Материаловедение

УДК 621.762

СВС ПОРИСТОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ TI-B-C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ*

Д.И. Андриянов, А.Р. Самборук, В.С. Ищенко, Д.М. Давыдов

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: andriyanov14dim@yandex.ru

Представлены результаты исследований пористой металлокерамики системы Ti-B-C, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием химической печи. Исследовано влияние количества титана в шихте, плотности заготовки на структурообразование, химический состав, пористость и предел прочности полученных образцов. Приведены результаты исследований на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, дифрактометре ARL X'TRA и универсальной испытательной машине INSTRON 5988.

Ключевые слова: *химическая печь, титан, предел прочности, пористость, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.*

Введение

Развитие научно-технического прогресса требует создания и применения новых керамических и композиционных материалов, обладающих заданными физико-механическими свойствами и обеспечивающих стойкость различных конструкций, оборудования и узлов к постоянно возрастающим нагрузкам и агрессивным воздействиям рабочих и окружающих сред. Пористые материалы на основе титана благодаря своим высоким физико-механическим и биологическим свойствам имеют широкое применение в машиностроении, авиационной, химической, пищевой, нефтяной, металлургической отраслях (фильтры, носители катализаторов), а также в медицине, используемые как для замещения утраченной костной ткани (имплантат), так и в качестве носителей клеточного материала [1-5]. Поровое пространство имеет сложное строение, и его свойства определяются совокупностью таких характеристик, как пористость, форма и размер пор, также большое значение имеют прочностные, физические, химические и эксплуатационные характеристики пористых изделий.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, контракт 14.B37.21.0304.

Дмитрий Игоревич Андриянов, аспирант.

Анатолий Романович Самборук (д.т.н.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Владимир Сергеевич Ищенко, аспирант.

Денис Михайлович Давыдов, аспирант.

В работе авторов [6] исследовалось применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения пористой композиционной керамики из тройной Ti-B-C. В результате исследований была получена керамика с пористостью более 50 % и прочностью на сжатие $\sigma_{сж}$= 69 МПа.

Настоящая работа является продолжением работы [6], в ней для расширения пределов горения исходной системы Ti-B-C и повышения характеристик синтезируемой керамики используется нагрев исходной смеси порошков химической печью [3].

Методика эксперимента

При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2; бор аморфный коричневый; углерод технический (сажа) П804Т. Исследованию подвергалась тройная система Ti-B-C. Рецептура шихты состояла из следующих частей.

Часть № 1: стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора состава (Ti + B) в расчете на образование моноборида титана:

$$Ti + B \rightarrow TiB.$$

Часть № 2: нестехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и технического углерода П804Т в расчете на образование $TiC_{0,5}$, представляющего собой нижнюю границу области гомогенности системы Ti-C [7]:

$$Ti + 0,5C \rightarrow TiC_{0,5}.$$

Часть № 3: избыток порошка титана марки ПТМ.

Таким образом, рецептура шихты состояла из стехиометрической смеси состава (Ti + B) и нестехиометрической смеси состава (Ti + 0,5C), взятых в соотношении 50 : 50, и добавки варьируемого избытка титана в количестве 30, 35, 40, 45, 50, 55 % от общей массы шихты.

Экспериментальные составы шихт для сжигания имели следующий вид:

$$(Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi,$$

где x – избыток титана.

Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в вакуум-сушильных шкафах. Порошковые смеси шихт Ti + B и Ti + 0,5C готовились отдельно в шаровых мельницах объемом 1 л при соотношении масс шаров и шихты 3 : 1. Время смешивания – 4 часа. Экспериментальные составы экзотермических шихт (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi с заданным расчетным содержанием смесей № 1, № 2 и № 3 приготавливали вручную в фарфоровой ступке. Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки. Формование заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при давлении прессования P = 55, 110, 120, 130, 150, 215, 325 МПа. Заготовка представляла собой цилиндр диаметром 23 мм и высотой 10-15 мм. Синтез проводился в оболочке из песка на воздухе. Инициирование реакции горения осуществлялось электрической спиралью.

Микроструктура синтезируемых пористых образцов изучалась на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, а для проведения элементного анализа использовалась приставка энергодисперсионного анализа EDS.

В качестве основного параметра, характеризующего прочность синтезируемого материала, был выбран предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, исследования проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 5988.

