

Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана

Ю. В. Богатов, В. Ю. Баринов, В. А. Щербаков

Экспериментально исследовано получение плотного диборида титана методом СВС-прессования. Изучено влияние свойств порошков титана в смеси с порошком бора на параметры горения, структуру и плотность синтезированных образцов из TiB_2 . Порошок титана с более развитой поверхностью и меньшей насыпной плотностью обеспечивает более высокую температуру горения и, как следствие, горячего прессования продуктов синтеза. Показано, что прессование смесей титана и бора можно разделить на 3 стадии: структурной, упруго-пластической и пластической деформации. Установлено, что зависимости температуры горения от плотности для смесей титана и бора имеют ярко выраженный максимум и, наиболее вероятно, определяются величиной контактной поверхности между реагентами. Показано, что максимальными температурами горения для исследуемых смесей обладают шихтовые образцы с плотностями, соответствующими 2-й стадии уплотнения — упруго-пластической деформации. Зависимости скорости горения от плотности для исследуемых смесей титана с бором неодинаковы и, по-видимому, сильно зависят от условий отвода газов, выделяющихся при горении шихтовых образцов. Максимальная скорость горения соответствует шихтовым образцам с минимальной плотностью. Получены керамические образцы состава TiB_2 с более высокой плотностью (93–94 %) и более связной структурой из шихтовых прессовок с более высокой температурой горения.

Ключевые слова: СВС-прессование, свойства порошков титана и бора, температура, скорость горения, диборид титана, микроструктура.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60

Введение

Керамика на основе диборида титана благодаря своим уникальным свойствам: высокие температура плавления, микротвердость и электропроводность, а также хорошая коррозионная стойкость и стойкость в расплавах цветных металлов, предопределяет достаточно широкий спектр областей применения материалов и композитов на ее основе [1–5]. В современной технике TiB_2 используют в составе износостойких и эрозионностойких материалов, при изготовлении легкой керамической брони, тиглей и лодочек для вакуумного испарения металлов с последующей металлизацией, деталей химической аппаратуры, а также в составе керамических материалов для ядерной энергетики [6, 7].

Наличие сильной ковалентной связи предопределяет трудности получения высокоплотных материалов из диборида титана обычным спеканием. Поэтому для изготовления изделий из этого материала применяют метод горячего прессования [8, 9] и метод спекания под высоким давлением (1–8 ГПа) [10–12]. Однако высокая температура и длительность спекания при горячем прессовании вызывают интенсивный рост зерен и приводит к снижению физико-механических характеристик материала. Несмотря на то, что использование метода высоких давлений решает проблему роста зерен за счет уменьшения времени и температуры спекания, а также за счет использования исходных нанопорошков TiB_2 , однако этот метод тоже имеет ряд недостатков. К недостаткам относятся ограничение по размерам компактных образцов

и необходимость специального оборудования для создания высоких давлений, что значительно увеличивает технологические затраты при изготовлении компактных материалов и изделий из них. Максимальная величина плотности образцов диаметром 11 мм и высотой 5 мм, полученных методом высоких давлений по данным [13] составляла 94 %.

Выше перечисленные недостатки и ограничения отсутствуют при получении компактных образцов диборида титана, а также других тугоплавких соединений и сплавов на их основе методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [14, 15].

Исследованию процессов горения и фазообразования в системе Ti – В посвящены работы [16 – 21]. Однако вопросы, связанные с получением компактного диборида титана, изучены недостаточно подробно. В [22] рассмотрены вопросы взаимосвязи свойств исходных порошковых компонентов, смесей из них и способов приготовления смесевых составов со скоростью горения шихтовых прессовок и свойствами конечных продуктов — компактных образцов из диборида титана. Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований.

Цель работы — получение компактного материала из диборида титана с минимальной пористостью, а также изучение влияния технологических характеристик порошков и процесса уплотнения реакционных смесей на скорость, температуру горения и особенности формирования структуры компактных образцов из диборида титана.

Методика

Для приготовления реакционных смесей состава 31 масс. % В + 69 масс. % Ti были использованы порошки титана марки ПТМ и ПТК, и коричневого аморфного бора с содержанием бора 92 – 93 %. Смешение порошков проводили в шаровой мельнице объемом 3 литра при соотношении шихты и шаров 1:8 в течение 20 ч. Смесью титана марки ПТМ с бором будем называть далее смесь 1, а смесь ПТК титана с бором — смесь 2. Характеристики исходных порошков и шихтовых смесей представлены в табл. 1.

Насыпную плотность определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94 с помощью стеклянного цилиндрического сосуда с известным объемом, в который с расстояния 50 мм через воронку диаметром 10 мм ссыпали используемые порошки титана, бора и их смеси. Полученные значения усредняли по результатам 3 – 5 проб. Для титанового порошка марки ПТМ насыпная плотность составляла 1,29 г/см³, а относительная насыпная плотность $\theta_0 = 0,29$, для титана ПТК — 0,63 г/см³ ($\theta_0 = 0,14$), для бора аморфного коричневого — 0,31 г/см³ ($\theta_0 = 0,18$). Для расчета относительной плотности образцов использовались значения плотностей для компактных титана — 4,5 г/см³, для бора аморфного — 1,73 г/см³.

Плотность утряски определяли в соответствии с ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Измерение электросопротивления проводили двухконтактным методом вследствие низкой электропроводности как у исходных порошков, так и у шихтовых смесей.

