

О.М. Івасишин, Г.А. Баглюк¹, О.О. Стасюк¹, Д.Г. Саввакін

Особливості структуроутворення при спіканні порошкових сумішей системи TiH_2+TiB_2

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142 Україна, ivas@imp.kiev.ua;

¹*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ-142, Україна, olek.stasiuk@gmail.com*

В роботі наведені результати досліджень особливостей фазо- та структуроутворення та кінетики спікання пресовок з порошкових сумішей системи $TiH_2 - TiB_2$. Показано, що найбільш інтенсивна усадка при нагріві відбувається в температурному інтервалі дегідрування TiH_2 ($400 \div 650$ °C). Нагрів порошкової суміші до температури спікання (1350 °C) призводить до утворення в титановій матриці голкоподібних частинок монобориду титану, вміст яких в структурі підвищується із збільшенням часу витримки до 20 хв. При подальшому збільшенні часу ізотермічної витримки кількість голок монобориду титану залишається практично сталою без помітної зміни їх розмірів. Рентгенофазовий аналіз спечених зразків із суміші TiH_2+TiB_2 вказує на наявність у сплаві основної матричної фази титану, ліній фази TiB з орторомбічною ґраткою, та слідів сполук титану з бором іншої концентрації (Ti_3B_4 та Ti_2B_5). Результати дилатометричних досліджень показали, що введення в склад шихти боридних сполук та збільшення їх вмісту в шихті призводить до помітного зменшення усадки в процесі спікання по відношенню до усадки пресовок із порошку гідриду титану без боридних фаз.

Ключові слова: титан, борид, гідрид, спікання, структура, порошок, дегідрування, металоматричний композит, шихта.

Стаття постуила до редакції 24.10.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Сучасні сплави на основі титану володіють унікальною комбінацією властивостей, таких як низька питома вага у порівнянні зі сталями та жароміцними нікелевими сплавами, стійкість до корозії, висока питома міцність в широкому інтервалі температур. Ці характеристики стають вирішальними, визначаючи перевагу використання титану в таких високотехнологічних галузях, як авіабудування, медицина, хімічна і нафтова промисловості [1-4]. В той же час, більшість титанових сплавів відзначаються відносно низькими триботехнічними характеристиками, шлях до покращення яких пов'язаний із створенням на їх основі металоматричних композитів, армованих високомодульними сполуками, такими, зокрема, як карбіди, бориди та силіциди титану, карбід кремнію, тощо [5-7]. Технологічні схеми виготовлення таких композитів базуються, головним чином, на використанні методів порошкової металургії [8-10].

Однією з ефективних технологій отримання

спечених матеріалів на основі титану, що успішно розвивається останнім часом, є використання в якості вихідної сировини порошоків гідриду титану TiH_2 замість титанового порошку. Така заміна забезпечує відчутну активацію дифузійних процесів під час спікання, а також дає можливість очищення матеріалу завдяки атомарному водню, що виділяється з кристалічної ґратки гідриду титану при вакуумному нагріванні [11, 12]. Завдяки водневому впливу на матеріал досягаються унікальні структурні стани спечених титанових сплавів з високим рівнем фізико-механічних характеристик. Використання TiH_2 в якості вихідної сировини, крім того, має економічний аспект, оскільки гідрид титану є дешевшим від серійних порошоків титану, отриманих методом гідрування/дегідрування.

Попередній доробок авторів даної статті дозволив встановити, що спіканням порошкових сумішей на основі гідриду титану можна успішно створювати матричні композити з різним типом зміцнюючих частинок. Найбільш перспективні результати з точки зору забезпечення

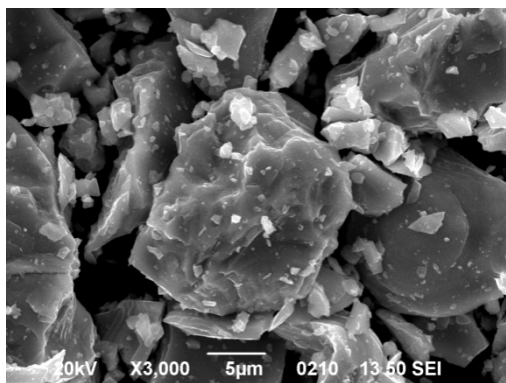


Рис. 1. Морфологія вихідних порошків гідриду титану.

