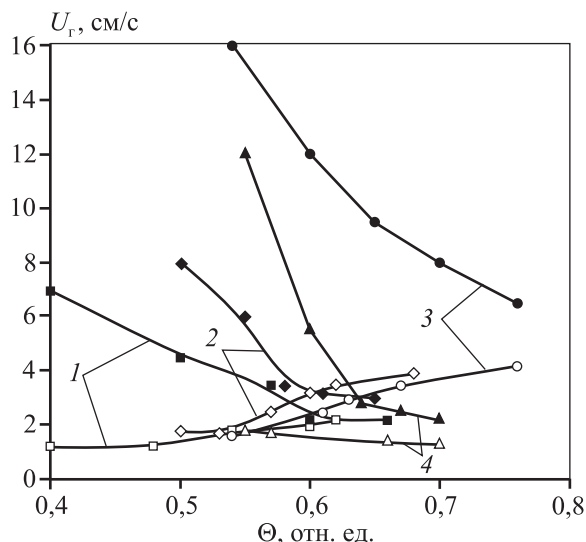


Рис. 7. Зависимость скорости горения от плотности прессовок ($\varnothing 48$ мм) из смесей 1–4. Черными значками обозначены прессовки массой 15 г, светлыми — 50 г

Fig. 7. Dependence of burning speed on the density of compacts ($\varnothing 48$ mm) made of Mixtures 1–4

Black symbols mark 15 g compacts, light symbols mark 50 g compacts

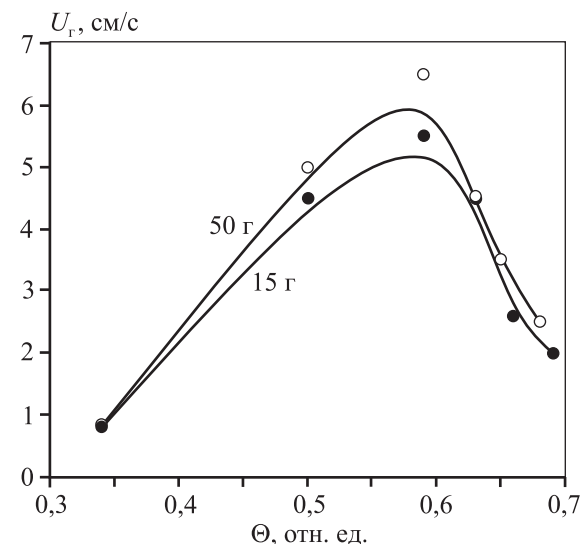


Рис. 8. Зависимость скорости горения прессовок различной толщины из смеси 5 от плотности

Fig. 8. Dependence of the burning speed of compacts with different thickness made of Mixture 5 on density

тенсивной обработке размольными телами, т.е. механоактивации. Для смесей после минимальной обработки в шаровой мельнице (смесь 5 при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$) зависимость скорости горения от толщины (массы) прессовок практически отсутствует.

Максимальными скоростями горения обладали тонкие прессовки из смесей 3 и 4, подвергнутых интенсивной обработке размольными телами соответственно при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$ и $1 : 12$. Максимальная величина $U_T = 16$ см/с наблюдалась для тонких (15 г) прессованных образцов с плотностью 0,55 из смеси 3.