Таблица 1

Характеристики порошков и смесей

Characteristics of powders and mixtures					
	Ti (ПТМ)	Ti (ПТК)	В, 92 – 93%	Смесь 1	Смесь 2
Гранулометрический состав порошков, мкм	100 – 160 — 5,0 % 50 – 100 — 40 % < 50 — 55 %	160 – 250 — 16 % 100 – 160 — 52 % 50 – 100 — 20 % < 50 — 12 %	≤ 0,1		
Относительная насыпная плотность, θ_0	0,29	0,14	0,18	0,32	0,37
Удельное электросопротивление при насыпной плотности, ρ_0 , Ом·см	$18 \cdot 10^6$	220	∞	∞	∞
Относительная плотность утряски, θ_y	0,35	0,20	0,26	0,45	0,42

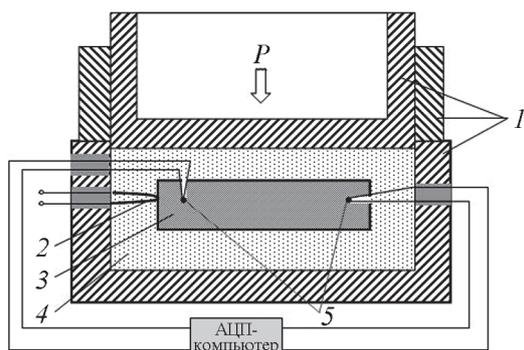


Рис. 1. Схема измерения скорости и температуры горения: 1 — детали пресс-формы, 2 — вольфрамовая спираль, 3 — шихтовая заготовка, 4 — дисперсный теплоизолятор (SiO_2), 5 — термопары.

Fig. 1. Scheme of measuring speed and temperature of burning: 1 — parts molds, 2 — tungsten spiral, 3 — powder mixture sample, 4 — dispersion insulator (SiO_2), 5 — thermocouples.

В экспериментах использовали прессованные шихтовые образцы диаметром 30 мм и 48 мм, массой 30 г и 60 г соответственно.

Скорость и температуру горения определяли термопарным методом [23]. При изготовлении термопар использовали термопарную проволоку из вольфрам-рениевого сплава марок ВР-5 и ВР-20 диаметром 200 мкм. Термопарные измерения проводили на шихтовых образцах, помещенных в пресс-форму внутри сыпучей среды теплоизолятора («песчаная» пресс-форма). Схема измерения представлена на рис. 1. Полученные значения скоростей (U_p) и температур (T_p) горения усредняли по результатам 3 экспериментальных измерений. Ошибка измерений не превышала 3 %.

Компактные образцы из TiB_2 синтезировали из шихтовых прессовок диаметром 30 мм по технологии СВС-компактирования в песчаной пресс-форме с внутренним диаметром 105 мм. Компактирование образцов после окончания горения при времени задержки 1,0 с проводили с помощью гидравлического пресса усилием 160 тс. Давление горячего прессования составляло 100 МПа. Время выдержки под давлением — 5,0 с.

Плотность компактных образцов из диборида титана определяли методом гидростатического взвешивания. Микроструктуру образцов и химический элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ZeissUltraPlus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT.

Свойства исходных порошков и шихтовых смесей

Насыпная плотность для порошков и порошковых смесей является важнейшей технологической характеристикой, зависящей в основном от размера, формы, состояния поверхности частиц, примесного состава [24]. Как следует из табл. 1, насыпная плотность шихтовой смеси, приготовленной при использовании титана марки ПТК выше, чем у смеси на титане ПТМ, несмотря на более высокую плотность насыпки исходного титана ПТМ.

При более тщательном анализе процесса смешения было замечено, что насыпной объем готовой смеси на титане ПТМ уменьшается относительно начального суммарного объема компонентов на 33 %. Для смеси с титаном ПТК насыпной объем смеси не только уменьшается относительно начального на 60 %, но и снижается относительно начального насыпного объема титанового порошка. Поскольку размер частиц титана значительно (более чем на порядок) превышает размер частиц бора, то почти весь бор в смеси может располагаться в порах между частицами титана, что может обеспечивать более высокую контактную поверхность между частицами титана и бора.

Результаты исследований электропроводности исходных порошков и их смесей, представленные в табл. 2, подтверждают предположение о наличии

Таблица 2

Зависимости удельного электросопротивления порошков и смесей от плотности

Table 2

Dependences of specific electrical resistance of powders and mixtures on density

θ	Удельное электросопротивление, Ом·см			
	ПТМ	ПТК	Смесь 1	Смесь 2
0,14		220		
0,29	$18 \cdot 10^6$			
0,45	2,95	0,18		
0,53	0,70	0,17	∞	
0,58	0,5	0,16	$29 \cdot 10^6$	
0,61	0,30	0,15	$6,5 \cdot 10^6$	∞
0,63	0,20	0,16	$4,9 \cdot 10^6$	$34 \cdot 10^6$
0,66			$0,48 \cdot 10^6$	$15 \cdot 10^6$
0,69			$0,35 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$
0,71			$0,06 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$
0,76			$0,02 \cdot 10^6$	$0,6 \cdot 10^6$