Пористость синтезированного материала определялась методом гидростатического взвешивания.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов производился с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 фирмы Termo Scientisic.

Результаты эксперимента и обсуждение

Ранее в работе [6] авторами было исследовано влияние избытка титана в шихте (Ti+B)+(Ti+0,5C)+x%Ti (при x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35%) на предел прочности при сжатии. Было установлено, что с увеличением избытка титана в шихте предел прочности при сжатии синтезированных пористых материалов растет. Материал из экзотермической шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 30%Ti обладает наибольшим пределом прочности при сжатии и составляет 43 и 69 МПа при давлении прессования исходных образцов 55 и 130 МПа соответственно. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при x > 30) в обычном режиме либо не инициировались, либо наблюдалось сильное недогорание полученных образцов.

Для повышения реакционной способности шихты (Ti+B)+(Ti+0,5C)+x%Ti с более высоким содержанием титана (при x > 30) с целью повышения эксплуатационных характеристик получаемого при синтезе материала была использована химическая печь. В качестве химической печи использовалась шихта стехиометрического состава Ti+C. Соотношение шихта : химическая печь = 1 : 0,5.

Результаты испытаний влияния количества титана в шихте на предел прочности при сжатии с использованием химической печи представлены в табл. 1 для образцов, отпрессованных при давлении P = 55 МПа.

Таблица 1

Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + xTi с использованием химической печи

Состав шихты	Предел прочности синтезированного материала $\sigma_{сж}$, МПа
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 35%Ti	50
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 40%Ti	54
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti	57
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 50%Ti	61
(Ti+B) + (Ti+0,5C) + 55%Ti	Не инициируется

Из табл. 1 видно, что использование химической печи позволило увеличить избыток титана в шихте на 20 % и предел прочности на сжатие на 42 %. Материал из шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 50%Ti обладает наибольшим пределом прочности при сжатии и составляет $\sigma_{сж}$ = 61 МПа. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана (при x > 50) не инициировались.

Также было исследовано влияние давления прессования порошковых заготовок на предел прочности синтезированных образцов, полученных с использованием химической печи. Для испытаний был выбран состав шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti, т. к. образцы из шихты с избытком титана 50 % при давлении свыше P = 55 МПа не инициировались. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с увеличением давления прессования исходных заготовок предел прочности синтезированных образцов повышается. Использование химической печи позволило проводить синтез образцов, отпрессованных при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого

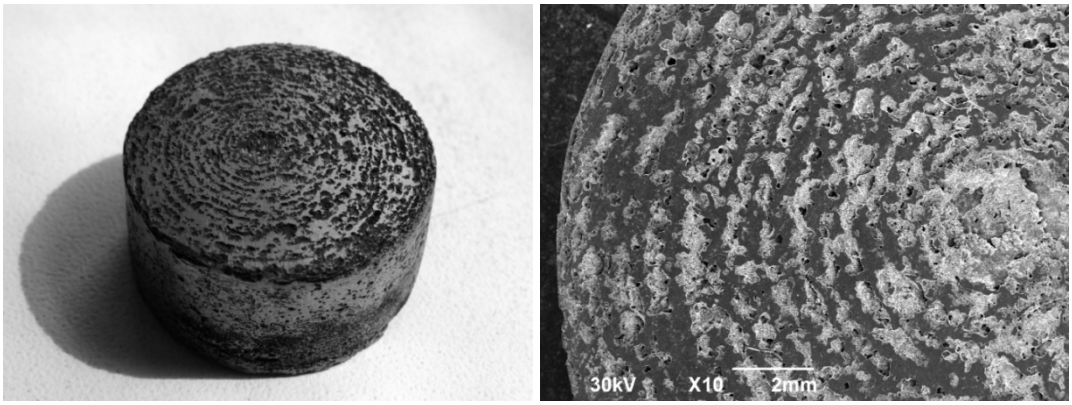
материала. Предел прочности при сжатии образца, синтезированного с использованием химической печи, составил $\sigma_{сж}$= 121 МПа при давлении прессования Р = 325 МПа соответственно.

