

На правах рукописи



УДК 66.067.124+66.074.912

ШУСТОВ ВАДИМ СЕРГЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2016

Работа выполнена в Институте металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН в лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов.

Научный руководитель:

Алымов Михаил Иванович

доктор технических наук, профессор, член-корр. РАН, директор Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г.Черноголовка

Официальные оппоненты:

Иванов Виктор Владимирович

доктор физико-математических наук, член-корр. РАН, Московский физико-технический институт (государственный университет), декан факультета физической и квантовой электроники, руководитель центра испытаний функциональных материалов.

Дзидзигури Элла Леонтьевна

кандидат технических наук, доцент, НИТУ "МИСиС", кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Защита состоится 14 декабря 2016 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 в Институте металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН по адресу: 119334, г.Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью, с указанием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru.

Автореферат разослан _____ 2016 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук



Калашников И.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Свойства карбидов, особенно карбидов переходных металлов периодической системы элементов Д.И.Менделеева, отличающихся высокими температурами плавления и обладающих многими другими ценными физическими и физико-механическими свойствами, такими как высокая твердость, коррозионная стойкость, износостойкость, металлический характер проводимости, определяют их перспективность и возможность широкого применения в различных областях техники.

Десятки отраслей промышленности нуждаются в том или ином типе пористых изделий, объем пор которых может варьироваться в широком диапазоне. Фильтры, например, необходимы в медицине, при очистке воды, улавливании пыли, в измерительной технике и т.п. Развитие атомной энергетики и ракетной техники потребовало создания пористых материалов для тонкой очистки жидкометаллических и газообразных теплоносителей, пороховых газов, масел гидросистем высокого давления, для ионизации металлических паров в ионных ракетных двигателях и т.п. Но, наделяя порошковый материал нужными эксплуатационными свойствами, пористость одновременно уменьшает его прочность, что заставляет изыскивать технологические приемы, улучшающие развитие межчастичных связей при формовании и спекании изделий.

Встречающаяся в литературе информация о свойствах карбидов крайне противоречива, приводится без учета точного состава карбидов, не учитывает существенной зависимости полученных данных от метода получения карбидов.

Преимущества использования карбида титана в качестве основы пористого материала фильтров по сравнению с другим широко используемым материалом – оксидом алюминия, связаны с более высокой температурой плавления карбида титана, при этом прочностные характеристики карбида титана сохраняются до температур порядка 1200°C , в то время как у материалов из оксида алюминия прочность значительно падает при 1000°C . Карбид титана перспективен для использования в реакторах: применение оксида алюминия или оксида бериллия для изоляции в ТВЭЛ-ах приводит к их разрушению, что вызвано их гексагональной решеткой, которая имеет анизотропию при набухании под действием нейтронного облучения. Наличие у карбида титана кубической кристаллической решетки, как и, например, у оксида скандия, позволяет избежать разрушения в результате холодного свэллинга, поскольку структура во всех направлениях набухает в равной мере.

Карбид титана мог бы также использоваться в солевых реакторах, в которых теплоносителем являются фтористые соли, воздействие высоких температур и нейтронного облучения на который приводит к возникновению различного рода

загрязнений. В результате чего возникает необходимость очистки теплоносителя, и фильтры из карбида титана являются перспективными для решения этой задачи.

Так же существует задача по фильтрации газовой фазы от твердых частиц при сжигании угля на электростанциях, поскольку без установки фильтров действие абразива, содержащегося в газовой фазе, быстро приводит к разрушению лопаток генератора. В то же время, известно, что чем выше температура газа, тем больше КПД газовой турбины. И поэтому более высокотемпературный и коррозионностойкий материал будет более перспективным.

Для получения объемных пористых материалов широко применяются методы порошковой металлургии консолидации порошков, при этом материалам и изделиям, полученным такими методами, характерна равномерно распределенная по объему пористость, которая является важной технической характеристикой, определяющей возможность широкого применения таких материалов в различных отраслях техники.

Создание тонкопористой структуры на высокопористом основании позволяет повысить эффективность высокотемпературной очистки агрессивных сред от субмикронных дисперсных загрязнений при незначительном увеличении сопротивления потоку технологической среды по сравнению с однослойным высокопористым материалом. При этом преимуществом таких фильтров, помимо возможности их регенерирования путем термообработки, промывки кислотами либо другими растворителями, служит также возможность регенерирования с помощью обратного тока жидкости или газа.

