

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ПОРОШКООБРАЗНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА Ti-N

Евдокимов А.А., Герасимов Д.Ю., Усиков А.А.

Научный руководитель: Сивков А.А., д.т.н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30.

E-mail: [kraamis@gmail.com](mailto:kraamis@gmail.com)

В ранних работах [1] показана возможность плазмодинамического синтеза нитрида титана посредством коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Синтезированный ультрадисперсный продукт использовался для получения наноструктурной керамики с высокими физико-механическими характеристиками. Консолидация порошковой заготовки осуществлялась методом искрового плазменного спекания [2]. Ранее была показана возможность осуществления полного цикла получения объемного поликристаллического нитрида титана с субмикронной структурой плазмодинамическими методами [3].

Однако в продукте синтеза кроме ультрадисперсной фракции также присутствует крупная фракция в виде крупных частиц и спеков [4]. Для исследования возможности полного использования продукта синтеза крупная фракция подвергалась измельчению на планетарной мельнице со стальными шарами. Результаты рентгенодифракционного исследования полученного материала представлены на рисунке 1.

Оценочный анализ возможности компактирования измельченного материала крупных фракций показал необходимость добавки примерно 25% УДП-фракции от общей массы. Именно такой порошок был использован для получения TiN-керамики методом искрового плазменного спекания. Для возможности сравнительной оценки физико-механических свойств выбран следующий режим SPS,  $T=1300^{\circ}\text{C}$ , скорость  $V_T=100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , усилие прессования 5 кН (30 МПа), время выдержки при максимальной температуре 5 мин.

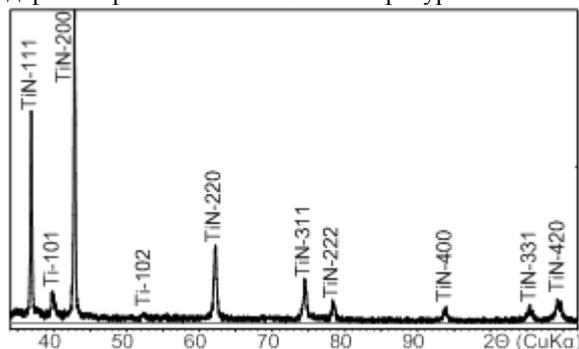
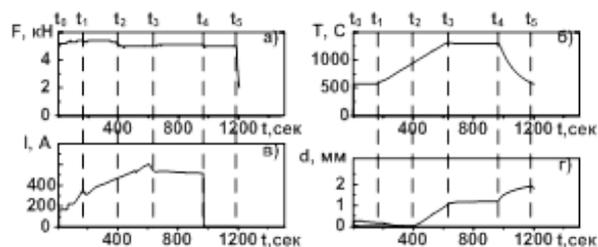


Рисунок 1 - Результаты рентгеноструктурного анализа порошка TiN, полученного размолотом крупных фракций

На рисунке 2 приведены диаграммы изменения во времени основных параметров режима SPS размолотого порошка TiN с добавкой УДП TiN. Анализ диаграмм показывает, что спекание по-

рошка с очень широким распределением по размерам от десятков нанометров до десятков микрон подчиняется установленным закономерностям для субмикронных порошков TiN. Основное уплотнение происходит в процессе подъема температуры. При постоянной температуре перемещения пуансонов на интервале  $t_3-t_4$  не происходит. При отключении греющего тока на интервале  $t_4-t_5$  под давлением происходит значительное уплотнение материала, обусловленное усадкой, пропорционально снижению температуры. Заметные отличия от процесса спекания УДП заключаются в том, что уплотнение прессовки начинается в момент  $t_2$  с некоторым запаздыванием относительно момента начала роста температуры. Это обусловлено, по-видимому, размерным фактором. Размер частиц определяет объем и массу частиц, материал которых имеет максимальную плотность и высокую теплопроводность. Чем крупнее частицы, тем большее время потребуются для нагрева и плавления материала поверхностного слоя соседних частиц и их слияния, т.е. уплотнения прессовки в целом.



а) F, кН – усилие прессования, б) I, А – греющий ток, в)  $T^{\circ}\text{C}$  – температура, г) d, мм – перемещение пуансона

Рисунок 2 - Диаграммы изменения во времени основных параметров режима SPS дробленого материала крупных фракций с 25% добавкой УДП TiN

Данный режим SPS, выбранный произвольно, обеспечил получение прессовки с плотностью материала  $\rho=5,0 \text{ г}/\text{см}^3$ , что составляет 92% от плотности монокристалла.

На рисунке 3 приведена XRD-картина шлифованной поверхности полученного образца (таблетки) SPS-TiN-керамики. Основные данные структурно-фазового анализа приведены во вставленной таблице. Сравнение данных XRD трех последовательных состояний материала крупной фракции (молотый (рисунок 1) и спеченный (рисунок 3)) показывает практическое исчезновение в керамическом состоянии примесных фаз и, в частно-

сти, металлического титана. Возможно, это обусловлено нитридообразованием в процессе SPS с некоторым изменением стехиометрии нитрида титана. Об этом косвенно свидетельствует увеличение физического уширения сильнейших рефлексов и раздвоения их максимумов.