мікроструктурної однорідності і зниження залишкової пористості було досягнуто для титанових композитів, зміцнених частинками TiB, отриманих спіканням порошкових сумішей TiH₂ та дибориду титану TiB₂.

Метою даної роботи було встановлення основних закономірностей формування структури та фазового складу при спіканні композиційного матеріалу на основі титанової матриці, зміцненої боридними частинками TiB, з порошкових сумішей системи TiH₂+TiB₂.

I. Матеріали та методика експерименту

В якості основного компонентного складу порошкової шихти для формування дослідних зразків використовували порошок наводненого титану фракції -100 мкм, морфологія якого показана на рис.

1. Концентрація водню в порошку і його фазовий склад відповідали однофазному гідриду титану (TiH₂). Дисперсність і розподіл за розмірами частинок порошків були визначені за допомогою лазерного аналізатору Malvern Mastersizer 2000. Для оцінки можливості коагуляції частинок порошку вимірювання розмірів частинок проводили як у вихідному стані, так і з накладанням ультразвуку.

Для формування в титановій матриці включень TiB, бор вводили у вихідну шихту у вигляді порошку дибориду титану TiB₂, які активно взаємодіють при підвищених температурах з титановою матрицею згідно реакції $TiB_2 + Ti = 2TiB$ з виділенням частинок монобориду в процесі синтезу композиту.

Вихідні порошкові суміші на основі порошку гідриду титану, що вміщали 5 ÷ 20 % TiB₂, змішували у барабанному змішувачі, з отриманих шихт в сталевій матриці під тиском 650 МПа шляхом двостороннього пресування пресували циліндричні зразки діаметром 10 мм. Спікання отриманих пресовок проводили у вакуумі при температурі 1350 °С з різною ізотермічною витримкою (1 хв. ÷ 5 год.). Швидкість нагрівання до температури спікання складала 10 °С/хв. Після ізотермічної витримки зразки охолоджували в печі.

Щільність та пористість заготовок після пресування та спікання визначалась методом гідростатичного зважування. Мікроструктура досліджувалась методом оптичної (Olympus GX71) та скануючої електронної мікроскопії (РЭМ 10БИ). Дослідження фізичних процесів, що відбуваються при нагріванні порошкових компактів, відбувалося на автоматизованому дилатометричному комплексі [14]. Фазовий склад визначався за допомогою рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М у відфільтрованому в СоКа випроміненні з покрововим скануванням.