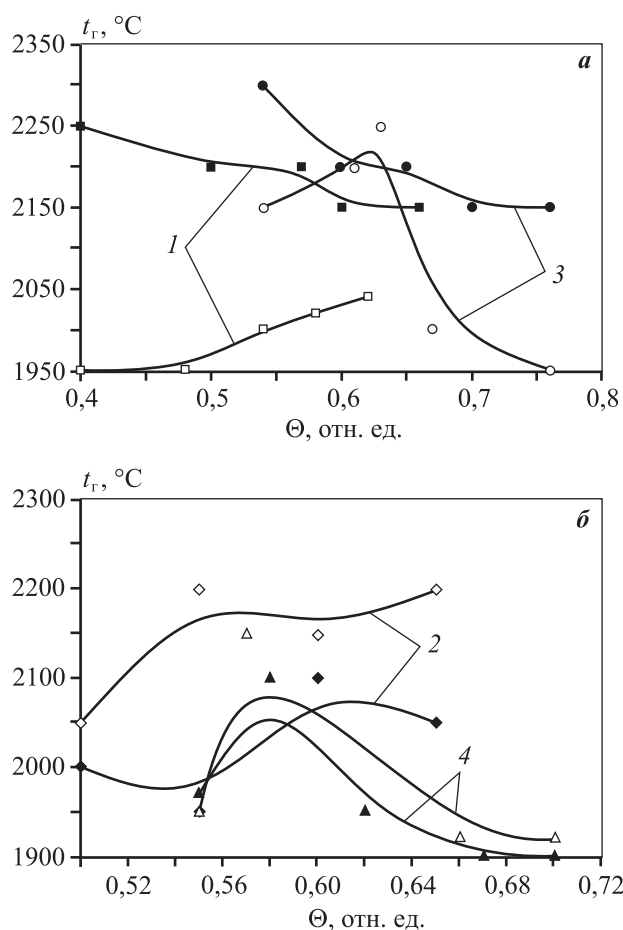


Рис. 9. Зависимость максимальной температуры горения шихтовых прессовок $\varnothing 48$ мм из смесей 1, 3 (а) и 2, 4 (б) от плотности и массы (толщины)

Черными значками обозначены прессовки массой 15 г, светлыми — 50 г

Fig. 9. Dependence of the maximum burning temperature of 48 mm charge compacts made of Mixtures 1, 3 (a) and 2, 4 (b) on density and mass (thickness)

Black symbols mark 15 g compacts, light symbols mark 50 g compacts

Как следует из представленных результатов, влияние МА на скорость горения заметно только на тонких прессованных образцах (3—4 мм). Вероятно, на прессовках большей толщины (12—15 мм) эффект механоактивации смесей нивелируется ухудшением условий газоотвода.

На рис. 9 показаны результаты измерений максимальных температур горения (t_r) прессовок при таких переменных параметрах, как время смешения, плотность и отношение масс шихты и шаров. Видно, что величина t_r слабо зависит от этих параметров и поэтому не может быть критерием качества смешения и однородности смесей для исследуемого состава. Диапазон изменения максимальной температуры горения для всех смесей составляет 1900—2300 °C, причем интервал изменения t_r в зависимости от плотности прессовок не превышает 200 °C.

На рис. 10 представлены зависимости максимальной температуры горения от плотности для смеси 5, подвергнутой минимальной обработке размольными телами, которые имеют ярко выраженный максимум при плотности $\Theta = 0,64$. При сравнении с рис. 8 видно, что максимумы скоростей и температур горения соответствуют разным плотностям: 0,60 — для скорости, 0,64 — для температуры.

Также следует отметить, что толщина прессовок для всех смесей (независимо от степени МА) не оказывает существенного влияния на максимальную температуру горения.

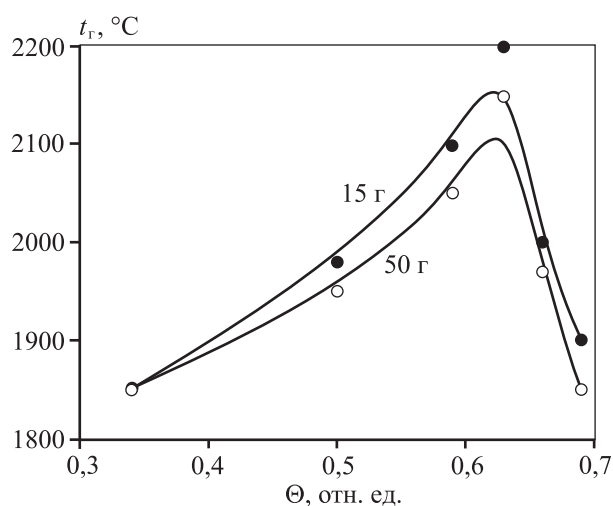


Рис. 10. Зависимость максимальной температуры горения прессовок из смеси 5 от плотности