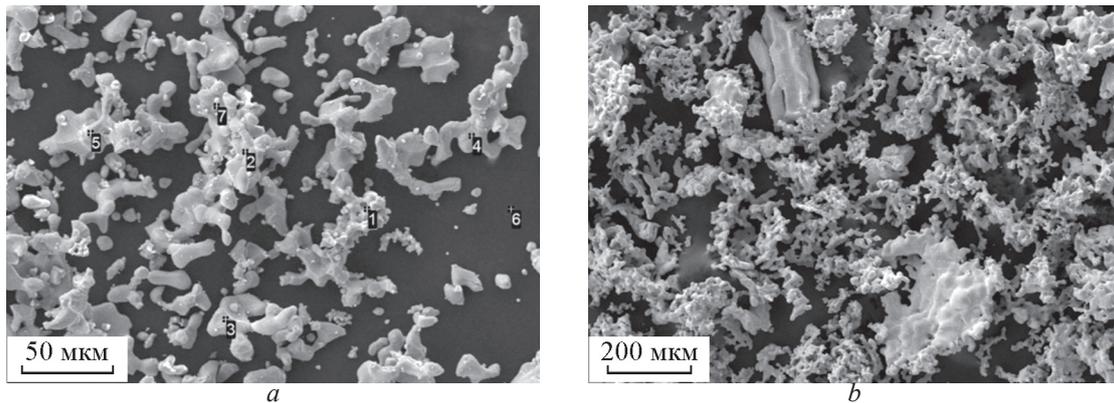


Рис. 2. Типичные формы частиц порошков титана: *a* — ПТМ, *b* — ПТК.

Fig. 2. Typical form of titanium: *a* — PTM, *b* — PTK, powders particles.

более высокой контактной поверхности между компонентами смеси при использовании титана марки ПТК. Поскольку электропроводность обеспечивается только частицами титана (бор не проводит ток), то из табл. 2 следует, что удельное электросопротивление (ρ_2) смеси 2 во всем диапазоне плотностей на 1 – 2 порядка выше, чем у смеси 1 (ρ_1). Такие результаты могут свидетельствовать о том, что в шихтовой смеси 2 частицы титана в меньшей степени контактируют между собой и имеют большую контактную поверхность с частицами бора по сравнению со смесью 1, что, как будет показано далее, может оказывать существенное влияние на параметры горения шихтовых смесей.

Следует отметить, что корреляция с электропроводностью исходных титановых порошков у шихтовых смесей отсутствует. Из табл. 2 видно, что удельное электросопротивление ПТМ-титана во всем исследуемом интервале плотностей (θ) выше по сравнению с ПТК-титаном, а при насыпной плотности электропроводность ПТМ-титана минимальна.

Низкая электропроводность ПТМ-титана при насыпной плотности может быть связана с наличием оксидной пленки на поверхности частиц, которая, вероятно, при уплотнении и деформации частиц легко разрушается. Однако, поскольку электропроводность ПТК-титана при равных плотностях выше по сравнению с ПТМ-титаном, то можно сделать вывод о наличии большей контактной поверхности у частиц ПТК-титана несмотря на их больший средний размер (табл. 1).

Типичные формы частиц порошков титана марки ПТМ и ПТК представлены на рис. 2, подтверждают предположение о большей контактной

поверхности в ПТК-титане. На рис. 2 видно, что ПТК-титан имеет губчатую структуру частиц с внутренней пористостью и более разветвленную форму по сравнению с частицами ПТМ-титана. Вероятно, именно особая структура и форма частиц ПТК-титана обеспечивает величину насыпной плотности в 2 раза ниже по сравнению с ПТМ-титаном.

Другой технологической характеристикой порошковых материалов является уплотняемость [24], которая связана с физическими свойствами, примесным составом и состоянием поверхности частиц. На рис. 3 представлены зависимости изменения относительной плотности (θ) порошков от давления прессования (P). Из рис. 3 видно, что смесь 2 обладает лучшей уплотняемостью по срав-

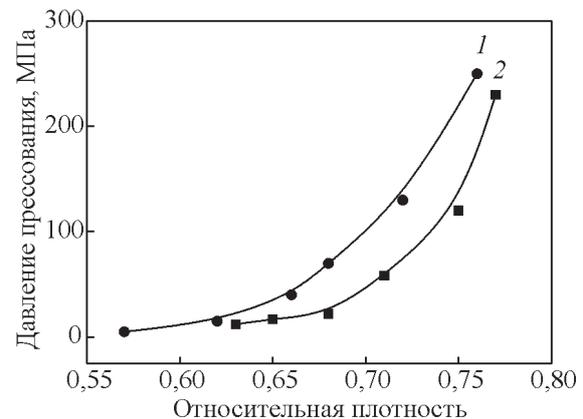


Рис. 3. Зависимости относительной плотности смесей 1 (1) и 2 (2) от давления прессования.

Fig. 3. Dependences of relative density of mixtures no. 1 (1) and no. 2 (2) on pressure.

нению со смесью 1, поскольку при одинаковом давлении прессования плотность смеси 2 выше. Это связано с большей насыпной плотностью смеси 2 (0,37 по сравнению с 0,32 у смеси 1).

Изменение наклона кривых после плотности 0,63 для смеси 1 и после 0,68 для смеси 2 свидетельствует о смене механизма уплотнения [24, 25]. С учетом результатов по электропроводности (табл. 2) можно отметить, что выше этих значений плотности начинается стадия пластической деформации для частиц титана и интенсивное увеличение контактной поверхности между ними.