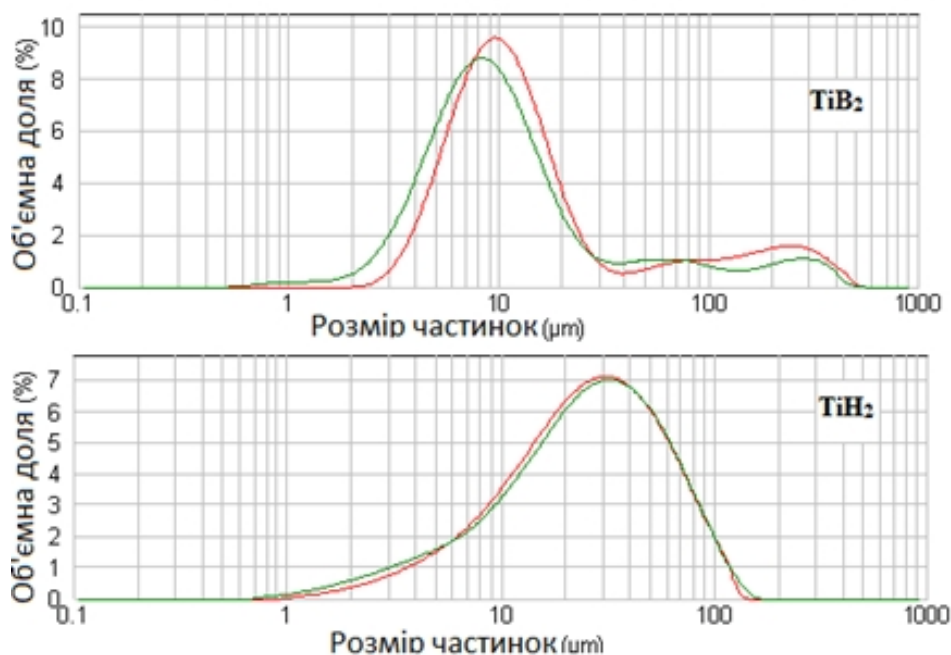


Рис. 2. Розподіл за розмірами частинок порошків, використаних в роботі: 1 – вихідні порошки; 2 – порошки після ультразвукової обробки.

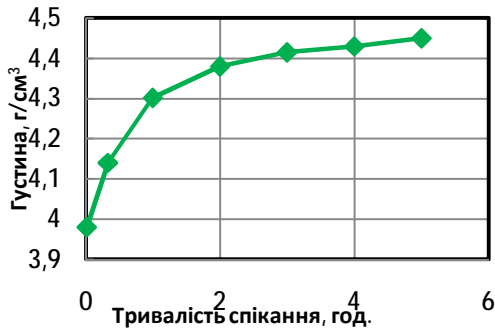


Рис. 3. Залежність густини пресовки із порошкової шихти складу $TiH_2 + 5\%$ (мас.) TiB_2 від тривалості ізоотермічної витримки при $1350\text{ }^\circ\text{C}$.

II. Результати досліджень та їх обговорення

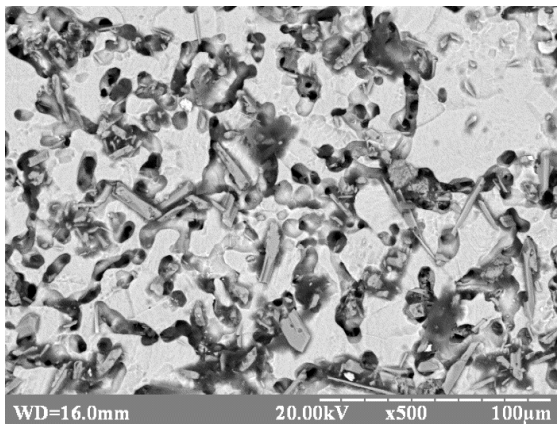
Як показали результати оцінки гранулометричного складу вихідних порошоків, середній розмір частинок дибориду титану не перевищував $10\text{ }\mu\text{m}$, тоді як максимум кривої розподілу за розмірами часток порошку гідриду титану знаходиться близько значень $30 - 40\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 2). Ультразвукова обробка дещо зміщує точку максимуму в сторону зменшення розміру часток для суттєво більш дисперсного порошку дибориду

титану (рис. 2, а), тоді як вплив ультразвукової обробки на порошок гідриду титану практично не відчувається (рис. 2, б).

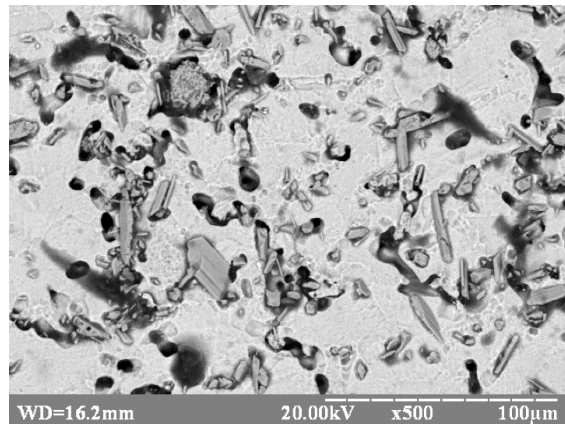
Дослідження кінетики процесу спікання пресовок з порошкової суміші $TiH_2 + 5\%$ (мас.) TiB_2 показало, що ріст густини зразків відбувається ще на стадії їх нагрівання в інтервалі температур $400 - 800\text{ }^\circ\text{C}$, що супроводжується дегідруванням порошку основи, при якому відбувається фазове перетворення $\delta-TiH_2 \rightarrow \beta-Ti \rightarrow \alpha-Ti$. При температурах, що перевищують $800\text{ }^\circ\text{C}$, матрична фаза складається вже практично лише з дегідрованих титанових частинок.