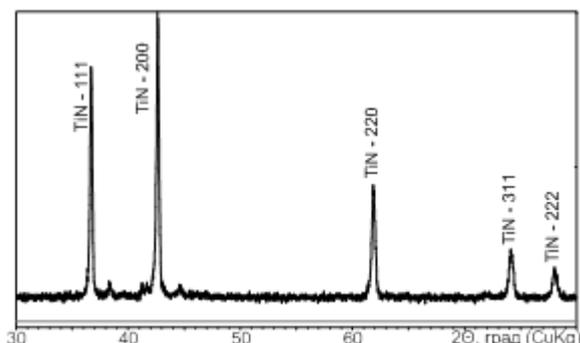


Рисунок 3 - XRD-картина шлифованной поверхности полученного образца-таблетки SPS-TiN-керамики из размолотого материала крупных фракций (75%) и добавкой УДП (25%)

На рисунке 4 приведены SEM-снимки скола образца

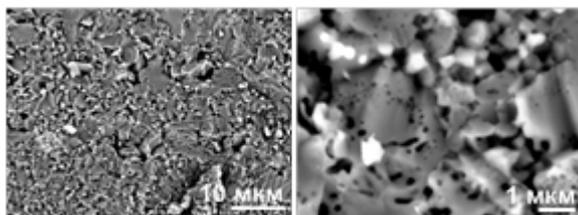


Рисунок 4 - SEM-снимки микроstructures скола образца SPS-TiN-керамики из сTiN-порошка плазмодинамического синтеза – смеси дробленой крупной фракции(75%) и УДП(25%)

Видно, что даже при низком давлении прессования  $P=30$  МПа достигается ожидаемый результат по относительной однородности субмикронной структуры. Обеспечивается это тем, что УДП заполняет полости между частицами крупной фракции. Наиболее крупные зерна размером до 10 мкм имеют пористую структуру, которая, возможно, сохранилась при размоле крупных пористых кусков, либо возникла при слиянии мелких частиц. Наиболее крупные поры достигают размера около 1 мкм. Можно утверждать, что, повысив давление прессования, можно существенно снизить пористость и повысить плотность керамики.

Практически 100%-е содержание кристаллической фазы нитрида титана, относительная однородность микроstructures (равномерное распределение и соотношение микронных и субмикронных наноструктурированных зерен), достаточно высокая плотность прессовки обеспечили относительно высокий уровень физико-механических характеристик полученной керамики. Микротвердость по среднему радиусу образца, как видно на рисунке 5, изменяется в пределах от 13,0 ГПа до 22,0 ГПа.

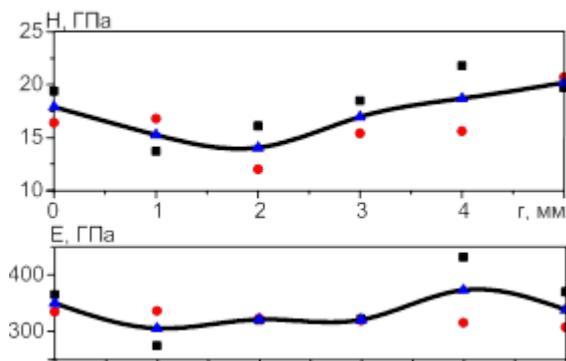


Рисунок 5<sup>1</sup> - Профили микротвердости  $H^1$  и модуля Юнга  $E$  по радиусу поверхности образца SPS-TiN-керамики из сTiN-порошка плазмодинамического синтеза – смеси дробленой крупной фракции (75%) и УДП (25%)

Среднее значение  $H$  по всей поверхности составляет  $\sim 17,0$  ГПа. При этом колебания значений модуля упругости  $E$  по среднему радиусу еще менее существенны, что может служить косвенным подтверждением однородности материала всего керамического образца. Можно отметить, что уровень значений физико-механических характеристик SPS-TiN-керамики из смешанного порошка сопоставим с характеристиками SPS-TiN-керамики из ультрадисперсного сTiN, спеченных при одинаковых параметрах режима спекания с длительной (5 мин) выдержкой при  $T=1300^\circ\text{C}$ . Представленные в данном разделе экспериментальные результаты однозначно показали возможность 100%-го использования продукта плазмодинамического синтеза для получения высокотвердой TiN-керамики.

#### Список литературы:

1. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы / А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, А.Я. Пак, А.А. Евдокимов // Нанотехника. – 2009. – № 2(18). – с. 38-43.
2. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. – 2004. – Vol.5. – №45. – PP. 78-82.
3. О возможности реализации полного цикла получения объемного поликристаллического нитрида титана с субмикронной структурой плазмодинамическими методами / А.А. Евдокимов, А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, А.С. Сайгаш, А.О. Хасанов // Известия вузов. Физика. – 2012, №9 — стр. 5-14
4. Евдокимов А.А. Dependence of the size of titanium nitride particles and their sinter properties from the parameters of the plasmadynamic synthesis / Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А. // Известия вузов. Физика. – 2012 -- №12/2 – с. 74-76