По имеющимся представлениям об уплотнении порошковых материалов [24, 25] идеализированная кривая уплотнения делится на 3 стадии: 1 — структурная деформация, 2 — упругая деформация и 3 — пластическая деформация. Разделение на 3 стадии 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. Для оценки границы перехода от структурного к пластическому этапу деформирования в работе [26] был предложен критерий, по которому такой переход осуществляется тогда, когда относительное изменение объема уплотняемой среды $\Delta V/V_0$ становится равным относительному изменению доли объема, занимаемого порами $\Delta P/P_0$. На основании этого критерия граничным (критическим) является такое состояние порошкового тела в процессе уплотнения, при котором объем, занимаемый порами, становится равным доле объема, занимаемого до уплотнения частицами порошка:

$$P_{кр} = \theta_y \quad (1)$$

Здесь в качестве характеристики, связанной с начальным объемом предложено использовать плотность утряски (θ_y), которая по мнению авторов [26] наиболее точно описывает состояние порошкового тела до уплотнения. Тогда выражение (1) можно привести к виду:

$$\theta_{кр} = 1 - \theta_y$$

В соответствие с этим критерием граница перехода к стадии пластической деформации для смеси 1, соответствующая критической плотности ($\theta_{кр}$), определится как $\theta_{кр1} = 1 - 0,45 = 0,55$. Для смеси 2 — $\theta_{кр2} = 1 - 0,42 = 0,58$. Сопоставив с результатами по электропроводности смесей (табл. 2), можно отметить, что расчетные значения $\theta_{кр}$ для обеих смесей являются несколько заниженными, поскольку при полученных значениях относительных плотностей (0,55 и 0,58) обе смеси не проводят ток. Электропроводность смеси 1 появляется при

плотности более 0,58, а для смеси 2 — более 0,63. Как следует из табл. 2, интенсивный рост площади контактов между частицами титана начинается с плотностей 0,63 — для смеси 1 и 0,66 — для смеси 2. Поэтому, если пластическая деформация для частиц титана и существует в интервалах плотностей 0,55 – 0,63 для смеси 1 и 0,58 – 0,66 — для смеси 2, то она протекает без увеличения контактной площади между титановыми частицами, а только за счет повышения контактной поверхности с частицами бора.

На основе полученных результатов можно выделить 3 стадии прессования: 1 — структурная деформация при плотности 0,32 – 0,55 для смеси 1, 0,37 – 0,58 для смеси 2; 2 — упруго-пластическая деформация — 0,55 – 0,63 для смеси 1, 0,58 – 0,66 для смеси 2; 3 — пластическая деформация — выше 0,63 для смеси 1 и выше 0,66 для смеси 2.

Процесс горения шихтовых смесей

На рис. 4 и 5 представлены зависимости скорости и температуры горения от плотности исходных образцов, спрессованных из смесей 1 и 2. Видно, что параметры горения исследуемых шихтовых составов значительно различаются. Скорость горения смесей 1 и 2 изменяется в интервале от 2 до 32 см/с, а температура горения — от 2250 до 3000 °С. Зависимости температур горения (T_g) от плотности для обеих смесей имеют экстремальный характер с максимумом, причем при одинаковых плотностях температуры горения смеси 2 выше, чем для смеси 1. Максимум T_g смеси 1 соответствует меньшей плотности (0,61) по сравнению со смесью 2 (0,64). Поскольку T_g определяется глубиной превращения во фронте горения [27], то глубина превращения связана с величиной контактной (реакционной) поверхности между частицами титана и бора. Более высокая площадь контактной поверхности между частицами титана и бора для смеси 2 (по результатам измерения электропроводности смесей 1 и 2) обеспечивает большую температуру горения по сравнению со смесью 1.

Сопоставляя результаты по горению с результатами анализа шихтовых смесей можно сделать вывод, что максимальные температуры горения T_g соответствуют 2-й стадии уплотнения — упруго-пластической деформации (0,55 – 0,63 для смеси 1 и 0,58 – 0,66 для смеси 2), на которой возможна деформация титановых частиц без увеличения контактной поверхности между ними. Этот этап уплотнения также можно характеризовать как интервал плотностей, на которых увеличивается

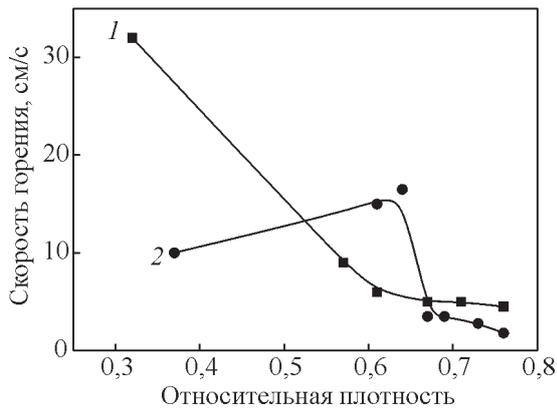


Рис. 4. Зависимости скорости горения смесей 1 (1) и 2 (2) от плотности шихтовых прессовок.

Fig. 4. Dependence of the burning rate of mixtures no. 1 (1) and no. 2 (2) on density of pressed sample.