Fig. 10. Dependence of the maximum burning temperature of compacts made of Mixture 5 on density

2.4. Исследование структуры композитов

Методом СВС-прессования синтезированы металллокерамические композиты диаметром 48 мм и массой 50 г при плотностях шихтовых прессовок, соответствующих максимальной скорости горения. Максимальные значения U_T определялись на основании результатов, представленных на рис. 8, 9.

На рис. 11 приведены микроструктуры сплавов, синтезированных из смесей 1, 3 и 5. Видно, что структура сплава из смеси 1 отличается высокой неоднородностью и повышенной пористостью (до 5 %). Очевидно, что смешения продолжительностью 2 ч недостаточно для получения однородной порошковой смеси и компактных металллокерамических композитов на основе системы Ti—В.

Сплавы, синтезированные из смеси 3, характеризуются низкой пористостью (менее 0,5 %) и

высокой однородностью структуры (рис. 11, в, г). Фазовый состав сплава определяется зернами из диборида титана размером 0,5—2,0 мкм, окруженными связующей фазой на основе твердого раствора бора в титане (см. рис. 11, г). Аналогичная структура сплава того же состава впервые была получена в работе [16]. Поскольку структура данного сплава является неравновесной, то было высказано предположение [16], что ее образование связано с особенностями проведения процесса компактирования в жесткой стальной матрице и ускоренного охлаждения твердосплавной заготовки. Однако, поскольку в условиях синтеза в «песчаной пресс-форме» при более мягких условиях охлаждения формируется аналогичная неравновесная структура, можно сделать вывод о незначительной роли режима охлаждения и условий горячего прессования при структурообразовании такого сплава.

