

## СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома

В. А. Щербаков<sup>1†</sup>, А. Н. Грядунов<sup>1</sup>, Н. В. Сачкова<sup>1</sup>, А. В. Самохин<sup>2</sup>

<sup>†</sup>vladimir@ism.ac.ru

<sup>1</sup>ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
ул. Академика Осипяна, д. 8, 142432, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект 49, 119991, Москва, Россия

Работа посвящена получению керамических композитов на основе боридов титана и хрома одностадийным методом, сочетающим самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и прессование горячего продукта. Показано, что продуктами экзотермического синтеза являются твердый раствор диборидов титана и хрома (дисперсная фаза) и моноборид хрома (керамическая связка). Изучено влияние наночастиц TiN, введенных в состав исходной смеси в качестве функциональных добавки, на микроструктуру керамического композита. Показано, что введение наночастиц TiN обеспечивает получение керамических композитов с субмикронным размером структурных составляющих. Получены керамические композиты с минимальной остаточной пористостью (1—3%) и высокой микротвердостью (2250 кг/мм<sup>2</sup>).

**Ключевые слова:** СВС, прессование, керамический композит, бориды титана, бориды хрома, наночастицы, TiN

## Combustion synthesis of composites based on titanium and chromium borides

V. A. Shcherbakov<sup>1†</sup>, A. N. Gryadunov<sup>1</sup>, N. V. Sachkova<sup>1</sup>, A. V. Samokhin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,  
8 Academician Osipyan str., 142432, Chernogolovka, Russia

<sup>2</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,  
49 Leninskiy prospect, 119991, Moscow, Russia

The paper deals with preparation of ceramic composites based on of titanium and chromium borides produced by the method combining self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and consolidation hot reaction product under pressure. It was shown that SHS products are solid solution of titanium and chromium diborides (disperse phase) and monoboride chromium (ceramic bond). The influence nanoparticles TiN, introducing into green mixture as functional additives on the microstructure of ceramic composite. It was shown that introducing nanoparticles TiN into green mixture provided prepare ceramic composites with fine microstructure. The ceramic composites with minimal residual porosity (1—3%) and high microhardness (2250 kg/mm<sup>2</sup>) were obtained.

**Keywords:** SHS, pressing, ceramic composite, titanium diboride, boride chrome, nanoparticles, TiN

### 1. Введение

Бориды переходных металлов, обладающие уникальными свойствами (высокая тугоплавкость, износостойкость, теплопроводность), представляют интерес для получения керамических композитов, предназначенных для использования в условиях высокотемпературного абразивного износа [1]. Получение этих

материалов традиционными методами порошковой металлургии затруднено высокими затратами электро-энергии, многостадийностью, сложностью технологического оборудования и низкой производительностью. Перспективным способом получения керамических композитов является СВС-компактирование [2,3]. Он отличается от известного в порошковой металлургии горячего прессования тем, что керамический композит

нагревается за счет тепла, выделяющегося в ходе экзотермического синтеза тугоплавких соединений.

СВС-компактирование осуществляют следующим образом. Из приготовленной смеси порошков металлов и неметаллов холодным прессованием формуется шихтовая заготовка и помещается в реакционную пресс-форму. С помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали инициируются экзотермическую реакцию синтеза, которая в виде волны горения самопроизвольно распространяется по объему шихтовой заготовки. Выделяющееся в ходе экзотермической реакции тепло нагревает целевой продукт до высокой температуры, при которой он проявляет пластичные свойства. Под действием приложенного давления пористый горячий продукт СВС уплотняют до беспористого состояния. На величину остаточной пористости существенное влияние оказывает образование жидкой фазы, которая значительно увеличивает пластичность продукта СВС и степень его компактирования.

Достоинствами СВС-компактирования являются простота технологической оснастки, практически безынерционный нагрев целевого продукта, низкий расход электроэнергии и низкая стоимость целевого продукта.