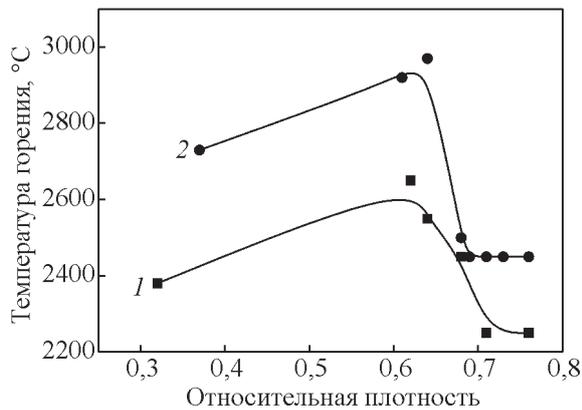


Рис. 5. Зависимости температуры горения смесей 1 (1) и 2 (2) от плотности шихтовых прессовок.

Fig. 5. Dependence of combustion temperature of mixtures no. 1 (1) and no. 2 (2) on density of pressed sample.

площадь контактной поверхности между частицами титана и бора, что, вероятно, и обеспечивает рост T_r в этом диапазоне плотностей. Начало этапа пластической деформации (выше 0,63 для смеси 1 и выше 0,66 для смеси 2) сопровождается в обоих случаях резким падением температуры и скорости горения. Такое поведение параметров горения на 3-м этапе уплотнения связано, во-первых, с началом пластической деформации титановых частиц при увеличении контактной поверхности между ними, во-вторых, с уменьшением доли контактной поверхности между частицами титана и бора в общей контактной площади между всеми частицами смеси и в итоге уменьшением доли реакционной поверхности. На этапе пластической деформации,

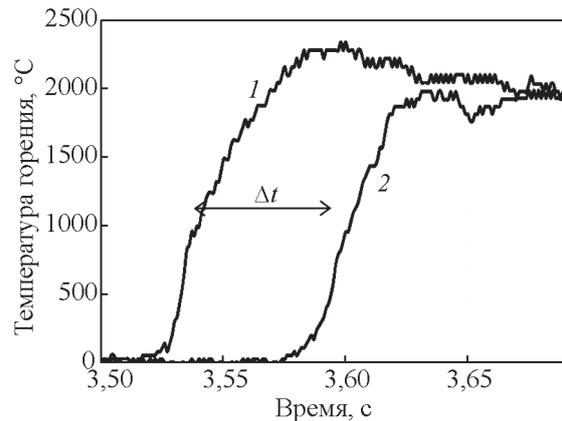


Рис. 6. Термограмма горения смеси 1, полученная при насыпной плотности.

Fig. 6. Thermogram of combustion of mixtures no. 1 mixture powders, obtained at bulk density.

весьма вероятно, образование закрытой пористости вследствие уменьшения общей пористости и образования связанной структуры из частиц титана, что ухудшает условия для выхода газов из объема образцов при горении.

На рис. 6 представлена термограмма горения шихтовой смеси 1 при насыпной плотности внутри “песчаной” пресс-формы. Расстояние между термопарами 1 и 2 (по ходу движения фронта горения) составляло 2,5 см. Время между срабатыванием термопар (Δt) — 0,08 с. Скорость горения составляет 32 см/с, а максимальная температура горения — $\cong 2400$ °С. Максимальная скорость горения смеси 1 при насыпной плотности, по-видимому, связана с условиями отвода примесных газов, выделяющихся при горении и соответствует максимальной пористости ($\theta_0 = 0,32$) для смеси 1. Результаты, полученные при измерении скорости горения, хорошо согласуются с представлениями конвективно-кондуктивной модели горения [29], согласно которой скорость горения сильно зависит от условий примесного газоотвода.

Структура и свойства компактных материалов

Полученные результаты по исследованию свойств и горения шихтовых смесей позволили определить оптимальные параметры с целью изготовления компактных образцов из диборида титана с минимальной пористостью. Синтез проводили для прессованных образцов из смесей 1 и 2, температуры горения которых соответствовали максимальным значениям (рис. 5). Параметры тех-

Характеристики компактных образцов из TiB_2

Table 3

Characteristics of compact samples from TiB_2

	Гидростатическая плотность, ρ_k , г/см ³	Относительная плотность, θ_k	Металлографическая пористость, Π_k , %	Средний размер зерен TiB_2 , R_{cp} , мкм	Удельная контактная поверхность, S_v , мм ² /мм ³
Смесь 1	3,95	0,88	15,5	3,0	250
Смесь 2	4,2	0,93	5,5	4,3	460

нологического процесса были одинаковыми для обеих смесей и соответствовали описанию методики эксперимента.

В табл. 3 представлены результаты по измерению гидростатической плотности (ρ_k) и структурные характеристики компактных образцов, где R_{cp} — средний размер зерен TiB_2 , полученный по методу измерения длин хорд; S_v — удельная контактная поверхность между зёрнами TiB_2 по отношению ко всему объёму (мм²/мм³), рассчитана в соответствии со вторым основным стереометрическим соотношением [28]: $S_v = 2n/L$ (мм⁻¹) с использованием метода случайных секущих, где n — количество пересечений секущей с границами зерен, а L — длина секущей в мм; θ_k — относительная плотность из расчета плотности компактного TiB_2 — 4,5 г/см³; Π_k — металлографическая пористость, рассчитанная также по методу случайных секущих.

Из табл. 3 следует, что по результатам гидростатического взвешивания и количественной металлографии образцы, полученные из смеси 2, обладают большей плотностью по сравнению с образцами из смеси 1. Микроструктуры отличаются как по среднему размеру зерен, так и по однород-

ности: образцы из смеси 2 имеют больший размер зерен и более однородны (рис. 7).

