

10. Хрущов М. М. Трение, износ и микротвердость материалов: Избр. работы. М.: Красанд, 2012.
11. Леваишов Е. А., Штанский Д. В. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 501.
12. Veprek S., Maritz G. et al. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 1–29.
13. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. М.: Физмалит, 2007.
14. Hall E. O. // Proc. Phys. Soc. 1951. Vol. B64 (381B). P. 742–753.
15. Petch N. J. // J. Iron. Steel Inst. 1953. Vol. 174, № 1. P. 25–28.

УДК 621.762

## РАЗРАБОТКА ПОРИСТОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ СВС-КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ Ti–B–C

© 2013 г. **Д. И. Андриянов, А. П. Амосов, А. Р. Самборук, Д. М. Давыдов, В. С. Ищенко**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

**Д. И. Андриянов** – аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: andriyanov14dim@yandex.ru.

**А. П. Амосов** – докт. физ.-мат. наук, проф., заведующий той же кафедрой. Тел.: (848) 242-28-89. E-mail: mvm@samgtu.ru.

**А. Р. Самборук** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: samboruk55@mail.ru.

**Д. М. Давыдов** – аспирант той же кафедры. E-mail: davidovd77@mail.ru.

**В. С. Ищенко** – студент той же кафедры. E-mail: shinsen@yandex.ru.

Представлены результаты исследований пористой композиционной керамики системы Ti–B–C, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Изучено влияние количества титана в шихте и плотности заготовки на структурообразование и прочностные характеристики синтезируемых пористых материалов. Приведены результаты их исследований на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, дифрактометре ARL X'TRA и универсальной испытательной машине INSTRON 5988.

**Ключевые слова:** керамика, пористость, титан, композит, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

The results of investigation of porous composite ceramics produced from the Ti–B–C system by self-propagating high-temperature synthesis are given. The effect of titanium amount in the mix material and strength characteristics of synthesized porous materials have been studied. The results of their investigations with the Jeol JSM-6390A scanning electron microscope, ARL X'TRA diffractometer and of INSTRON 5988 multiple-purpose testing machine are given.

**Key words:** ceramics, porosity, titanium, composite, self-propagating high-temperature synthesis.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы на основе титана имеют широкое применение и являются перспективными как в технических, так и медицинских областях [1–4]. При получении новых пористых материалов необходимо обеспечить не только высокую пористость и возможность регулирования размера пор, но также и достаточную прочность, обуславливающую стойкость различных конструкций. Весьма перспективной в этом отношении является тройная система Ti–B–C.

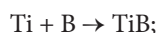
Тройные системы дают возможность использовать большое количество комбинаций исходных реагентов и тем самым достигать необходимых физико-механических свойств синтезируемого материала. Применение энергосберегающей технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать открытую пористость продукта за счет движе-

ния разогретых до высокой температуры примесных газов, выделяющихся из реагентов при горении [2, 5, 6]. При этом используется не внешний, а внутренний источник тепла экзотермических реакций между исходными компонентами, протекающих в форме горения. Метод СВС не требует дорогостоящего оборудования, экономичен с точки зрения потребляемой энергии, что приводит к снижению себестоимости конечного продукта [2, 7].

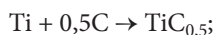
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении опытов использовались порошки следующих марок: титан ПТМ-2, бор аморфный коричневый, углерод технический (сажа) П804Т. Исследовалась тройная система Ti–B–C. Рецепт шихты включала три части:

1) стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и коричневого бора (Ti + B) в расчете на образование моноборида титана:



2) нестехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ-2 и технического углерода П804Т в расчете на образование  $\text{TiC}_{0,5}$ , представляющего собой нижнюю границу области гомогенности системы Ti–C [8]:



3) избыток порошка титана марки ПТМ.

Таким образом, шихта состояла из стехиометрической (Ti + B) и нестехиометрической (Ti + 0,5C) смесей, взятых в соотношении 50 : 50, и добавки варьируемого избытка титана в количестве 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 35 % от общей массы шихты.

Экспериментальные составы шихт для сжигания имели следующий вид: (Ti + B) + (Ti + 0,5C) + xTi, где x – избыток титана.