Керамические композиты на основе боридов титана и хрома синтезировали в соответствии с реакцией:  $0,7\{0,8(\text{Ti}+2\text{B})+0,2(\text{Cr}+2\text{B})\}+0,3(\text{Cr}+\text{B})=>0,7(\text{Ti},\text{Cr})\text{B}_2+0,3\text{CrB}+\text{xTiN}$ . Состав реакционной смеси рассчитывали на образование твердого раствора на основе боридов титана и хрома (дисперсная фаза) и моноборид хрома (керамическая связка). В качестве функциональной добавки, модифицирующей микроструктуру композита, в смесь вводили наночастицы TiN. Поскольку нитрид титана не образует растворов и соединений с боридами титана и хрома, их можно использовать в качестве центров кристаллизации и роста новой фазы.

Целью настоящей работы является исследование влияния наночастиц TiN на формирование микроструктуры керамического композита на основе боридов титана и хрома.

## 2. Методика эксперимента

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки металлов и неметаллов, характеристики которых представлены в табл.1.

Нанопорошок TiN получен плазмохимическим ме-

тодом при взаимодействии порошка гидрида титана с азотной плазмой, созданной электродуговым плазмотроном, в которой происходил комплекс физико-химических превращений, включающий испарение, перемешивание, химическое взаимодействие. При охлаждении продуктов взаимодействия происходило образование зародышей частиц и их последующий рост по конденсационному и коагуляционному механизму. Полученные частицы, содержащие кубическую фазу TiN, оседали в виде слоя порошка на рабочих поверхностях реактора и аппарата фильтрации [4]. Основная масса частиц (90% масс.), формирование которой происходило через паровую фазу, имеет размеры 0,01—0,07 мкм. Содержание азота в этих порошках находилось на уровне 21% мас.

Исходные порошки предварительно сушили при температуре 100—120 °С и смешивали в шаровой мельнице типа «пьяная бочка» объемом 0,5 литра. Составы реакционных смесей, представлены в табл.2.

СВ-синтез и консолидация горячих продуктов осуществляли в реакционной пресс-форме, схема которой представлена на рис.1. Шихтовую заготовку диаметром 20 мм, высотой 16 мм и относительной плотности 0,6 помещали в реакционную пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции экзотермического синтеза. Свободное пространство в пресс-форме заполняли дисперсной средой, в качестве которой использовали оксид кремния дисперсностью 200—300 мкм. Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью.

Экзотермический синтез осуществляли при давлении 10 МПа, а компактирование целевого продукта — при давлении 100 МПа. Низкое давление на первой стадии обусловлено необходимостью удаления примесного газа, выделяющегося в ходе горения и препятствующего уплотнению целевого продукта. Полученный образец извлекали из пресс-формы и помещали в кварцевый песок для остывания.

Микроструктуру керамических композитов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Фазовый состав полученных композитов изучали с применением дифрактометра «ДРОН-3» с использованием Cu-K<sub>α</sub>-излучения. Содержание химических элементов в структурных составляющих СВС-композитов определяли с помощью энергодисперсионного анализа.

Таблица 1. Характеристики реагентов

Table 1. Reagents used in experiments

Reagent	Trade mark	Content, wt%	Particle size, μm
Ti	PTM	99	<45
Cr	PX-1	99,3	<20
B	black	98	<0,2
TiN*			<0,07

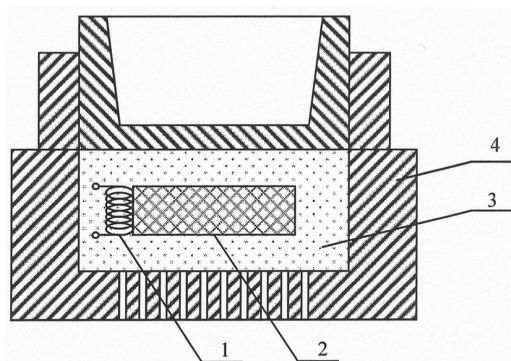
\*Нанопорошок TiN получен в ИМЕТ РАН

\*TiN nanopowder obtained IMET RAS

Таблица 2. Составы реакционных смесей

Table 2. Compositions of green mixtures

Composition	Contents reagents, wt%			
	Ti	Cr	B	TiN
1	38,2	34,4	26,4	1
2	36,67	32,99	25,34	5
3	34,74	31,26	24	10
4	32,81	29,52	22,67	15
5	30,88	27,78	21,34	20