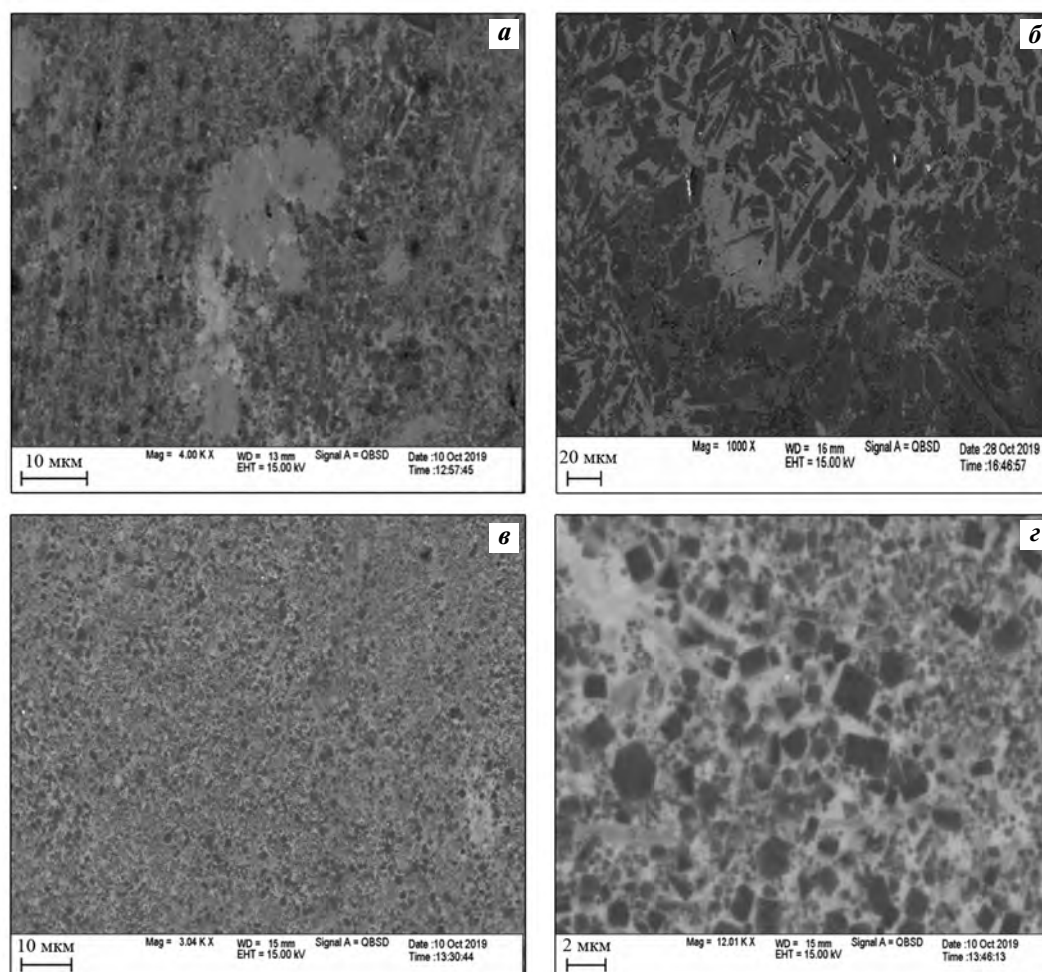


Рис. 11. Микроструктуры твердых сплавов, полученных из смесей 1 (а), 5 (б) и 3 (в, г)

Fig. 11. Microstructure of hard alloys obtained from Mixtures 1 (a), 5 (б) и 3 (в, г)

Сплав, полученный из смеси 5 (см. рис. 11, б), содержит вытянутые кристаллы моноборида титана размером до 40 мкм и связку на основе твердого раствора бора в титане. Пористость такого сплава составляет 2–3 %.

Рентгенофазовый анализ (рис. 12) подтверждает различия в фазовых составах композитов, синтезированных из смесей 3 и 5. Из рис. 12 видно, что основные дифракционные линии для сплава, полученного после механоактивации порошковой смеси Ti + B (сплав из смеси 3), соответствуют дибориду титана и титану. Без механоактивации смеси Ti + B (сплав из смеси 5) основные дифракционные линии принадлежат монобориду титана и титану. Также присутствует линия диборида титана меньшей интенсивности. Композиты исследуемого состава (81,5 % Ti + 18,5 % B) со структурой моноборида с титановой связкой были получены в более ранних исследованиях [10]. Такие сплавы со структурой, определяемой моноборидом титана, обладали низкой прочностью и высокой хрупкостью [10].

Таким образом, определены условия формирования структуры сплавов, основной составляющей которых является моноборид или диборид титана. Можно сделать вывод о влиянии режимов смешения как на качество и однородность порошковых смесей, так и на дисперсность структуры и фазовый состав синтезируемых из них металлокерамических композитов. Увеличение массы размоленных тел не только повышает однородность порошковых смесей, интенсифицирует процесс

МА, но и вносит изменения в механизмы горения и структурообразования. Механоактивация порошковых смесей приводит к формированию твердого сплава, состоящего из диборида титана и связки на основе твердого раствора бора в титане, с мелкодисперсной структурой. Фазовый состав композитов, полученных из смесей того же состава без МА, качественно другой и определяется в основном зернами моноборида титана вытянутой формы с размерами, достигающими 30–40 мкм, находящимися внутри связующей фазы, состоящей из твердого раствора бора в титане.

Следует отметить, что процесс механоактивации, приводящий к качественному изменению структуры сплавов, был реализован в обычной шаровой мельнице объемом 2,5 л при скорости вращения 60 об/мин без использования специального дорогостоящего оборудования.

Заключение

Исследовано влияние условий смешения в шаровой мельнице на качество смешения, характеристики горения реакционных смесей состава 81,5 % Ti + 18,5 % B и структуру синтезируемых из этих смесей металлокерамических композитов. Показано, что зависимость удельного электросопротивления от плотности шихтовых образцов для указанного состава можно рассматривать как критерий качества смешения и однородности смесей.