Цель и задачи работы.

Определение оптимальных режимов консолидации порошков карбида титана различной дисперсности для получения пористых изделий с заданными значениями пористости и исследование физико-механических свойств полученного пористого материала.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Отработать режимы получения пористых изделий необходимой формы и размеров методами прессования и спекания порошков карбида титана.
2. Провести испытания по определению механических свойств, в частности, прочности на изгиб и твердости, получаемого пористого материала.
3. Провести анализ зависимости пористости и прочности получаемого материала от режима консолидации используемого порошка.
4. Провести изучение особенностей разрушения исследуемого пористого материала с использованием растровой электронной микроскопии.
5. Построить диаграммы спекания порошков карбида титана, качественно определяющие преобладающий механизм спекания порошков при данной температуре.

6. Определить функциональные характеристики полученного пористого проницаемого материала.

Научная новизна.

1. Определены режимы консолидации порошков карбида титана различной дисперсности, позволяющие получать изделия в виде дисков, балок, тонких пластин и трубок с открытой пористостью до 50 %.

2. Проведенные исследования механических свойств и пористой структуры получаемого материала позволили определить условия прессования и спекания порошков карбида титана, при которых достигались более высокие значения прочности и открытой пористости при данных режимах компактирования.

3. Выявлено, что предел прочности на изгиб полученного пористого материала имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры спекания в пределах температур 1250-1550°C, при этом находится в интервале от 66 до 95 МПа. Исследование образцов с помощью растровой электронной микроскопии позволило обнаружить наличие дефектов в виде трещин на поверхности образцов, спеченных при более высоких температурах, что могло являться причиной разупрочнения с повышением температуры спекания.

4. Показано, что прочность пористого материала, полученного из высокодисперсных порошков карбида титана, оказывается выше, по сравнению с характеристиками обычных крупнозернистых порошковых пористых материалов.

5. Получен пористый проницаемый материал с градиентной структурой на основе порошков карбида титана разной дисперсности со значением общей пористости 39% и максимальным размером пор 320 нм.

Практическая значимость.

1. Получен и исследован пористый материал на основе порошков карбида титана, приготовленных методами плавления в электродуговой печи расходуемого электрода в графитовом тигле с последующим дроблением и рассевом плавленного слитка и гидридно-кальциевым методом.

2. Показано, что использование высокодисперсного порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, в качестве основы пористого материала позволяет улучшить его механические характеристики (прочность на изгиб) по сравнению с обычными крупнозернистыми материалами.

3. Пористый материал на основе порошков карбида титана по своим физико-механическим и химическим свойствам является перспективным материалом для тонкой очистки жидкометаллических и газообразных теплоносителей, пороховых газов, масел гидросистем.

4. Материал с градиентной пористой проницаемой структурой позволяет достичь повышенной степени очистки технологической среды при незначительном снижении пропускной способности.

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается воспроизводимостью результатов экспериментов, применением современных методов исследования структуры и свойств получаемых материалов, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на:

1. Шустов В.С. Прессование и спекание порошков карбида титана. VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 17-19 ноября 2009 г. / Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др. – М: Интерконтакт Наука, 2009. С. 317-319.

2. Касимцев А.В., Жигунов В.В., Табачкова Н.Ю., Алымов М.И., Шустов В.С. Высокодисперсные монокристаллические порошки карбида титана. IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01-04 марта 2011г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2011. С.85.

3. Шустов В.С. Технология получения пористого материала на основе порошка карбида титана и его механические свойства. IV международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 25-28 октября 2011 г./Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2011, 993 с. С. 443 – 444.

4. Шустов В.С. Консолидированные порошковые материалы на основе карбида титана и их механические свойства. VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 15-18 ноября 2011 г. / Сборник материалов. – М. ИМЕТ РАН, 2011, 689 с.

5. Шустов В.С., Алымов М.И., Евстратов Е.В. Кинетика спекания нанопорошков. Сборник материалов III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, ИМЕТ РАН, 29 мая – 1 июня 2012 года, С.645-646.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, проведении экспериментальных работ, обсуждении и интерпретации результатов и их оформлении в виде научных публикаций.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов и списка литературы из 128 наименований. Работа изложена на 105 страницах, содержит 36 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, дана общая характеристика работы.