Таблица 2

Влияние давления прессования заготовок на предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи Ti+C

Давление прессования Р, МПа	Предел прочности $\sigma_{сж}$, МПа
55	57
110	75
120	78
130	82
150	87
215	105
325	121

На рис. 1 представлены фотографии образца, синтезированного с использованием химической печи.



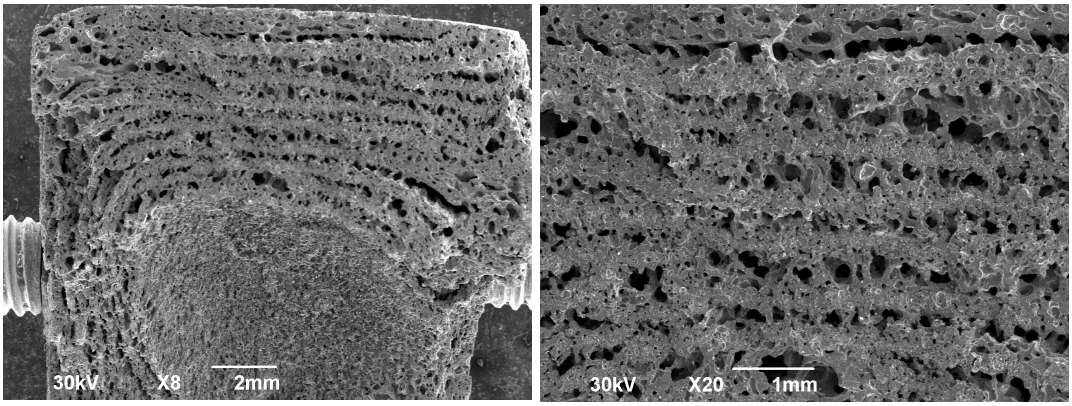
а *б*

Р и с. 1. Фотографии образцов, синтезированных из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи

На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры скола (поверхностей разрушения) пористых образцов, полученных при давлении прессования Р =215 МПа при разном увеличении.

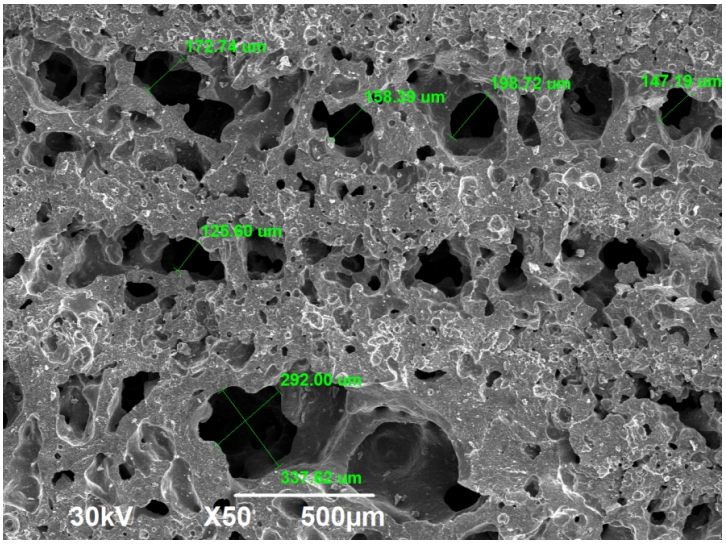
На рис. 3 представлена фотография порового пространства.

Как видно из рис. 1-3, образцы, синтезированные из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи, обладают анизотропией и имеют пористую слоистую структуру. Синтезированные образцы характеризуются периодической структурой в виде чередующихся слоев, имеющих различную пористость. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25 %.