Микроструктура образцов, соответствующая смеси 2, не только более однородна, но и состоит из более деформированных и более связанных между собой зерен. Количественной характеристикой, отражающей связность структурных составляющих, является удельная контактная поверхность S_v , характеризующая отношение площади контактной поверхности границ зерен диборида титана к объёму образца. Поскольку S_v для смеси 2 почти в 2 раза превышает этот же параметр для смеси 1 (табл. 3), то можно говорить не только о большей плотности, но более совершенной структуре TiB_2 , синтезированного при использовании ПТК-титана.

Очевидной причиной различия в структурах образцов, синтезированных из смесей 1 и 2, является разница в температурах горения шихтовых смесей (рис. 5), и, как следствие, температур горячего прессования. Уплотнение частиц из диборида титана при более высокой температуре за счет их более высокой способности к деформации позволяет синтезировать более плотный керамический материал с более высокой контактной поверхностью между его структурными составляющими.

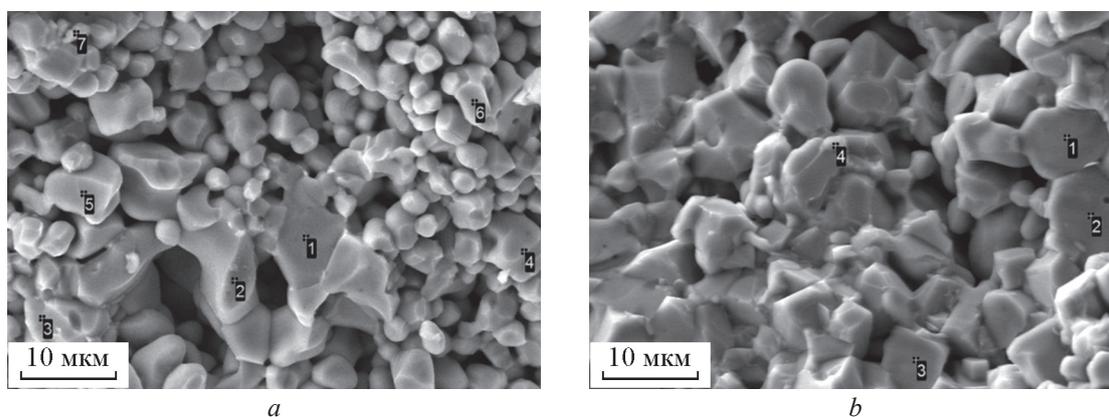


Рис. 7. Микроструктуры образцов TiB_2 , полученных при использовании смесей 1 (a) и 2 (b).

Fig. 7. Microstructures of TiB_2 samples obtained from mixtures no. 1 (a) and no. 2 (b).

Выводы

Показана взаимосвязь между свойствами исходных порошковых компонентов, их смесей и характеристиками компактных материалов, полученных методом СВС-прессования. Определен ряд технологических и физических параметров, которые необходимо контролировать при проведении технологического процесса с целью получения сплавов с заданными свойствами. Такими параметрами являются: гранулометрический состав исходных порошков, насыпная плотность, плотность утряски, уплотняемость, электропроводность как исходных порошков, так и смесей из них, скорость и температура горения в зависимости от плотности смесей.

Показано, что свойства шихтовых прессовок, их параметры горения сильно зависят от свойств используемого порошка титана. Использование порошков титана с более развитой поверхностью, с меньшей насыпной плотностью позволяет получать смеси с порошком аморфного бора с большей контактной поверхностью между реагентами, что в итоге обеспечивает более высокую температуру горения и горячего прессования продуктов синтеза.

При прессовании порошковых смесей выделены 3 стадии: 1 — структурная деформация при плотности 0,32 – 0,55 для смеси 1, 0,37 – 0,58 для смеси 2; 2 — упруго-пластическая деформация — 0,55 – 0,63 для смеси 1, 0,58 – 0,66 для смеси 2; 3 — пластическая деформация — выше 0,63 для смеси 1 и выше 0,66 для смеси 2. Установлено, что максимальными температурами горения для обеих смесей обладают шихтовые образцы с плотностями, соответствующими 2-й стадии уплотнения — упруго-пластической деформации. Исследование структуры и определение характеристик компактных образцов показало, что керамические образцы TiB₂ с высокой плотностью и более связной структурой получены из шихтовых прессовок с более высокой температурой горения.