Первая глава содержит обзор публикаций отечественных и зарубежных исследователей по методам получения порошков карбида титана, обозначены основные преимущества и недостатки методов. Карбид титана получают методами СВС, плавлением стержней из карбида титана и гидридно-кальциевым методом, однако эти методы не имеют широкого распространения в связи с высокой стоимостью выпускаемого карбида титана и трудностей аппаратного оформления процесса. Описаны механические, химические и технологические свойства карбида титана. Показано влияние содержания связанного углерода и размера частиц порошка карбида титана на относительную плотность материала, получаемого методом прессования и спекания. Основное влияние на прочностные характеристики карбида титана оказывает пористость исследуемых образцов и в меньшей степени - дефектность карбида по углероду, способ изготовления и размер зерен образцов. Использование методов порошковой металлургии для консолидации порошков карбида титана обеспечивает широкие технологические возможности (контроль конечных характеристик образца, таких как плотность, геометрические размеры) для получения пористых материалов, к тому же порошковым пористым материалам и изделиям характерна равномерно распределенная по объему пористость, которая является важной технической характеристикой, определяющей возможность широкого применения таких материалов в различных отраслях техники. Отмечены особенности консолидации порошков методами прессования и спекания. Порошковые фильтры на основе карбида титана могут работать при высоких (до 1000°C) температурах, устойчивы к воздействию кислот, щелочей. Это особенно важно для пористых материалов, поскольку гидравлическое сопротивление, размер пор, состояние поверхности пор и другие характеристики фильтров могут меняться при эксплуатации в результате механического и коррозионного износа.

Вторая глава содержит описание методов исследований, характеристики исходных используемых порошков карбида титана и сведения об оборудовании, применявшемся в работе (рис.1).

При изготовлении пористого материала использовали порошки карбида титана, полученные химическим гидридно-кальциевым методом, методом плавления в электродуговой печи расходуемого электрода в графитовом тигле с последующим дроблением и рассевом плавленого слитка.

Для изготовления пористых изделий необходимой формы, заданных свойств и размеров применялся метод порошковой металлургии - прессование и следующее за ним спекание порошков. При этом для получения высокой сыпучести порошка, уменьшения нагрузки прессования и достижения более высоких значений пористости исходные порошки карбида титана предварительно замешивали со связующим веществом (поливиниловый спирт).

Получение образцов в виде дисков, балок и тонкой пластинки проводилось общепринятым методом одноосного одностороннего прессования в пресс-форме. При этом прессование порошков проводилось при комнатной температуре на гидравлическом прессе П-250. Для получения изделия в виде трубки использовался метод гидростатического прессования на гидростате.

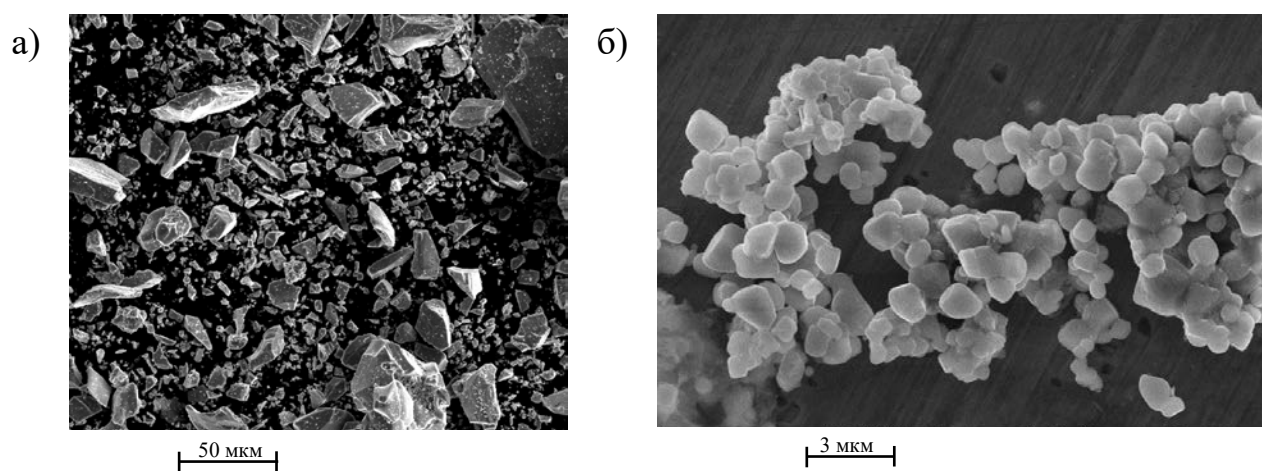


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц порошка карбида титана:

- а) полученного методом плавления в электродуговой печи расходного электрода в графитовом тигле с последующим дроблением и рассевом плавленого слитка,
- б) полученного гидридно-кальциевым методом.

Спекание прессованных образцов проводилось в шахтной электропечи СШВ-1.25/24-И1 в вакууме 10^{-2} Па (или $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при температурах 1250 - 1550°C. Температуру спекания измеряли платинородиевой термопарой ТПР с точностью 10 °С.

Площадь удельной поверхности ($S_{уд.}$) порошков определяли методом тепловой десорбции (БЭТ) на приборе «Tristar». По результатам измерений удельной поверхности порошков расчетным методом определяли средний диаметр частиц.

Фазовый состав порошка определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-7.

Исследование морфологии частиц порошков и микроструктуры получаемого пористого материала проводилось на растровых электронных микроскопах LEO 430i, JSM 6480, JSM 6700 и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

Плотность спеченных образцов определялась расчетным методом после измерения массы и геометрических размеров образцов, а также методом гидростатического взвешивания.

Определение размера пор в образцах проводилось методом «пузырька» (ГОСТ Р 50516-93), заключающемся в определении минимального давления газа, необходимого для продавливания пузырька газа через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой, или через поры плоской гидрофобной мембраны, пропитанной спиртом. Для этого тонкая пористая мембрана вымачивалась в жидкости и зажималась в ячейку. Ячейку заполнялась жидкостью так, чтобы поверхность жидкости полностью покрывала поверхность пористой мембраны. В ячейку под мембрану подавался газ и непрерывно измерялось давление газа. Максимальный размер пор рассчитывался по давлению, при котором первый пузырек газа проходит через мембрану.

Для исследования механической прочности пористого карбида титана были проведены испытания на трехточечный изгиб спеченных образцов в виде балок на установке Инстрон-5848. Были проведены испытания образцов в виде дисков для определения их твердости по методу Роквелла.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов консолидации порошков карбида титана. Известно, что при прессовании порошков газовая фаза, содержащаяся в исходной засыпке, частично вытесняется из прессовки, также происходит сжатие невытесненного воздуха в порах и некоторое перераспределение воздуха в объеме прессовки. Запрессовка воздуха может нести значительную роль в упругом расширении и в появлении перепрессовочных трещин. В качестве методов, способствующих уменьшению запрессовки воздуха, было рекомендовано применение гранулированных пресспорошков с соответственно повышенной газопроницаемостью, а также использование рациональных режимов прессования – замедленных и ступенчатых.

Для получения порошка с высокой сыпучестью и уменьшения нагрузки прессования, при которой получались бы достаточно прочные прессовки, из порошков карбида титана были приготовлены гранулированные порошки, содержащие 1 и 5 масс. % поливинилового спирта (ПВС). Для этого в приготовленный на основе дистиллированной воды раствор ПВС засыпали порошок карбида титана. Полученную смесь сушили, а затем протирали через сито с заданным размером ячейки. К тому же, добавление к порошку связующего элемента позволяет в результате его выжигания получать более высокие значения пористости. Получение образцов заданной формы и размеров обеспечивалось односторонним прессованием гранулированных пресспорошков при давлениях 13 – 27 МПа в цилиндрической либо прямоугольной матрице. Метод гидростатического прессования при давлении 140 МПа позволил получить образец в виде трубки.

Проведенный ряд опытов по спеканию образцов в виде дисков и балок позволил установить зависимость между конечным значением пористости материала, режимом спекания и давлением при прессовании и определить режим, при котором получались образцы с более высокими значениями пористости. Температура спекания для различных образцов выбиралась из промежутка $1250 \div 1550$ °С (рис.2).