Исходные компоненты подвергались 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 составляло 4 ч. Экспериментальные составы экзотермических шихт (Ti + B) + (Ti + 0,5C) + xTi с заданным расчетным содержанием смесей 1, 2 и 3 получали вручную в фарфоровой ступке. Сжиганию подвергались отпрессованные заготовки. Их формование осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице при давлении  $P = 55, 80, 90, 100, 110, 120, 130$  и  $140$  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 полученного материала, был выбран предел прочности при сжатии ( $\sigma_{\text{сж}}$ ). Исследования выполнялись на универсальной испытательной машине INSTRON 5988.

Пористость синтезированных образцов рассчитывалась по изображению, полученному на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A, с обработкой данных с помощью программы ImageJ. При этом допускалось, что материал обладает однородной структурой в направлении, параллельном движению фронта горения. А в соответствии с основным принципом стереологии (принцип Кавальери – Акера – Глаголева) для однородных структур пористость, измеренная по плоскому случайному сечению, должна соответствовать объемной [9].

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 фирмы «Termo Scientific».

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

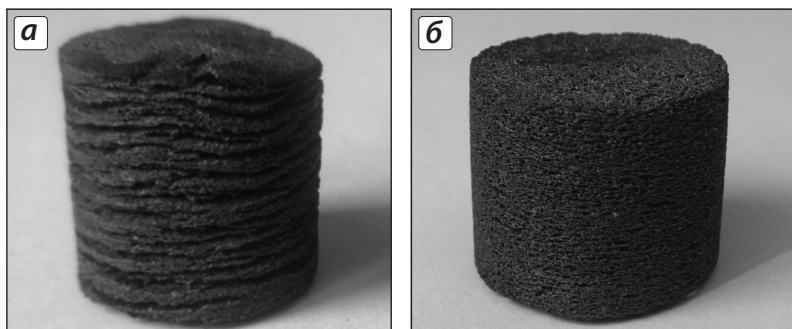
Было исследовано влияние избытка титана (x) в шихте на структурообразование, пористость и предел прочности полученных материалов. Результаты испытаний влияния x на величину  $\sigma_{\text{сж}}$  для образцов, синтезированных из шихты состава (Ti + B) + (Ti + 0,5C) + xTi и отпрессованных при  $P = 55$  МПа, представлены ниже:

|                            |    |    |    |    |    |    |    |          |
|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----------|
| x, %                       | 0  | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35       |
| $\sigma_{\text{сж}}$ , МПа | 10 | 12 | 14 | 17 | 20 | 32 | 43 | Не иниц. |

Видно, что с увеличением избытка титана в шихте предел прочности при сжатии пористых материалов растет, и образец из экзотермической шихты (Ti + B) + (Ti + 0,5C) + 30 %Ti показал наилучший результат:  $\sigma_{\text{сж}} = 43$  МПа. Экспериментальные составы с более высоким содержанием титана ( $x > 30$ ) в обычном режиме либо не иницировались, либо наблюдалось существенное недогорание образцов.

Фотографии образцов после синтеза (рис. 1) наглядно демонстрируют влияние количества титана в шихте на процесс структурообразования синтезированных пористых материалов.

Составы шихт с  $x = 5 \div 20$  % горят в нестационарном автоколебательном режиме с разной степенью интенсивности. Полученные синтезированные образцы имеют ярко выраженную слоистую структуру, образовавшуюся в результате пульсаций волны горения [10–12]. Слои представляют



**Рис. 1.** Фотографии синтезированных образцов из шихт составов  $(Ti + V) + (Ti + 0,5C) + 15\% Ti$  (а) и  $30\% Ti$  (б)

собой плоские лепешки равного с образцом диаметра, а их количество соответствует числу пульсаций в ходе процесса. У образцов из этих шихт после синтеза наблюдается небольшое увеличение высоты – порядка 10 %.

Синтез шихт с избытком титана 25 и 35 % протекает в стационарном режиме. Образцы отличаются более компактной и однородной структурой с сохранением исходных размеров, что положительно сказывается на прочностных характеристиках полученных пористых материалов. На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры скола (поверхностей разрушения) одного из них, спрессованного при  $P = 110$  МПа.