**Рис. 1.** Схема реакционной пресс-формы для получения керамических композитов методом СВС-прессования: 1 — вольфрамовая спираль; 2 — шихтовая заготовка; 3 — теплоизолятор (кварцевый песок); 4 — пресс-форма.

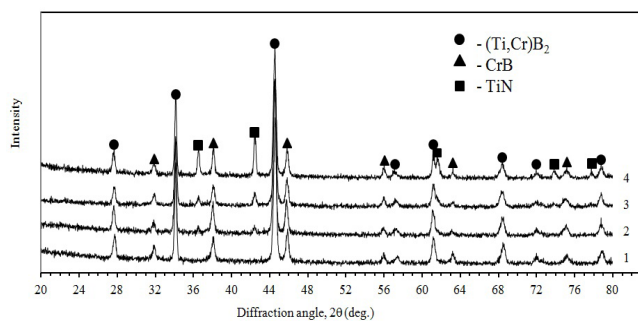
**Fig. 1.** Scheme of the reaction molds for producing ceramic composites by SHS pressing: 1 — tungsten coil; 2 — green mixture; 3 — insulator (quartz sand); 4 — mold.

Для исследования микроструктуры и фазового состава готовилась поверхность образца в виде чистого скола и шлифа. Микротвёрдость измеряли с помощью прибора ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 3450—76 при нагрузке 100 г. Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281—82.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рассмотрим влияние концентрации наночастиц TiN в исходной смеси на формирование фазового состава синтезированных керамических композитов. На рис.2 представлены рентгенограммы керамических композитов, синтезированных с различным содержанием TiN.

Видно, что все керамические композиты содержат одинаковый набор фаз: твердый раствор  $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ , CrB и TiN. Увеличение концентрации наночастиц TiN в смеси до 20% мас. приводит, согласно термодинамическому расчету, к уменьшению температуры горения на 500K.



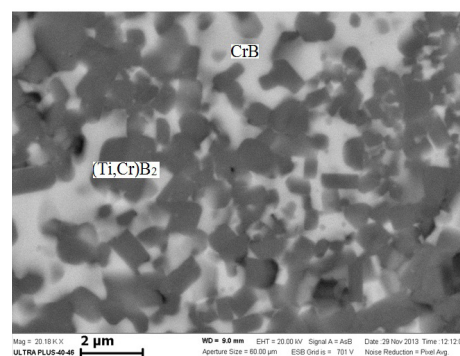
**Рис. 2.** Рентгенограммы керамических композитов  $\text{TiB}_2+30\text{CrB}+x\text{TiN}$ , содержащих нитрид титана: (1) 1; (2) 5; (3) 10; (4) 20% мас. —  $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ ; — CrB; — TiN.

**Fig. 2.** XRD patterns of ceramic composites  $\text{TiB}_2+30\text{CrB}+x\text{TiN}$ , containing TiN: (1) 1; (2) 5; (3) 10; (4) 20 wt.%. —  $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ ; — CrB; — TiN.

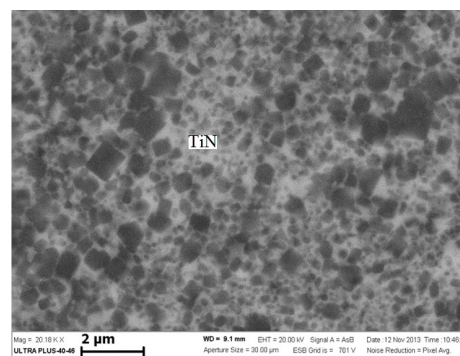
Однако фазовый состав керамических композитов не изменился.