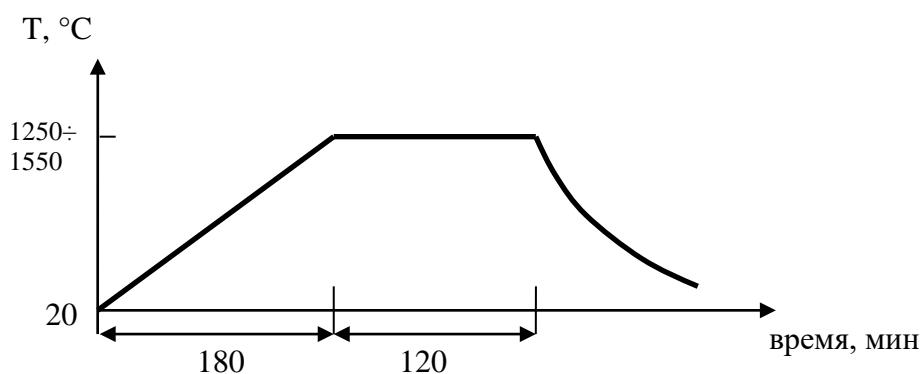


Рис. 2. Режим спекания прессовок из порошка карбида титана.

Для выявления влияния температурных условий на рост зерна были сделаны РЭМ-фотографии некоторых образцов, спеченных при разных температурах (рис. 3-5).

По снимкам видно, что при 1250°C уже произошло частичное спекание порошка карбида титана – заметно оплавление частиц, их взаимное сплавление между собой, присутствует множество пор. При 1450°C произошло более глубокое спекание порошка, заметны микротрещины, причиной появления которых могли послужить температурные напряжения при охлаждении. Было сделано предположение, что при достаточно низкой скорости охлаждения образцов появление трещин можно предотвратить. Уже при 1550°C прошло значительное припекание частиц порошка. Следует также отметить, что размер частиц у спеченного при 1550°C образца гораздо больше, чем у образца, спеченного при 1250°C .

Результаты определения характеристик спеченных образцов (плотность, полная относительная плотность и пористость) из порошков плавленного и гидридно-кальциевого карбида титана приведены в таблицах 1, 2 и 3. После спекания относительная плотность образцов находится в интервале от 46 до 63 %. На рис.6 представлены интегральные кривые распределения пор по размерам (где r – радиус поры): кривая 1 – для образца, полученного при давлении прессования 26,8 МПа и содержащего 1% ПВС; кривая 2 – для образца, полученного при давлении прессования 112 МПа и содержащего 5% ПВС; кривая 3 – для образца, полученного при давлении прессования 112 МПа и содержащего 1% ПВС.

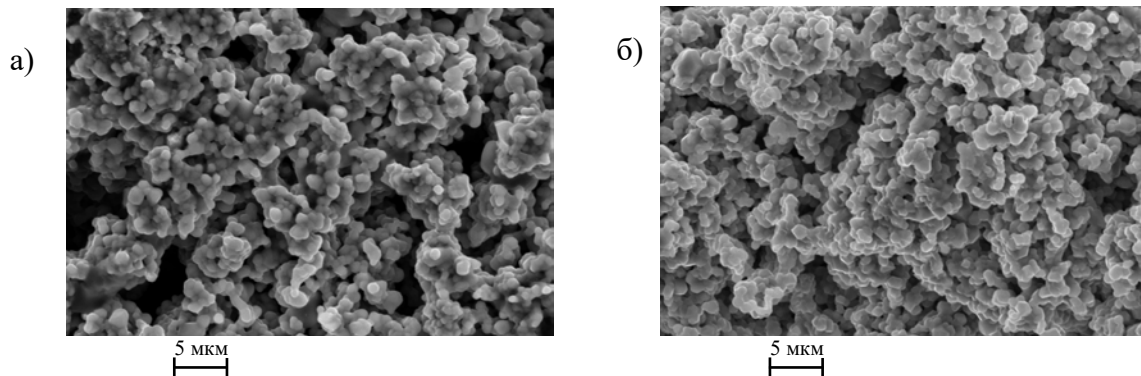


Рис. 3. а) Фото поверхности образца, спеченного при 1250°C; б) Фото поверхности в месте излома образца, спеченного при 1250°C. Относительная плотность образца 59%.

