

## Материаловедение

УДК 621.762

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КАРБИДА ТИТАНА

*Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, А.Р. Самборук*

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

E-mail: andriyanov14dim@yandex.ru

*Представлены результаты исследований пористого карбида титана, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием гранулированной исходной шихты. Показано влияние гранулирования, дисперсности и количества титана в исходной шихте на структурообразование, химический состав, пористость и прочностные характеристики получаемого пористого материала. Приведены результаты исследований на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, дифрактометре ARL X'TRA и универсальной испытательной машине INSTRON 5988. Предел прочности при сжатии образца, синтезированного из прессованной гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки ТПП-7, составил 29 МПа при давлении прессования 55 МПа, средний размер пор – 200 мкм при общей пористости более 50 %.*

**Ключевые слова:** порошок титана, гранулирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид титана, пористость, предел прочности.

Пористые материалы на основе титана нашли широкое применение в разных отраслях промышленности (фильтры, носители катализаторов и др.) и медицине (имплантаты) благодаря своим ценным свойствам, главными из которых являются высокие коррозионная стойкость во многих агрессивных средах, удельная прочность и биологическая совместимость [1-4]. Карбид титана занимает важное место среди тугоплавких карбидов, он имеет высокую устойчивость к воздействию высоких температур, кислот и щелочей [5], поэтому представляет большой интерес в разработке пористых материалов.

Существуют различные способы получения пористых материалов, основное место среди которых занимают методы порошковой металлургии с формованием и спеканием из порошков. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) выгодно отличается от традиционных порошковых технологий малым энергопотреблением и простым малогабаритным

---

*Дмитрий Игоревич Андриянов, аспирант.*

*Александр Петрович Амосов (д.т.н., проф.), заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

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

оборудованием при хорошем качестве синтезируемых пористых материалов [6-7]. Использование гранулированных смесей исходных порошков (шихт) увеличивает как пористость шихты, так и пористость продуктов СВС [8]. Это обстоятельство может способствовать улучшению характеристик получаемых пористых материалов.

Свойства порового пространства материала определяются совокупностью таких характеристик, как пористость материала в целом, форма и размер пор, также большое значение имеют прочностные, физические, химические и эксплуатационные характеристики получаемых пористых изделий.

В настоящей работе исследовался процесс получения пористого карбида титана в режиме СВС с фильтрацией газа из гранулированной шихты, который позволяет получать открытую пористость продукта за счет движения разогретых до высокой температуры примесных газов, выделяющихся из реагентов при горении [9].

### Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов использовались порошки следующих марок: титан ТПП -7 и ПТМ-2, углерод технический (сажа) П804Т.

Исследованию подвергалась шихта  $Ti + xC + НЦ$ , где  $x$  – молярное содержание углерода в шихте, НЦ – нитроцеллюлоза в качестве связующего частиц порошков в гранулах. Исходные компоненты подвергали предварительной сушке в течение 4 часов в вакуум-сушильных шкафах.

Приготовление рецептур экспериментальных гранулированных шихт состояло из двух этапов.

1. Приготовление шихты  $Ti + xC$ . Экспериментальные составы экзотермических шихт ( $Ti + xC$ ) с заданным расчетным содержанием титана и технического углерода готовили в шаровой мельнице объемом 1 л при соотношении масс шаров и шихты 3:1. Время смешивания – 4 часа.

2. Гранулирование экспериментальных составов исходных шихт с заданным расчетным содержанием титана и технического углерода.

Для гранулирования шихты использовался раствор нитроцеллюлозы в ацетоне. Гранулы готовились продавливанием смеси через сетку с размером ячеек 1,5 мм.

Сжиганию подвергали отпрессованные заготовки из гранулированной шихты диаметром 23 и высотой 15 мм. Формование пористых заготовок для синтеза осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице диаметром 23 мм при удельном давлении прессования  $P_{уд} = 55$  МПа. Реакция синтеза проводилась в оболочке из песка на воздухе. Инициирование реакции осуществлялось электрической спиралью.

Микроструктура синтезируемых пористых образцов изучалась на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, а для проведения элементного анализа использовалась приставка энергодисперсионного анализа JeolJED-2200.

Пористость синтезированного материала рассчитывалась по изображению, полученному на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A. Полученные изображения образцов обрабатывались с помощью программы ImageJ. Рентгенофазовый анализ полученных образцов производился с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 фирмы Termo Scientific.