Оцінка впливу тривалості ізоотермічної витримки при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ на густину матеріалу показала (рис. 3), що усадка відбувається найбільш активно протягом перших $1 - 2$ годин ізоотермічної витримки завдяки активації дифузійних процесів, що ініціюється за рахунок збільшення щільності дефектів кристалічної решітки внаслідок проходження вказаних фазових перетворень на першому етапі спікання (під час десорбції водню). На стадії ізоотермічної витримки спікання відбувається при температурах, коли титанова матриця знаходиться в β стані, а ріст густини після 2 -х годин витримки поступово уповільнюється при наближенні до її теоретичного значення.

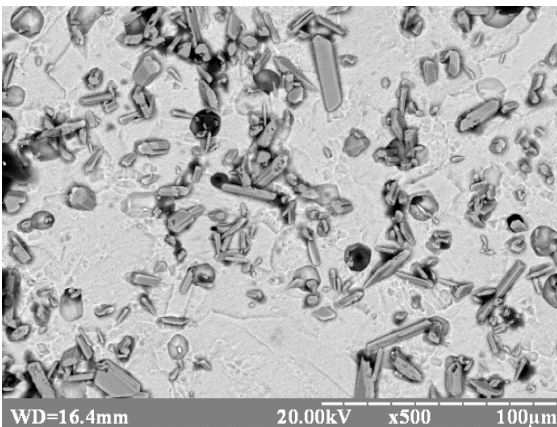
Аналіз впливу тривалості ізоотермічної витримки на еволюцію мікроструктури спеченого матеріалу показав, що частинки TiB_2 у вихідній шихті не є стабільними: при підвищенні температури вони



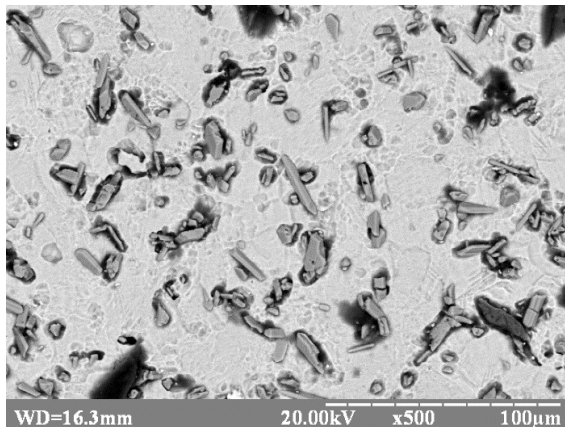
а



б



в



г

Рис. 4. РЕМ зображення мікроструктур композиту $TiH_2 + TiB_2$ після ізоотермічної витримки при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ на протязі: а - 1 хв. ; б - 20 хв. ; в - 60 хв. , г - 300 хв.