Влияние содержания наночастиц TiN в исходной смеси на формирование микроструктуры керамических композитов представлено на рис.3. Видно, что частицы твердого раствора на основе диборидов титана и хрома (темная фаза) имеют удлиненную форму хорошо сформировавшихся ограненных кристаллитов. Моноборид хрома (светлая фаза) заполнил пространство между частицами твердого раствора благодаря хорошему смачиванию твердых частиц твердого раствора диборидов титана и хрома. Наночастицы TiN равномерно распределены в объеме композита. Энергодисперсионный анализ показал, что СВС-композит, полученный при горении смеси № 2, содержит в керамической связке: Cr—69,7—72,8; Ti—4—8,2 и B—22—23,3% мас., а в зерне: Cr—18,9—21,8; Ti—47—49,7 и B—31—31,4% мас. Содержание некоторого количества титана в связке обусловлено точностью анализа. Размер области, с которой осуществлялся энергодисперсионный анализ, составлял 2—5 мкм. Размер частиц в СВС-композите, полученном при горении смеси № 4, менее 0,2—0,3 мкм (см. рис.3б). По этой причине установить количественный состав зерен в СВС-композите с размером частиц менее 0,3 мкм не представлялся возможным. Поэтому на рис.3б указаны вероятные частицы TiN, форма которых близка к кубической.

С увеличением в смеси концентрации наночастиц TiN до 20% мас. средний размер структурных составляющих керамических композитов уменьшается от 2,5



а



б

**Рис. 3.** Микроструктура СВС-композитов с содержанием нитрида титана: (а) 5; (б) 15% мас.

**Fig. 3.** SEM images of ceramic composites containing TiN (а) 5; (б) 15 wt.%.

**Таблица 3.** Характеристики керамических композитов

**Table 3.** Characteristics of synthesized ceramic composites

Contents TiN, % wt.	The average particle size, μm	Micro-hard- ness, kg/mm <sup>2</sup>	Porosity, % wt.
1	2,5	1800	0,8
5	1,4	2100	1,3
10	0,5	2250	3
15	0,3	1750	16
20	<0,1	---	22

до 0,1 мкм. Уменьшение размера частиц обусловлено как уменьшением температуры горения, так как частицы TiN, являющиеся тепловым балластом, не принимают участие в химическом взаимодействии, так и увеличением центров роста новой фазы — твердого раствора диборидов титана и хрома.

В табл.3 представлены характеристики СВС-композитов. Максимальная микротвердость СВС-композита 2250 кг/мм<sup>2</sup> достигается при содержании в смеси 10% мас. наночастиц TiN. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц в смеси приводит к увеличению пористости керамического композита и уменьшению микротвердости СВС-композита.

#### 4. Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность получения методом СВС-компактирования керамических композитов, содержащих в качестве дисперсной

фазы — твердый раствор диборидов титана и хрома, а в качестве керамической связки — моноборид хрома. Показано, что в ходе экзотермического синтеза формируется керамический композит равновесного состава.

Изучено влияние функциональной добавки (наночастиц TiN) на формирование микроструктуры керамического композита. Установлено, что при введении в исходную смесь 5—10% мас. наночастиц TiN формируется СВС-композит с остаточной пористостью 1—3%, средним размером частиц твердого раствора (Ti,Cr)B<sub>2</sub> от 2,5 до 0,1 мкм, и микротвердостью 2100—2250 кг/мм<sup>2</sup>.

*Благодарность.* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № НК 13-08-01134).

*Acknowledgements.* This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 13-08-01134 NC).

#### Литература/References

1. R. G. Munro. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **105**, (2000) 709 p.
2. A. G. Merzhanov. In: Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. VCH Publishers. New York. (1990) 1—16 p.
3. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya. Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. **17** (4), 242—248 (2008).
4. A. V. Samokhin, V. A. Sinaiskii, N. V. Alekseev, E. V. Troitskaya, Yu. V. Tsvetkov. Inorganic Materials: Applied Research. **5** (3) 224—230 (2014).