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

### Результаты эксперимента и обсуждение

Сначала исследовалось влияние дисперсности титана в гранулированной шихте на предел прочности полученных материалов. Для этого использовался титан марок ТПП-7 и ПТМ-2 со средним размером частиц 300 и 45 мкм соответственно. В табл. 1 и 2 представлены результаты исследований.

Таблица 1

**Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из гранулированной шихты состава Ti+xC с использованием титана марки ПТМ-2**

Шихта	Предел прочности на сжатие, $\sigma_{сж}$ , МПа
Ti + C	–
Ti + 0,5C	1
Ti + 0,4C	1,5
Ti + 0,3C	–

Таблица 2

**Предел прочности при сжатии образцов, синтезированных из гранулированной шихты состава Ti+xC с использованием титана марки ТПП-7**

Шихта	Предел прочности на сжатие, $\sigma_{сж}$ , МПа
Ti + C	7,5
Ti + 0,5C	16
Ti + 0,4C	29
Ti + 0,3C	–

Из таблиц видно, что пористые образцы, полученные из гранулированных СВС-шихт с использованием титана марки ТПП-7, имеют более высокие значения предела прочности на сжатие, чем аналогичные образцы, синтезированные из шихты с титаном марки ПТМ-2. С увеличением количества титана в шихте предел прочности увеличивается. Наибольшим пределом прочности на сжатие обладает образец, полученный из гранулированной шихты Ti + 0,4C (марка титана ТПП-7), –  $\sigma_{сж} = 29$  МПа при удельном давлении прессования исходной заготовки  $P_{уд} = 55$  МПа. У образцов, синтезированных из гранулированных шихт состава Ti + 0,3C, наблюдалось недогорание в случае шихты, приготовленной на титане марки ПТМ-2, а в случае шихты, приготовленной на титане марки ТПП-7, в образцах даже не инициировалось горение.

Было исследовано также влияние дисперсности титана на структурообразование синтезированных образцов. На рис. 1 представлена диаграмма относительного удлинения образцов в зависимости от дисперсности частиц титана и молярного содержания углерода в системе Ti-C. На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры скола пористых образцов, полученных из гранулированных шихт с использованием разных марок титана.

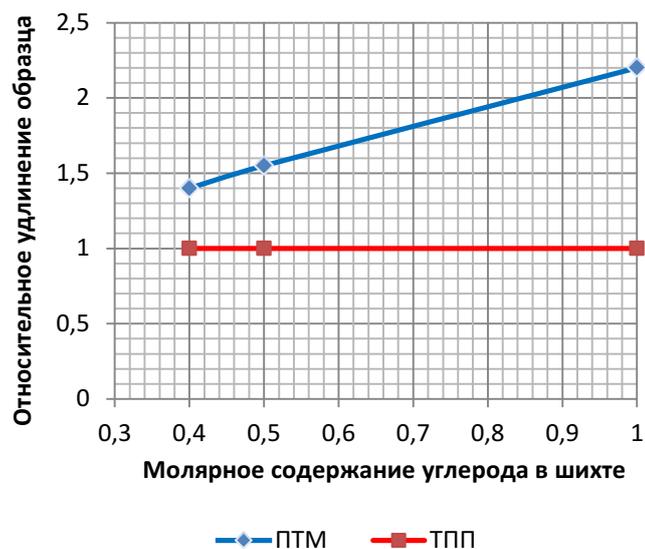


Рис. 1. Относительное удлинение гранулированных образцов системы Ti+xC в зависимости от содержания углерода при различной дисперсности частиц титана

У образцов, полученных из шихт с использованием титана марки ПТМ-2, после синтеза наблюдалось увеличение по высоте в 1,5-2 раза по сравнению с исходными заготовками. Образцы отличаются высокой хрупкостью и имеют ярко выраженную слоистую структуру (рис. 2, а). С увеличением общего количества титана в шихте удлинение уменьшалось.

Образцы, полученные из шихт с использованием более крупного титана марки ТПП-7, отличаются однородной пористой структурой (рис. 2, б). После синтеза образцы представляют собой плотный пористый спек с сохранением исходных размеров.

Не наблюдалось изменения диаметра исходных образцов после синтеза для шихты как с титаном марки ПТМ-2, так и с титаном марки ТПП-7.