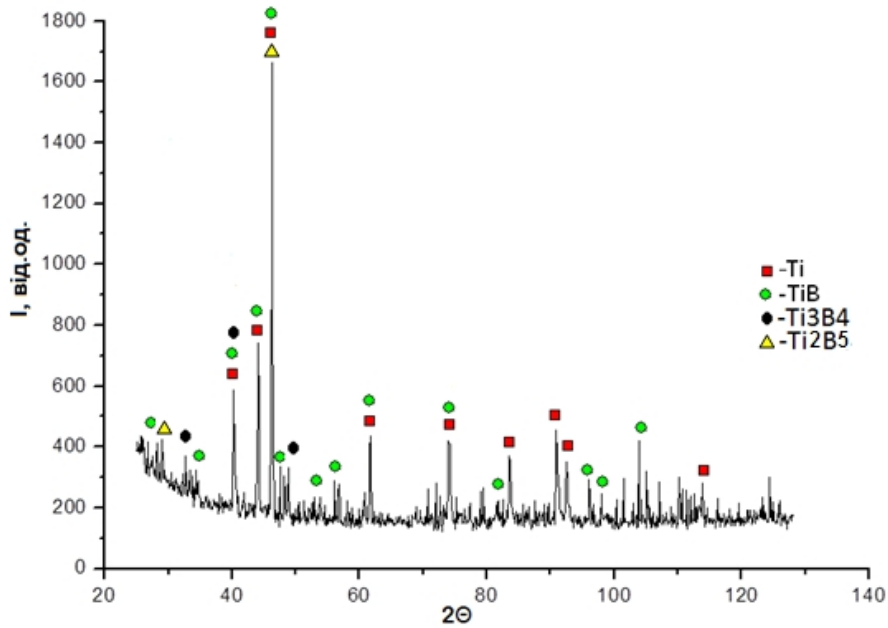


Рис. 5. Рентгенограма спеченого при 1350 °С композиту, отриманого із порошкової суміші $\text{TiH}_2 + 5\% \text{TiB}_2$

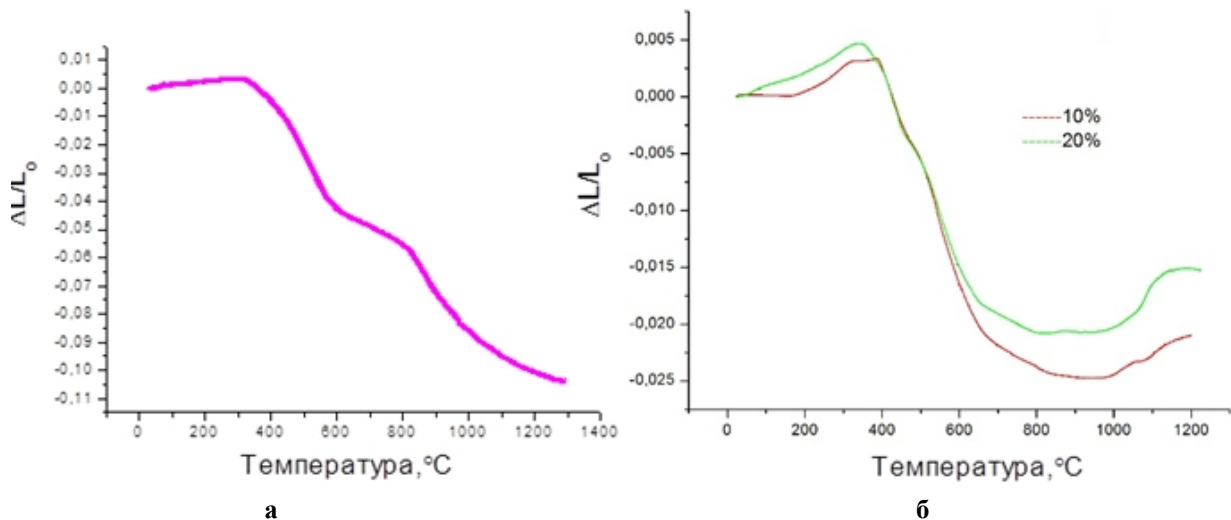


Рис. 6. Дилатометричні криві: TiH_2 (а), $\text{TiH}_2 + (10 \text{ та } 20\%) \text{TiB}_2$ (б)

активно взаємодіють з титановою матрицею за реакцією: $\text{TiB}_2 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiB}$, що супроводжується виділенням часток монобориду титану, кількісний та якісний склад яких суттєво обумовлюється тривалістю ізотермічної витримки.