Литература

- Munro R.G. Material properties of titanium diboride. J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol., 2000, v. 105, p. 709 – 720.
- Cutler R.A. Engineering materials handbook. Ceramic and Glass, 1991, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH.
- McLeod A.D., Haggerty J.S., Sadoway D.R. Electrical resistivities of monocrystalline and polycrystalline TiB₂. J. Am. Ceram. Soc., 1984, v. 67, p. 705 – 708.
- Basu B., Raju G.B., Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials. International Materials Reviews, 2006, v. 51, p. 352 – 374.
- Raju G.B., Basu B. Development of high temperature TiB₂-based ceramics, Key Engineering Materials, 2009, v. 395, p. 89 – 124.
- Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986, 928 с.
- Mroz C. Titanium Diboride. American Ceramic Society Bulletin, 1995, v. 74, no. 6, p. 158 – 159.
- Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, v. 22, p. 1045 – 1049.
- Konigshofe R., Furnsinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB₂ ceramics. Int. J. of Ref. Met. and Hard Mat., 2005, v. 23, p. 350 – 357.
- Kapylou A.V., Urbanovich V.S., Kukareko V.A. High pressure sintering of TiB₂ ceramics at different temperatures. Processing and Application of Ceramics, 2008, v. 2, no. 1, p. 9 – 12.
- Bhaumik S.K., Divakar C., Singh A.K., G.S. Upadhyaya G.S. Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure. Mater. Sci. Eng. A, 2000, v. 279, iss. 1 – 2, p. 275 – 281.
- Sulima I., Figiel P., Susniak M., Swiatek M. Sintering of TiB₂ ceramics, Archives of Materials Science and Eng., 2007, vol. 28, iss. 11, p. 687 – 690.
- 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.
- Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Доклады Академии наук СССР, 1972, т. 204, № 2, С. 336-339.
- Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В книге “Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика”. 2001, Черноголовка: “Территория”, 432 с. (с. 333 – 353).
- Акопян А.Г., Долухаян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. Физика горения и взрыва, 1978, № 3, с. 70 – 75.
- Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором. Физика горения и взрыва, 1980, т. 16, № 2, с. 37 – 42.
- Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М. Исследование боридных фаз титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Неорганические материалы, 2000, т. 36, № 6, с. 690 – 697.

19. Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, Kvanin V.L. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, v. 348, iss. 1 – 2, p. 41 – 46.
20. Пономарев М.А., Щербаков В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан-бор. Доклады АН СССР, 1995, т. 340, № 5, с. 642 – 645.
21. Tavadze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, 2013. XIX, 156 p. DOI10.1007/978-3-642-35205-8.
22. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Блинова Т.В., Питюлин А.Н. Технологические аспекты получения компактного диборида титана методом СВС. Известия ВУЗОВ, черная металлургия, 1994, № 3, с. 51 – 55.
23. Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев Е.М. Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969, 301 с.
24. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия: М.: Металлургия, 1991, 432 с.
25. Цеменко В.Н. Процессы порошковой металлургии. Теория и физические основы уплотнения порошковых материалов. СПб: Изд-во СПбГПУ, 2005, 115 с.
26. Смирнов В.С., Павлов Н.Н., Целесин Н.Н. Исследование соотношения $P+\theta=1$, отражающего переход от структурной к упруго-пластической деформации зернистой среды. Труды ЛПИ, 1969, № 296, с. 37 – 41.
27. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус пресс, 2007, 336 с.
28. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976, 270 с.
29. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Вадченко С.Г. Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + xC$ ($1 > x > 0,5$). Физика горения и взрыва, 2016, т. 52, № 6, с. 51 – 59.
- application of refractory compounds]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 928 p.
7. Mroz C. Titanium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*, 1995, vol. 74, no. 6, pp. 158 – 159.
8. Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB_2 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, pp. 1045 – 1049.
9. Konigshofe R., Furnsinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB_2 ceramics. *Int. J. of Ref. Met. and Hard Mat.*, 2005, vol. 23, pp. 350 – 357.
10. Kapylov A.V., Urbanovich V.S., Kukareko V.A. High pressure sintering of TiB_2 ceramics at different temperatures, *Processing and Application of Ceramics*, 2008, vol. 2, no 1, pp. 9-12.
11. Bhaumik S.K., Divakar C., Singh A.K., Upadhyaya G.S. Synthesis and sintering of TiB_2 and TiB_2-TiC composite under high pressure. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, vol. 279, iss. 1 – 2, pp. 275 – 281.
12. Sulima I., Figiel P., Susniak M., Swiatek M. Sintering of TiB_2 ceramics, *Archives of Materials Science and Eng.*, 2007, vol. 28, iss. 11, pp. 687 – 690.
13. Urbanovich V.S., Kopylov A.V., Kukareko V.A. Fiziko-mekhanicheskiye svoystva poroshka diborida titana, spechennogo pod vysokim davleniyem. [Physico-mechanical properties of titanium diboride powder sintered under high pressure]. *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy — Physics and High Pressure Technology*, 2011, vol. 21, no. 4, pp. 77 – 85.
14. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayushchisya vysokotemperaturnyy sintez tugoplavkikh neorganicheskikh soyedineniy [Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds]. *Doklady Akademii nauk SSSR — Reports of the USSR Academy of Sciences*, 1972, vol. 204, no. 2, pp. 336 – 339.
15. Pityulin A.N. *Silovoye kompaktirovaniye v SVS protsessakh* [Power compacting in SHS processes]. In book: *Samorasprostranyayushchisya vysokotemperaturnyy sintez: teoriya i praktika* [Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice]. 2001, Chernogolovka, Territoriya Publ., 432 p. (pp. 333 – 353).
16. Akopyan A.G., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Vzaimodeystviye titana, bora i ugleroda v rezhime gorennya [Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion mode]. *Fizika gorennya i vzryva — Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1978, no. 3, pp. 70 – 75.
17. Azatyan T.S., Mal'tsev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A. O mekhanizme rasprostraneniya volny gorennya v smesyakh titana s borom [On the mechanism of propagation of a combustion wave in mixtures of titanium with boron]. *Fizika gorennya i vzryva — Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1980, vol. 16, no. 2, pp. 37 – 42.