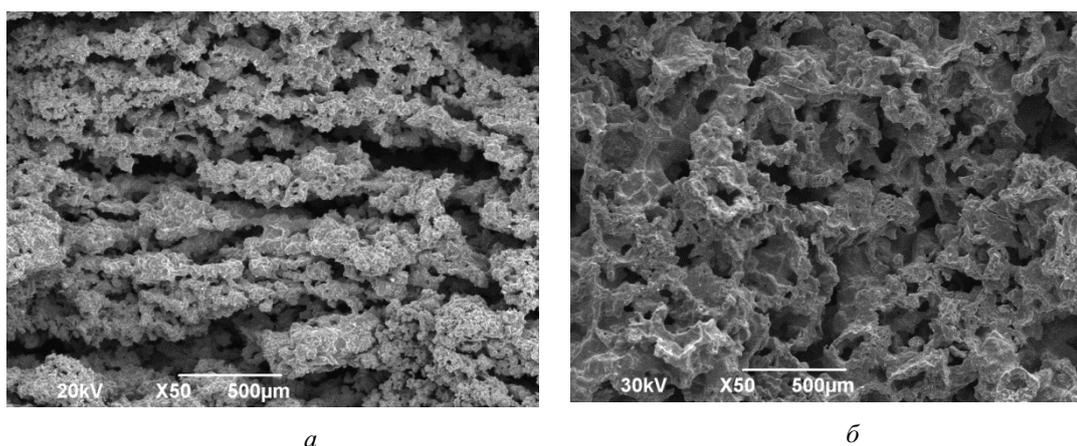


Рис. 2. Фотографии скола образцов, синтезированных из гранулированных шихт состава Ti+0,4C, с разными марками титана:  
а – ПТМ-2; б – ТПП-7

С целью исследования влияния гранулирования на структурообразование синтезируемых пористых образцов был проведен также синтез Ti+C из обычной (негранулированной) шихты. Образцы, синтезированные из обычной шихты Ti+C с использованием титана марки ТПП-7, сохраняли исходные размеры; у образцов, синтезированных из шихты Ti+C с использованием титана марки ПТМ-2, наблюдалось увеличение по высоте в 2 раза с сохранением диаметра образца.

Система Ti-C относится к так называемым безгазовым [6-8], тем не менее ее компоненты, особенно титан, содержат растворенные и адсорбированные газы, и в первую очередь водород, который выделяется при горении. Примесный газ играет существенную роль при горении, переводя теплоперенос из режима теплопроводности в режим конвективной теплопередачи, что существенно влияет на параметры горения и конечные продукты синтеза [7, 10].

Основными факторами, влияющими на изменение размеров образца, являются скорость горения и скорость фильтрации газов из образца [11].

В работе [12] при горении системы Ti-C было установлено влияние размера частиц титана на скорость горения. С увеличением размера частиц титана в системе Ti-C скорость горения уменьшается. Также известно, что общее количество газов, образующихся при горении, сильно уменьшается при увеличении размера частиц титана. Таким образом, можно сделать вывод, что образцы, синтезированные из шихт (как гранулированных, так и негранулированных) с использованием титана марки ПТМ-2, при более высокой скорости горения и меньшей скорости фильтрации (плотность образцов выше) обладают сильной динамикой газовыделения, в результате чего происходит расслоение структуры. Образцы, синтезированные из шихты с более крупными частицами титана (ТПП-7), напротив, обладая большей проницаемостью, меньшим количеством газов, образующихся при горении, и меньшей температурой горения, отличаются однородной пористой структурой после синтеза.

В табл. 3 приведены сравнительные характеристики прочности и пористости образцов, синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7.

Таблица 3

**Характеристики прочности и пористости образцов, синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7**

Шихта Ti+C	Предел прочности на сжатие, $\sigma_{сж}$ , МПа	Пористость, %	Размер пор, мкм
Обычная	9	35	30-50
Гранулированная	7,5	57	50-400

Как видно из табл. 3, гранулирование шихты состава Ti+C позволило значительно увеличить пористость и размер пор получаемого материала при несущественном снижении предела прочности на сжатие. Морфология скола образцов, синтезированных из обычной и гранулированной шихт состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7, представлена на рис. 3.