Процес еволюції мікроструктури, який включав одночасне спікання титанової матриці і проходження вказаної реакції з розчиненням частинок TiB_2 , зародженням і ростом частинок TiB , досліджувався для зразків, які витримували при температурі ізотермічної витримки (1350 °С) від 1 хвилини до 5 годин. Як видно з рис. 4, а, за час нагріву зразків до даної температури і витримці навіть 1 хв., в титановій матриці встигають утворитися голкоподібні частинки монобориду титану. Із збільшенням часу витримці до 20 хв. спікання частинок титану супроводжується ростом густини (рис. 3) з одночасним збільшенням кількості голок TiB (рис. 4, б). При подальшому збільшенні часу ізотермічної витримки кількість голок монобориду титану залишається практично сталою без помітної

зміни їх розмірів. При ізотермічній витримці 1 ÷ 5 год (рис. 4, в-г) еволюція структури проходить тільки за рахунок підвищення рівня густини матеріалу, який досягає значення 4,45 г/см³ після 5 год. витримки (рис. 3).

Дифракційна картина спечених зразків із суміші $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2$ (рис. 5, б) вказує на наявність у сплаві, крім основної матричної фази титану, ліній фази TiB з орторомбічною ґраткою та присутність слідів сполук титану з бором іншої концентрації (Ti_3B_4 та Ti_2B_5). Вихідні фази TiB_2 на рентгенограмах спечених сплавів не ідентифікуються.

Для більш детального дослідження кінетики формування монобориду титану TiB в процесі нагрівання були проведені дилатометричні дослідження при нагріві чистого (без TiB_2) гідриду титану та модельного складу порошкової суміші TiH_2 з (10 ÷ 20 %) TiB_2 . Модельний склад з підвищенням вмістом TiB_2 було використано для кращого виявлення термічних ефектів в процесі нагрівання зразків.

Як показали результати дилатометричних досліджень (рис. 6), при нагріві зразка до $300 \div 350 \text{ }^\circ\text{C}$ відбувається незначне термічне розширення пресовок як для чистого гідриду титану (рис. 6, а), так і для його сумішей з диборидом титану (рис. 6, б). Наступне інтенсивне зменшення лінійних розмірів пов'язане з початком процесу дегідрування гідридної складової сумішей, який закінчується близько $600 \div 650 \text{ }^\circ\text{C}$ для всіх досліджуваних сумішей. В той же час, величина усадки на даному етапі нагрівання залежить від наявності в шихті та вмісту TiB_2 : введення в склад шихти дибориду титану та збільшення його вмісту (з відповідним зменшенням вмісту гідриду титану) призводить до зменшення лінійної усадки з $\sim 5 \%$ для TiH_2 без боридів (рис. 6, а), до $2,3 \div 1,8 \%$ для сумішей з $10 \div 20 \%$ TiB_2 (рис. 6, б).

Звертає на себе увагу те, що як для вихідної шихти з чистого гідриду титану, так і з його суміші з TiB_2 найбільш інтенсивна усадка відбувається в інтервалі температур $400 \div 650 \text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає температурному інтервалу найбільш інтенсивного дегідрування. В температурному інтервалі $600 \div 850 \text{ }^\circ\text{C}$ інтенсивність усадки суттєво знижується для шихти без боридів (рис. 6, а), або навіть практично припиняється для пресовок з TiB_2 (рис. 6, б).

При температурах, що перевищують $800 \text{ }^\circ\text{C}$, коли дегідрування TiH_2 завершується, дифузійні процеси активуються внаслідок підвищення температури, що прискорює усадку зразків, які не вміщують TiB_2 , величина якої досягає при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ близько 10% (рис. 6, а). Водночас, за наявності у вихідній шихті порошку TiB_2 в температурному діапазоні $800 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ усадка матеріалу при підвищенні температури помітно гальмується, а при подальшому нагріванні з $900 - 1000$ до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ лінійні розміри пресовки навіть дещо збільшуються (рис. 6, б). Таким чином, лінійна усадка матеріалу з добавками TiB_2 при досягненні температур спікання є значно меншою, ніж для порошку гідриду титану, і не перевищує $1,5 \div 2 \%$ на відміну від $\sim 10 \%$ для гідриду титану без боридів. При цьому, із збільшенням вмісту боридної фази в титановій матриці усадка в процесі спікання зменшується по відношенню до усадки пресовок із порошку гідриду титану.