Установлено, что увеличение массы размоленных тел включает механизм механоактивации смесей, приводящей к искажениям в кристаллической решетке частиц титана и повышению концентрации дефектов на их поверхности, а также внедрению частиц бора в поверхностные слои частиц титана.

Определено, что скорости горения для смесей, подвергнутых механоактивации, и без МА существенно отличаются. Для МА-смесей характерны различия по скоростям горения в зависимости от толщины шихтовых прессовок. Тонкие прессовки горят с более высокой скоростью. Для смесей, приготовленных при низкоинтенсивной МА (в случае меньшей массы размоленных тел), различий по скоростям горения в зависимости от толщины прессовок не выявлено. Максимальные температуры горения исследуемых смесей (независимо от степени МА) имеют незначительные различия.

Показано, что структура синтезируемых сплавов зависит от режимов смешения. Мелкодис-

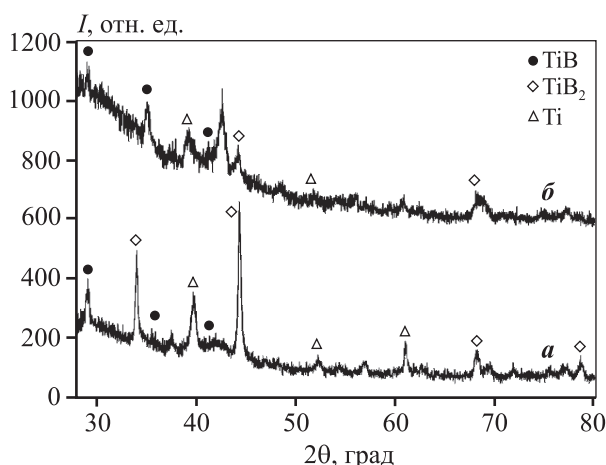


Рис. 12. Дифрактограммы твердых сплавов, полученных из смесей 3 (а) и 5 (б)

Fig. 12. XRD patterns of hard alloys obtained from Mixtures 3 (a) and 5 (b)

персная структура композитов, содержащих зерна диборида титана (менее 1 мкм) и связку на основе титана, может быть получена только из МА-смесей. Из смесей, для которых процессы механоактивации не существенны, синтезированы композиты со структурой, состоящей в основном из вытянутых зерен моноборида титана (до 40 мкм) и связующей фазы из твердого раствора бора в титане.