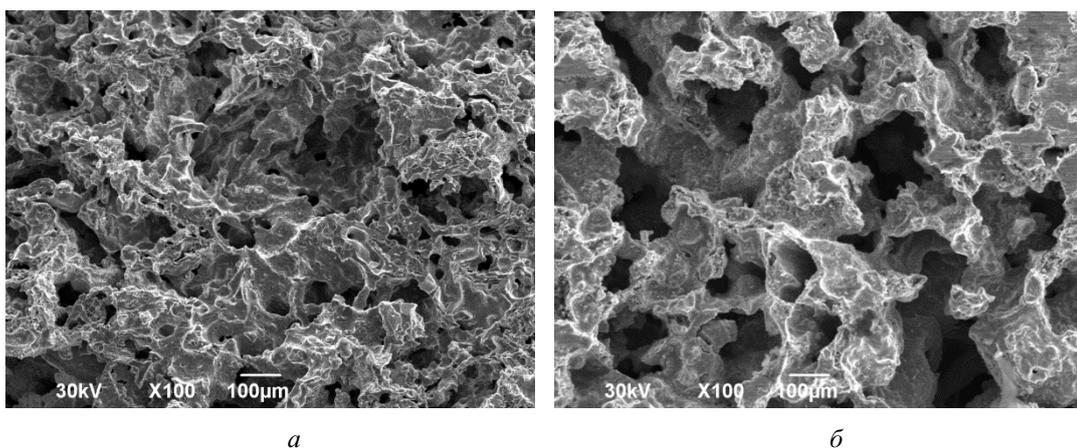


Рис. 3. Фотографии образцов, синтезированных из шихты состава Ti+C с использованием титана марки ТПП-7:  
*a* – обычная шихта; *б* – гранулированная

Как видно из рис. 3, продукты синтеза состоят из трехмерных взаимопроникающих элементов: твердой матрицы и порового пространства. Матрица имеет гладкую оплавленную поверхность, характерную для материалов, образующихся в присутствии жидкой фазы. Образцы, синтезированные из гранулированных шихт, имеют более развитую поверхность порового пространства. Поры имеют вытянутую форму. Средний размер пор составляет 200 мкм, общая пористость – около 50 % при доле открытой пористости порядка 99 %. Внутри пор находятся кристаллы правильной формы размером 5-15 мкм.

На рис. 4 представлены фотографии скола образца (общий вид) и порового пространства при увеличении  $\times 500$  крат.

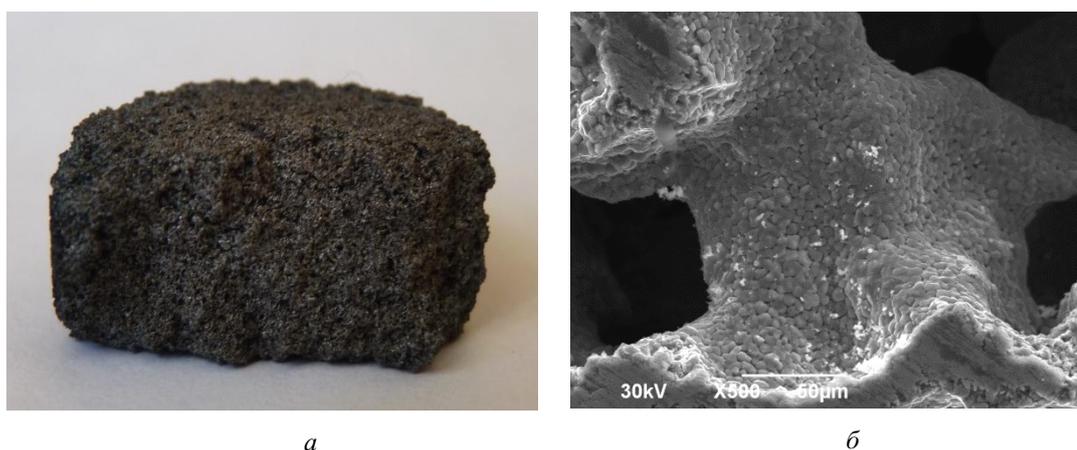


Рис. 4. Фотографии образцов, синтезированных из гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки ТПП-7:  
*a* – общий вид скола; *б* – поровое пространство

Были проведены энергодисперсионный (элементный) и рентгенофазовый анализы образцов, синтезированных из гранулированных шихт состава Ti+0,4C с

использованием титана марок ПТМ-2 и ТПП-7. Результаты анализа приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты энергодисперсионного и рентгенофазового анализов образцов, синтезированных из гранулированных шихт состава Ti+0,4C с использованием титана марок ПТМ-2 и ТПП-7**