Микроструктура полученной композитной керамики состоит из типичных для высокопористых материалов трехмерных взаимопроникающих элементов – твердой матрицы и порового пространства. Матрица имеет гладкую оплавленную поверхность, а поры – вытянутую форму в направлении, перпендикулярном перемещению фронта горения. В основном они открытые (доля закрытых пор не превышает 1 % от общего объема), имеют высоту 20–100 мкм и длину 100–500 мкм. Пористость для образцов, полученных из шихт состава  $(Ti + V) + (Ti + 0,5C) + 30\% Ti$ , составила ~ 51 %.

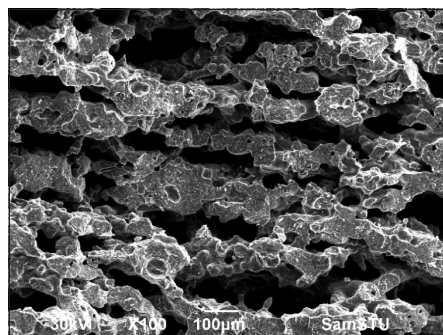
Также было исследовано влияние давления прессования порошковых заготовок на предел прочности синтезированных образцов при сжа-

тии. Для испытаний был выбран состав шихты с наилучшим среди исследуемых образцов показателем  $\sigma_{сж}$  –  $(Ti + V) + (Ti + 0,5C) + 30\% Ti$ . Результаты представлены ниже:

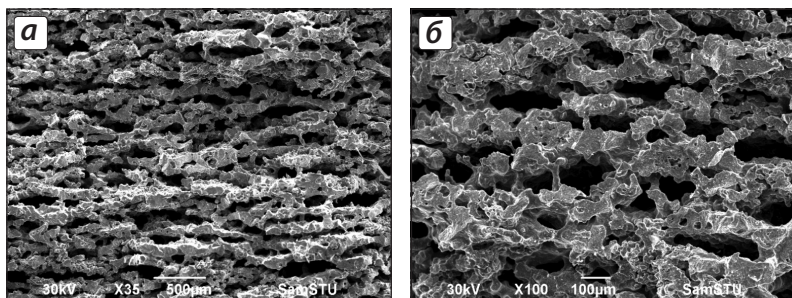
|                          |    |    |    |     |     |     |     |          |
|--------------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----------|
| $P$ , МПа . . . .        | 55 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140      |
| $\sigma_{сж}$ , МПа. . . | 43 | 51 | 55 | 58  | 62  | 65  | 69  | Не иниц. |

Видно, что максимальное значение прочности ( $\sigma_{сж} = 69$  МПа) достигнуто при  $P = 130$  МПа. При давлении прессования свыше 130 МПа наблюдался эффект перепрессовки, когда образцы не иницировались. Однако даже при  $P = 130$  МПа полученный материал сохранил пористую структуру (рис. 3).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что продукты синтеза в основном состоят из



**Рис. 3.** Микроструктура пористого образца из шихты состава  $(Ti + V) + (Ti + 0,5C) + 30\% Ti$ , полученного при  $P = 130$  МПа



**Рис. 2.** Микроструктура пористого образца, синтезированного из шихты состава  $(Ti + V) + (Ti + 0,5C) + 30\% Ti$  при увеличении 35 $\times$  (а) и 100 $\times$  (б)