а *б*

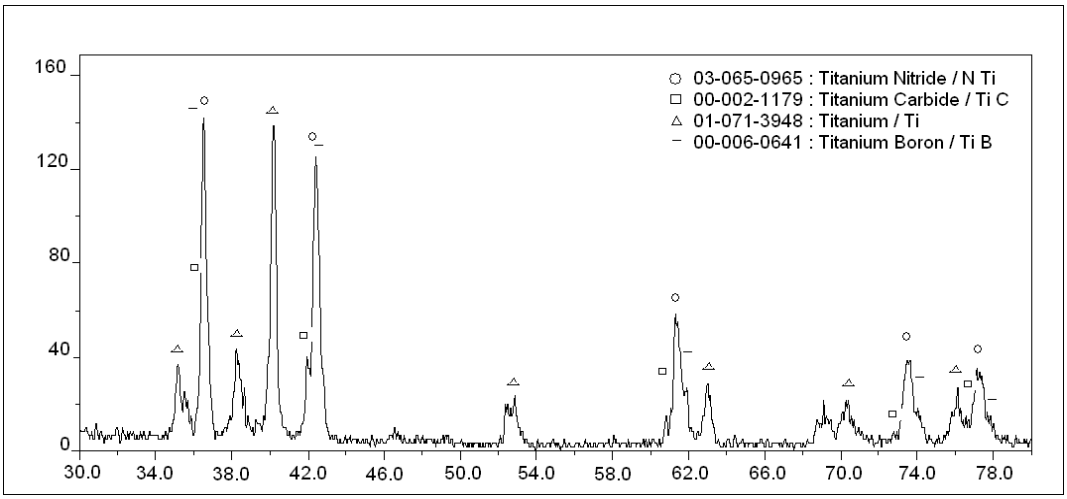
Р и с. 2. Фотографии скола образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи при увеличении: *а* – х8; *б* – х20



Р и с. 3. Фотография порового пространства образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti с использованием химической печи

На рис. 4 представлена рентгенограмма фазового состава образца, синтезированного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза в основном состоят из четырех фаз: нитрида титана TiN, борида титана TiB, карбида титана TiC и титана Ti. Кроме этого, как показал элементный анализ, имеются примеси оксида титана, что объясняется условиями проведения синтеза. Пики оксидов титана на рентгенограмме не были выявлены из-за их малого содержания в продуктах реакции.



Р и с. 4. Типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза, полученного из шихты состава (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti

Заключение

В результате проведенных исследований методом СВС с использованием химической печи получена пористая металлокерамика системы Ti-B-C. Использование химической печи позволило увеличить избыток титана в шихте и предел прочности на сжатие, а также проводить синтез образцов, отпрессованных при более высоких давлениях, что значительно увеличило прочностные характеристики получаемого материала. Предел прочности при сжатии для образца, синтезированного из шихты (Ti+B) + (Ti+0,5C) + 45%Ti, составил $\sigma_{сж}$= 121 МПа при давлении прессования Р = 325 МПа соответственно.

Синтезированные с использованием химической печи образцы обладают анизотропией и имеют пористую слоистую структуру. Образцы характеризуются периодической структурой в виде чередующихся слоев, имеющих различную пористость. Наблюдается изменение поровой структуры в направлении от периферии к центру. Размер пор составляет 100-300 мкм. Общая пористость синтезированного материала составляет 15-25 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Белов С.Б.* Пористые металлы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1976. – 183 с.
2. *Бабич Б.Н., Вершина Е.В., Глебов В.А. и др.* Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
3. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение – 1, 2007. – 567 с.
4. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой: методы получения / Под. ред. П.А. Витязя, Л.П. Пилиневич, В.В. Мазюк, А.Л. Рак и др. – Минск: Тонпик, 2005. – 236 с.
5. *Гюнтер В.Э.* Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
6. Разработка пористой композиционной СВС-керамики системы Ti-B-C / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, А.Р. Самборук, Д.М. Давыдов, В.С. Ищенко // Известия вузов. – 2013. – № 2. – С. 44-47.
7. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А.И. Гусев. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

Статья поступила в редакцию 18 июля 2013 г.

SHS POROUS METAL – CERAMIC SYSTEMS TI-B-C USING CHEMICAL FURNACE

D.I. Andriyanov, A.R. Samboruk, V.S. Ischenko, D.I. Davidov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

The results of investigation of porous metal-ceramic systems Ti-B-C, obtained by self-propagating high-temperature synthesis using chemical furnace. The effect of titanium amount in the mix material, the density of the workpiece on structure, chemical composition, porosity, and tensile strength of the samples have been investigated. The results of investigations with the Jeol JSM-6390A scanning electron microscope, ARL X'TRA diffractometer and of INSTRON 5988 multiple-purpose testing machine are given.

Keywords*: chemical oven, titanium, tensile strength, porosity, self-propagating high-temperature synthesis.*

Dmitry I. Andriyanov, Postgraduate Student.
Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Denis M. Davidov, Postgraduate Student.
Vladimir S. Ischenko, Postgraduate Student.