Відмічений ефект вочевидь може бути обумовлений реалізацією в процесі спікання реакції між частинками дибориду титану та титановою матрицею, в результаті якої вихідні частинки TiB_2 розчиняються в титані, одночасно утворюючи моноборид титану, який випадає в матричній фазі у вигляді голкоподібних включень.

Теоретичний розрахунок показує, що в результаті реакції $\text{TiB}_2 + \text{Ti} = 2\text{TiB}$ об'єм боридної фази повинен зменшуватися на $\sim 11 \%$. Однак, той факт, що об'єм пресовки при $1000 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ навпаки - збільшується (рис. 6, б), можна пояснити реалізацією ефекту вторинного пороутворення. Оскільки коефіцієнт дифузії Ti в бор мізерно малий порівняно з коефіцієнтом дифузії бору в титан [15], в процесі спікання відбувається практично одностороння

дифузія атомів бору в титанову матрицю з утворенням голкоподібних частинок TiB , в той час як потік вакансій дифундує в протилежному напрямку, що і призводить до утворення вторинної пористості (ефект Френкеля).

Водночас, автори роботи [16] вважають, що механізм вторинного пороутворення при спіканні систем $\text{TiB}_2 + \text{Ti}$ обумовлений переважно ефектом вичерпання ресурсу пластичності в локальних об'ємах титанової матриці на міжфазній границі останньої з боковими поверхнями голкоподібних частинок монобориду титану, довжина яких збільшується з підвищенням температури.

Звертає на себе увагу, що тоді як за даними вказаної роботи [16] при нагріві зразків з порошкових сумішей $\text{TiB}_2 + \text{Ti}$ з 5 та 10% (об.) TiB до $\sim 840 \div 910 \text{ }^\circ\text{C}$ та $1185 \text{ }^\circ\text{C}$ для 20% (об.) TiB відбувається монотонний ріст лінійних розмірів пресовок, то для сумішей з гідридом титану за нашими даними такий характер залежності просліджується лише до $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$, а вже при більш високих температурах реалізується хоч і незначна, але – усадка матеріалу. Відмічений ефект може бути обумовлений значною активацією дифузійних процесів при спіканні за рахунок впливу атомарного водню, що виділяється з кристалічної ґратки гідриду титану при його дегідруванні за рахунок збільшення щільності дефектів кристалічної решітки внаслідок проходження фазових перетворень на першому етапі спікання під час десорбції водню.

Висновки

1. Дослідження кінетики процесу спікання пресовок з порошкової суміші $\text{TiH}_2 + 5 \%$ (мас.) TiB_2 показало, що ріст густини пресовок відбувається ще на стадії їх нагрівання в інтервалі температур $400 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, що супроводжується дегідруванням порошку основи. В процесі спікання при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ помітна усадка відбувається найбільш активно протягом перших 1-2 годин ізотермічної витримки, після чого ріст густини поступово уповільнюється при наближенні до її теоретичного значення.

2. Нагрів порошкової суміші $\text{TiH}_2 - \text{TiB}_2$ призводить до утворення в титановій матриці голкоподібних частинок монобориду титану. Із збільшенням часу витримки до 20 хв. спікання частинок титану супроводжується збільшенням кількості голок TiB , а при подальшому збільшенні часу ізотермічної витримки кількість голок монобориду титану залишається практично сталою без помітної зміни їх розмірів.

3. Рентгенофазовий аналіз спечених зразків із суміші $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2$ вказує на наявність у сплаві крім основної матричної фази титану, ліній фази TiB з орторомбічною ґраткою та присутність слідів сполук титану з бором іншої концентрації (Ti_3B_4 та Ti_2B_5). Вихідні фази TiB_2 на рентгенограмах спечених сплавів не ідентифікуються.

4. Результати дилатометричних досліджень показали, що лінійна усадка матеріалу з добавками TiB_2 при досягненні температур спікання є значно

меншою, ніж для порошку гідриду титану, і не перевищує $1,5 \div 2$ % на відміну від ~ 10 % для гідриду титану без боридів. Із збільшенням вмісту боридної фази в титановій матриці усадка в процесі спікання зменшується по відношенню до усадки пресовок із порошку гідриду титану.