References

18. Lepakova O.K., Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M. Issledovaniye boridnykh faz titana, poluchennykh metodom samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Investigation of titanium boride phases obtained by self-propagating high-temperature synthesis. Inorganic materials, 2000, vol. 36, no. 6, pp. 690 – 697.
19. Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, Kvanin V.L. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites. Materials Science and Engineering A, 2003, vol. 348, iss. 1 – 2, pp. 41 – 46.
20. Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteynberg A.S. Zakonomernosti goreniya tonkikh sloyev poroshkovoy smesi titan-bor [Patterns of combustion of thin layers of a titanium-boron powder mixture]. Doklady AN SSSR — Reports of the USSR Academy of Sciences, 1995, vol. 340, no. 5, pp. 642 – 645.
21. Tavazde G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, 2013, XIX, 156 p. DOI10.1007/978-3-642-35205-8.
22. Bogatov Yu.V., Levashov Ye.A., Blinova T.V., Pityulin A.N. Tekhnologicheskiye aspekty polucheniya kompaktnogo diborida titana metodom SVS [Technological aspects of obtaining compact titanium diboride by the SHS method]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Chernaya Metallurgiya — Izvestiya. Ferrous Metallurgy, 1994, no. 3, pp. 51 – 55.
23. Pokhil P.F., Mal'tsev V.M., Zaytsev Ye.M. Metody issledovaniya protsessov goreniya i detonatsii [Process research methods burning and detonation]. Moscow, Nauka Publ., 1969, 301 p.
24. Kiparisov S.S., Libenson G.A. Poroshkovaya metallurgiya [Powder metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991, 432 p.
25. Tsemenko V.N. Protsessy poroshkovoy metallurgii. Teoriya i fizicheskiye osnovy uplotneniya poroshkovykh materialov [Powder metallurgy processes. Theory and physical basics compaction of powder materials]. St.-Petersburg, SPbGPU publishing house, 2005, 115 p.
26. Smirnov B.C., Pavlov N.N., Tseslin N.N. Issledovaniye sootnosheniya $P+\theta=1$, otrazhayushchego perekhod ot strukturnoy k uprugo-plasticheskoy deformatsii zernistoy sredy [Study of the ratio $P + \theta = 1$, reflective transition from structural to elastic-plastic deformation of granular medium]. Trudy LPI, 1969, no. 296, pp. 37 – 41.
27. Merzhanov A.G., Mukas'yan A.S. Tverdoplamennoye goreniye [Solid flame burning]. Moscow, Torus Press, 2007, 336 p.
28. Saltykov S.A. Stereometricheskaya metallografiya [Stereometric metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 270 p.
29. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Vadchenko S.G. Regularities of combustion of powder and granular mixtures of $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$) [Zakonomernosti goreniya poroshkoobraznykh i granulirovannykh smesey $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$)]. Fizika goreniya i vzryva — Combustion, Explosion and Shock Waves, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 51 – 59.

Статья поступила в редакцию — 15.07.2019 г.
 после доработки — 7.08.2019 г.
 принята к публикации — 9.08.2019 г.

Богатов Юрий Владимирович — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 8), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области СВС и материаловедения. E-mail: xxbroddy@gmail.com.

Баринов Валерий Юрьевич — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 8), кандидат технических наук, научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией, специалист в области СВС и материаловедения. E-mail: barinov@ism.ac.ru.

Щербаков Владимир Андреевич — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 8), доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, специалист в области СВС и материаловедения. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Effect of morphology of titanium powder particles on synthesis parameters and structure of compact titanium diboride

Yu. V. Bogatov, V. Yu. Barinov, V. A. Shcherbakov

The paper presents the results of an experimental study aimed at obtaining a dense titanium diboride by SHS-pressing. The influence of the properties of titanium powders in admixture with powder of boron on combustion parameters, structure and density of synthesized samples of TiB₂. The titanium powder with more surface area and lower bulk density provides a higher temperature of combustion and, consequently, hot pressing of the synthesis products. It is shown that the pressing of mixtures of titanium and boron can be divided into 3 stages: structural deformation, elastic-plastic and plastic deformation. It is established that the dependence of the combustion temperature on the density of mixtures of titanium and boron have a pronounced maximum, and most likely determined by the magnitude of the contact surface between the reagents. It is shown that the maximum combustion temperature for the investigated mixtures have charge samples with densities corresponding to the 2nd stage of the sealing – elastic-plastic deformation. The dependence of the combustion rate on density of the mixtures of titanium and boron vary and apparently depend heavily on conditions for removal of gases released during the combustion of charge samples. The maximum burning rate corresponds to the charge samples with the minimum density. The obtained ceramic materials of TiB₂ with high density (93 – 94 %) and more coherent structure of the charge pressovac with a higher combustion temperature.

Keywords: SHS-compaction, the properties of powders of titanium and boron, the combustion temperature, combustion speed, titanium diboride, microstructure.

Bogatov Yuri — Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (142432, Russia, Chernogolovka, Moscow region, 8 Academic Osipyan ul.), PhD (Eng), researcher, specialist in the field of SHS and material science. E-mail: xxbroddy@gmail.com.

Barinov Valery — Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (142432, Russia, Chernogolovka, Moscow region, 8 Academic Osipyan ul.), PhD (Eng), researcher, head of laboratory, specialist in the field of SHS and materials science. E-mail: barinov@ism.ac.ru.

Scherbakov Vladimir — Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (142432, Russia, Chernogolovka, Moscow region, 8 Academic Osipyan ul.), Dr. Sci. (Phys-Math), head of laboratory, specialist in the field of SHS and materials science. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.