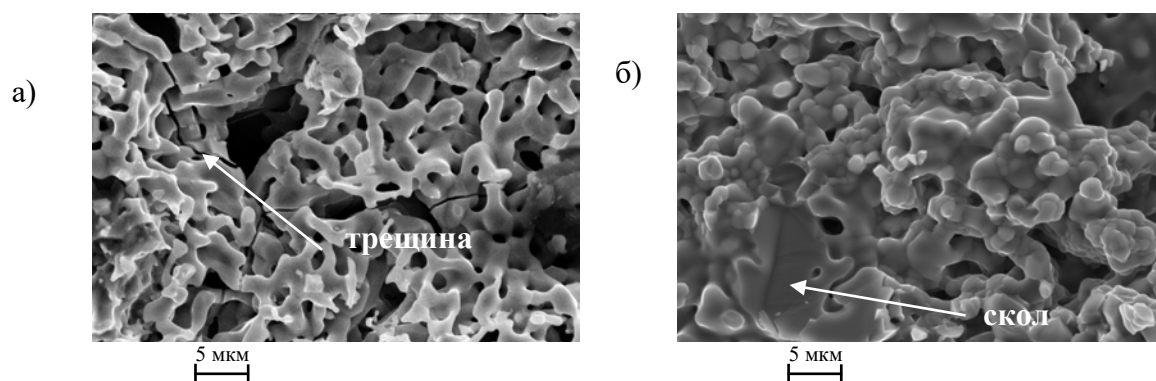


Рис. 4. а) Фото поверхности образца, спеченного при 1450°C; б) Фото поверхности в месте излома образца, спеченного при 1450°C. Относительная плотность образца 70%.

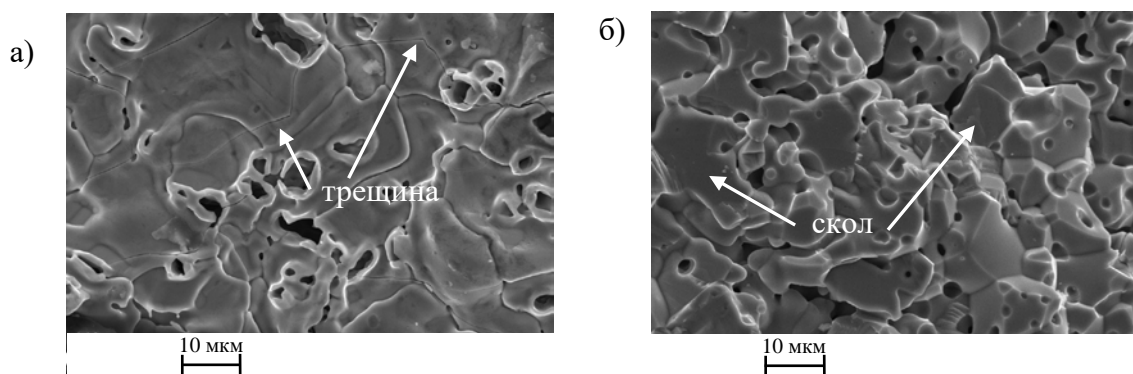


Рис. 5. а) Фото поверхности образца, спеченного при 1550°C; б) Фото поверхности в месте излома образца, спеченного при 1550°C. Относительная плотность образца 77%.

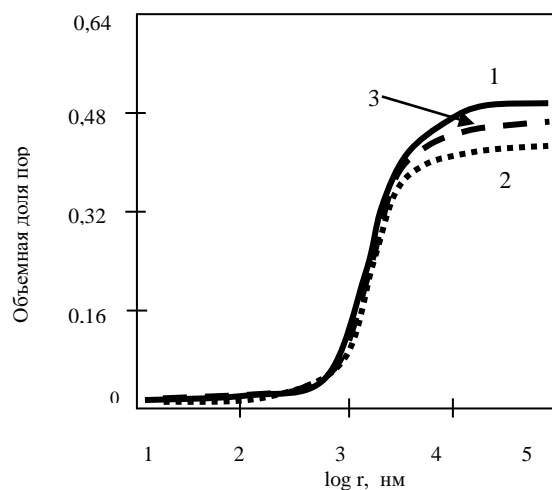


Рис.6 Интегральные кривые распределения пор по размерам (r – радиус поры):
 1 – давление прессования 26,8 МПа, 1% ПВС; 2 – давление прессования 112 МПа, 5% ПВС; 3 – давление прессования 112 МПа, 1% ПВС.