Литература/References

1. Ronald G. Munro. Material properties of titanium diboride. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 2000. Vol. 105. No. 5. P. 709—720.
2. Cutler R.A. Engineering properties of borides. In: *Engineered materials handbook: Ceramics and glasses*. Vol. 4. Ed. S.J. Schneider. ASM International, Materials Park, OH. CRC Press, 1991. P. 787—803.
3. McLeod A.D., Haggerty J.S., Sadoway D.R. Electrical resistivities of monocrystalline and polycrystalline TiB₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. Vol. 67. No. 11. P. 705—709.
4. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials. *Int. Mater. Rev.* 2006. Vol. 51. P. 352—374.
5. Raju G.B., Basu B. Development of high temperature TiB₂-based ceramics. *Key Eng. Mater.* 2009. Vol. 395. P. 89—124.
6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
Properties, preparation and use of refractory compounds. Ed. T.Ya. Kosolapova. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
7. Mroz C. Titanium diboride. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. Vol. 74. No. 6. P. 158—159.
8. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС-процессах. В кн.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333—353.
Pityulin A.N. Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: Theory and practice*. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333—353 (In Russ.).
9. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Новиков Н.П., Филоненко А.К. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором. *Физика горения и взрыва*. 1974. No. 1. С. 4—15.
Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Novikov N.P., Filonenko A.K. Gasless combustion of mixtures of powders of transition metals with boron. *Fizika goreniya i vzryva*. 1974. No. 1. P. 4—15 (In Russ.).
10. Tavadze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, SpringerBriefs Series in Materials, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-35205-8.
11. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Штейнберг А.С., Щербачев В.А., Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Г.Ф., Хвадагиани А.И. Твердый сплав: А.с. 1253159 (СССР). 1986.
Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Shteinberg A.S., Shcherbakov V.A., Tavadze F.N., Tavadze G.F., Khvadagianni A.I. Hard alloy: Author's certificate 1253159 (USSR). 1986 (In Russ.).
12. Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, Kvanin V.L. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites. *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. 348. Iss. 1—2. P. 41—46.
13. Епишин К.Л., Питюлин А.Н. Влияние процессов смешения на закономерности горения шихтовых составов. *Физика горения и взрыва*. 1986. No. 1. С. 29—33.
Epishin K.L., Pityulin A.N. The influence of mixing processes on the laws of combustion of charge compositions. *Fizika goreniya i vzryva*. 1986. No. 1. P. 29—33 (In Russ.).
14. Епишин К.Л., Питюлин А.Н., Богатов Ю.В., Мендыбаев Р.А. Химические реакции, протекающие при смешении титана с углеродом в различных средах. *Порошковая металлургия*. 1986. No. 6. С. 67—70.
Epishin K.L., Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Mendybaev R.A. Chemical reactions that occur when titanium is mixed with carbon in various environments. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1986. No. 6. P. 67—70 (In Russ.).
15. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973.
Makarov Yu.I. Devices for mixing bulk materials. Moscow: Mashinostroyeniye, 1973 (In Russ.).
16. Богатов Ю.В., Чижиков А.П., Константинов А.С., Сачкова Н.В., Сычев А.Е. Особенности структурообразования СВС-сплава TiB₂—Ti при свободном СВС-сжатии. *Технол. металлов*. 2019. No. 10. P. 28—32. DOI: 10.31044/1684-2499-2019-10-0-28-32.
Bogatov Yu.V., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Sachkova N.V., Sychev A.E. Structural features of the TiB₂—Ti SHS alloy under free SHS compression. *Tekhnologiya metallov*. 2019. No. 10. P. 28—32 (In Russ.). DOI: 10.31044/1684-2499-2019-10-0-28-32.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
State diagrams of double metal systems. Vol. 1. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
18. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник. М.: Металлургия, 1990.

- Kuz'ma Yu.B., Chaban N.F.* Binary and ternary systems containing boron. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
19. *Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев Е.М.* Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969.
Pokhil P.F., Mal'tsev V.M., Zaitsev E.M. Research methods for combustion and detonation processes. Moscow: Nauka, 1969 (In Russ.).
20. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
21. *Цеменко В.Н.* Процессы порошковой металлургии. Теория и физические основы уплотнения порошковых материалов: Учеб. пос. СПб: Изд-во СПбГПУ, 2005.
Tsemenko V.N. Powder metallurgy processes. Theory and physical principles of compaction of powder materials. Saint Petersburg: SPbGPU, 2005 (In Russ.).
22. *Болдырев В.В.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. Вып. 19.
Boldyrev V.V. Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. Ed. E.G. Avvakumov. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2009. Iss. 19 (In Russ.).
23. *Бальшин М.Ю.* Научные основы порошковой металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
Bal'shin M.Yu. Scientific basis of fiber powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
24. *Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г.* О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1981. No. 6. С. 10—15.
Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G. On the influence of capillary spreading on the combustion process of gas-free systems. *Fizika gorennya i vzryva*. 1981. No. 6. P. 10—15 (In Russ.).
25. *Пономарев М.А., Щербakov В.А., Штейнберг А.С.* Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан—бор. *Докл. АН СССР*. 1995. Т. 340. No. 5. С. 642—645.
Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. Patterns of burning of thin layers of a titanium-boron powder mixture. *Doklady AN SSSR*. 1995. Vol. 340. No. 5. P. 642—645 (In Russ.).