Івасишин О.М. - професор, доктор технічних наук, академік НАН України, директор ІМФ НАН України;
Баглюк Г.А. – старший науковий співробітник, доктор технічних наук, заступник директора з наукової роботи;
Стасюк О.О. – аспірант;
Саввакін Д.Г. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник.

- [1] А.А. Ильин, Титановые сплавы. Состав, структура, свойства (ВИЛС – МАТИ, Москва, 2009).
- [2] Б.А. Колачев, И.С. Елисеев, А.Г. Братухин, В.Д. Таталаев, Титановые сплавы в конструкциях авиадвигателей и авиационно-космической технике (Изд-во МАИ, Москва, 2001).
- [3] Titanium' 2003: Science and Technology: Proc. of 10th World Conf. On Titanium, (Gamburg, Germany. Vol. 1-5, 2003). P. 3425.
- [4] H.W. Wang, J.Q. Qi, C.M. Zou, D.D. Zhu, Z.J. Wei, Materials Science and Engineering 545, 209 (2012).
- [5] H.K.S. Rahoma, X.P. Wang, F.T. Kong, Y.Y. Chen, J.C. Han, Materials & Design 87, 488 (2015).
- [6] C. Poletti, Composites Science and Technology 68, 2171 (2008).
- [7] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda, Materials Science and Engineering 628, 75 (2015).
- [8] В.Н. Анциферов, Спеченные сплавы на основе титана (Металлургия, Москва, 1984).
- [9] M. Sumida, Materials Transactions 46(10), 2135 (2005).
- [10] О.М. Івасишин, Порошковая металлургия 9/10, 63 (1999).
- [11] Г.А. Баглюк, А.Г. Богачева, А.А. Мамонова, И.Б. Тихонова, Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля 9(1), 240 (2013).
- [12] T. Saito, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society May, 33 (2004).
- [13] О.М. Івасишин, В.Т. Черепин, В.Н. Колесник, Н.М. Гуменяк, Приборы и техника эксперимента 3, 147 (2010).
- [14] Z. Fan, Z.X. Guo, B. Cantor, Applied Science and Manufacturing 1, 131 (1997).
- [15] H.W. Jeong, S.J. Kim, Y.T. Hyun, Y.T. Lee, Metals and Materials International 8(1), 25 (2002).

О.М. Ivasishin, G.A. Bagliuk¹, O.O. Stasiuk¹, D.G. Savvakín

The Peculiarities of Structure Formation Upon Sintering of TiH_2+TiB_2 Powder Blends

Institute for Metal. GV Kurdyumov NAS of Ukraine, Academician Vernadsky Boulevard, 36, Kyiv, 03142 Ukraine, ivas@imp.kiev.ua;

¹*Institute of Materials Science I.M. Frantsevych NAS of Ukraine st. Krzhizhanovskogo 3, Kyiv-142, Ukraine, olek.stasiuk@gmail.com*

The investigation results on peculiarities of phase and structure formation as well as sintering kinetic of compacted $TiH_2 - TiB_2$ powder blends. It was shown, the most intensive shrinkage upon heating took place within temperature range of TiH_2 dehydrogenation ($400 \div 650$ °C). Heating of powder blend up to sintering temperature (1350 °C) resulted in formation of acicular TiB particles in titanium matrix, the amount of particles is increased with increase in exposure to 20 min. The longer duration of isothermal exposure did not lead to increase in amount and size growing of TiB particles. X-ray analysis of sintered TiH_2+TiB_2 powder blend demonstrated the presence of titanium matrix phase, orthorhombic TiB phase, and traces of Ti-B compounds of different concentrations (Ti_3B_4 and Ti_2B_5). The dilatometric investigations proved that addition of boride compounds and increase in boride content in powder blend led to decrease in shrinkage upon sintering as compared to shrinkage of single TiH_2 powder compacts.

Key words: titanium, boride, hydride, sintering, structure, powder, dehydrogenation, metal matrix composite, powder blend.