После спекания дисков и балочек из гидридно-кальциевого порошка карбида титана также были определены плотность и пористость образцов. Результаты занесены в таблицы 2 и 3. Построенная зависимость плотности спеченных образцов от температуры спекания для разных значений плотности прессовок (рис.7) носит линейный характер: с увеличением температуры спекания от 1250 до 1550°C относительная плотность увеличивается от 59 до 67% для образцов с плотностью 1,91 г/см³, и от 67 до 77% - для образцов с плотностью 2,06 г/см³.

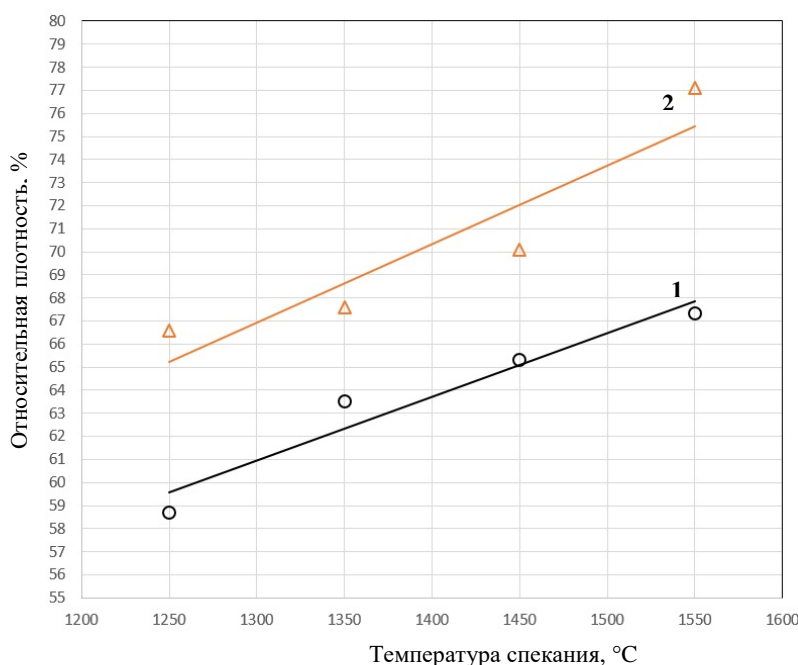


Рис.7. Зависимость плотности спеченного карбида титана от температуры спекания для разных значений плотности прессовок: 1 - плотность прессовок 2,06 г/см³; 2 - плотность прессовок 1,91 г/см³.

Также по полученным данным был построен график зависимости открытой пористости спеченного карбида титана от температуры спекания для разных значений плотности прессовок (рис.8).