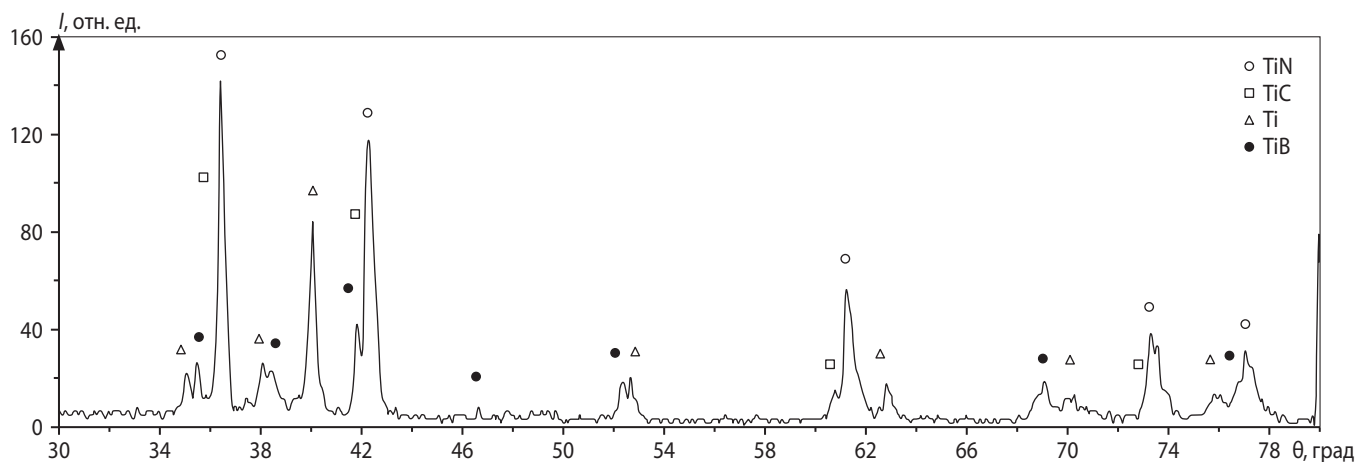


Рис. 4. Типичная рентгенограмма фазового состава продукта синтеза, полученного из шихты состава  $(\text{Ti} + \text{V}) + (\text{Ti} + 0,5\text{C}) + 30\% \text{Ti}$

четырёх фаз: TiN, TiB, TiC и Ti (рис. 4). Кроме этого, по данным элементного анализа, имеются примеси оксида титана, что объясняется условиями проведения синтеза (их пики на рентгенограмме не были выявлены из-за их малого содержания в продуктах реакции).

Таким образом, при реализуемом способе сжигания образцов (синтез проводился в оболочке из песка на воздухе) избыток титана не весь сохраняется в чистом виде, а частично вступает в реакцию с азотом и кислородом, образуя соответственно нитрид и оксид титана, что может быть причиной увеличения хрупкости полученного материала и уменьшения его прочностных характеристик.

С целью снижения содержания примесей, а следовательно, и их влияния на свойства синтезированных пористых материалов планируется проведение горения в инертной среде аргона или в вакууме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получена пористая композиционная керамика на основе тройной системы Ti–V–C с избытком титана, обладающая проницаемой структурой и достаточно высокой прочностью:  $\sigma_{\text{сж}} = 69$  МПа при общей пористости более 50 %. Продукты синтеза имеют структуру, типичную для высокопористых материалов, и состоят из гладкой оплавленной матрицы и порового пространства. Полученная керамика имеет непрерывный каркас с открытыми

порами вытянутой формы высотой 20–100 мкм и длиной 100–500 мкм. Физико-механические свойства материала можно регулировать варьированием количества титана в шихте и плотности порошковой заготовки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пилиневич Л. П., Мазюк В. В., Рак А. Л. и др. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой: Методы получения / Под ред. П. А. Витязя. Минск: Тонпик, 2005.
2. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мерджанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под ред. В. Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
3. Гюнтер В. Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006.
4. Ильющенко А. Ф., Савич В. В. // 50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы. Минск: ГНПО порошковой металлургии, 2010. С. 541–582.
5. Щербakov В. А., Сизов А. Н. // Докл. АН. 1996. Т. 348, № 1. С. 69–73.
6. Камынина О. К., Рогачев А. С., Сычев А. Е., Умаров Л. М. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2003. № 6. С. 69–74.
7. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.
8. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991.
9. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977.
10. Мерджанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
11. Филоненко А. К. // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка: ИСМАН, 1975. С. 258–273.
12. Камынина О. К., Gotman I., Gutmanas E. Y. et al. // Book of Abstr. X Intern. Symp. Self-propagating High-Temperature Synthesis (Tsakhkadzor, 6–11 July, 2009). Armenia, P. 180–181.