Марка титана	Фазы	Примесные элементы	
		Кислород (O), %, атом	Азот (N), %, атом
ПТМ-2	TiC, TiO	0,8 – 2,7	1,8 – 2,2
ТПП-7	TiC, TiN	0,15 – 0,3	2,1 – 2,6

Из элементного анализа следует, что имеются примеси в виде кислорода и азота. Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза состоят из двух фаз: карбида титана TiC и нитрида титана TiN – для образцов, синтезированных из гранулированных шихт с использованием титана марки ТПП-7, и карбида титана TiC и оксида титана TiO – для образцов, синтезированных из гранулированных шихт с использованием титана марки ПТМ-2. Общее количество примесей в образцах, полученных из шихт с более крупным титаном (ТПП-7), меньше по сравнению с более мелким титаном марки ПТМ-2.

**Заключение**

Исследованное влияние гранулирования, размера частиц титана и количества титана в исходной шихте на структурообразование, химический состав, пористость и прочностные характеристики получаемых пористых материалов показало перспективность использования гранулирования исходной шихты в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пористых материалов.

В результате проведенных исследований получена пористая металлокерамика системы Ti-C. Предел прочности при сжатии образца, синтезированного из гранулированной шихты состава Ti+0,4C с использованием титана марки ТПП-7, составил  $\sigma_{сж} = 29$  МПа при давлении прессования  $P = 55$  МПа.

Образцы имеют развитую поверхность порового пространства. Поры открытые и имеют вытянутую форму. Средний размер пор составляет 200 мкм, общая пористость синтезированного материала составляет более 50 %.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Белов С.Б. Пористые металлы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1976. – 183 с.
2. 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.
3. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
4. Influence of precursor preparation on cell structure of porous Ti composite / Makoto Kobashi, Naoyuki Kanetake / 16th international conference on composite materials. – Kyoto, Japan, 2007.
5. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
6. 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.
7. Щербаков В.А., Сизов А.Н. Формирование структуры пористого продукта при горении смеси титан-сажа // Доклады академии наук. – 1996. – Т. 348. – № 1. – С. 69-73.

8. *Амосов А.П., Макаренко А.Г., Самборук А.Р., Сеплярский Б.С., Самборук А.А. и др.* Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Известия вузов. ПМ и ФП. – М., 2011. – № 2. – С. 30-37.
9. *Амосов А.П., Макаренко А.Г., Самборук А.Р., Сеплярский Б.С., Скобельцов В.П., Закамов Д.В.* Технология СВС с фильтрацией газов для получения керамических порошков / Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 1998. – Вып. 5. – С. 92-103.
10. *Скобельцов В.П., Лазунин И.А., Мурзин И.Ю.* Влияние газовыделения на закономерности горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе карбида титана и бинарного карбида титана, хрома // Физика аэродисперсных систем. – 1986. – Вып. 29. – С. 38-433.
11. *Камынина О.К., Рогачев А.С., Сычев А.Е., Умаров Л.М.* Механизм и динамика формирования пористого продукта в волне СВС // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 6. – С. 69-74.
12. *Шкиро В.М., Боровинская И.П.* Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А.Г. Мерджанова. – Черноголовка: ОИХФАН СССР, 1975. – С. 253

*Статья поступила в редакцию 18 июня 2014 г.*

## **THE USE OF GRANULATION TECHNOLOGY OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS FOR THE PREPARATION OF POROUS TITANIUM CARBIDE**

***D.I. Andriyanov, A.P. Amosov, A.R. Samboruk***

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

*The results of studies of porous titanium carbide produced by self-propagating high-temperature synthesis ( SHS ) using granular initial charge are presented. It is shown the influence of the granulation dispersion and titanium in the starting material for pattern formation, chemical composition, porosity, strength characteristics of the resulting porous material. The results of studies are obtained with the scanning electron microscope Jeol JSM-6390A, diffractometer ARL X'TRA and universal testing machine INSTRON 5988. Tensile strength of the sample synthesized from compacted granulated mixture of Ti+0,4C composition using titanium grade TPP-7, was 29 MPa for compaction pressure of 55 MPa, the average size of pores was 200 microns with the total porosity more than 50 %.*

**Keywords:** *titanium, titanium carbide, granulation, tensile strength, porosity, self-propagating high-temperature synthesis.*

---

*Dmitry I. Andriyanov, Postgraduate Student.*

*Alexander P. Amosov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*

*Anatoly R. Samboruk (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*