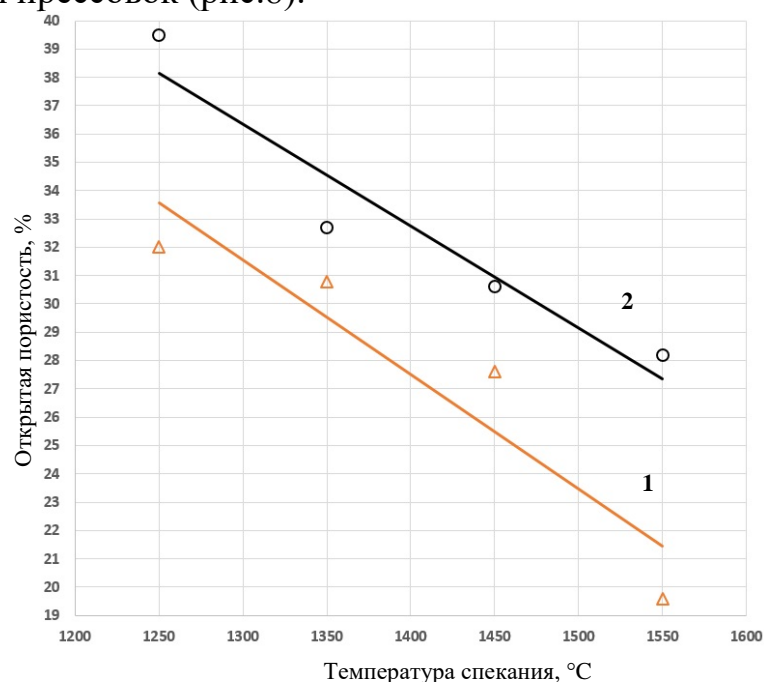


Рис.8. Зависимость открытой пористости спеченного карбида титана от температуры спекания для разных значений плотности прессовок: 1 - плотность прессовок 1,91 г/см³, 2 - плотность прессовок 2,06 г/см³.

Таблица 1.

Характеристики спеченных образцов из порошка плавленого карбида титана.

| Содержание ПВС, масс. % | Давление прессования, МПа | Плотность, г/см ³ | Относительная плотность, % | Общая пористость, % |
|-------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------|
| 1 | 112 | 3,08 | 62,5 | 37,5 |
| 1 | 26,8 | 2,55 | 51,8 | 48,2 |
| 5 | 112 | 2,85 | 58,0 | 42,0 |
| 5 | 26,8 | 2,28 | 46,4 | 53,6 |

В работе также была рассмотрена модель спекания двухкомпонентной системы TiC_{0,97} в отсутствие внешнего давления, по которой были построены диаграммы спекания в координатах «относительный радиус перешейка x/a (где x – радиус перешейка, a - радиус частиц) – гомологическая температура T/T_{пл} (где T_{пл} - температура плавления)» (рис. 8 и 9). По данным диаграммам для данной температуры спекания и размера перешейка можно определять доминирующий механизм спекания и скорость роста перешейка. Построение диаграмм проводилось по скоростным уравнениям, описывающим рост перешейка для каждого механизма спекания.

Таблица 2.

Характеристики образцов в виде балок из порошка гидридно-кальциевого карбида титана.

| Температура спекания, °С | Относительная плотность спеченных образцов, % | Открытая пористость спеченных образцов, % | Прочность спеченных образцов $\sigma_{изг}$, МПа |
|---------------------------|---|---|---|
| 1250, без пропитки в воде | 67,3 | 32,7 | 87,3 |
| 1350, без пропитки в воде | 73,0 | 28,5 | 81,0 |
| 1450, без пропитки в воде | 76,4 | 19,6 | 89,0 |
| 1550, без пропитки в воде | 73,2 | 19,8 | 69,7 |
| 1550, без пропитки в воде | 73,2 | 21,8 | 71,4 |
| 1250, пропитка в воде | 67,3 | 32,7 | 91,4 |
| 1350, пропитка в воде | 74,0 | 28,7 | 95,0 |
| 1450, пропитка в воде | 76,0 | 19,5 | 66,7 |
| 1550, пропитка в воде | 72,8 | 17,3 | 84,7 |
| 1550, пропитка в воде | 73,6 | 19,9 | 73,6 |

Таблица 3.

Характеристики образцов в виде дисков.

| Температура спекания $T_{спек}$, °С | Относительная плотность ρ , % | Открытая пористость $P_{откр}$, % | Твердость по Роквеллу НРА | Погрешность среднего значения твердости Δ НРА |
|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--|
| 1250 | 66,7 | 32,0 | 59 | 4 |
| 1250 | 58,8 | 39,5 | 55 | 5 |
| 1350 | 67,7 | 30,8 | 46 | 7 |
| 1350 | 63,6 | 32,7 | 50 | 10 |
| 1450 | 70,2 | 27,6 | 56 | 10 |
| 1450 | 66,2 | 30,6 | 46 | 8 |
| 1550 | 77,2 | 19,6 | 67 | 5 |
| 1550 | 67,5 | 28,2 | 57 | 12 |

Следует отметить, что построенные диаграммы спекания имеют больше качественный характер, чем количественный. Это объясняется теми приближениями, которые были приняты для того, чтобы упростить построение диаграмм (модель спекания круглых частиц; использование более простых, но менее точных уравнений, которые являются, в лучшем случае, первым приближением;

масштабы диаграмм грубы; температурная зависимость физических величин не учитывается). Но данные, используемые в расчетах, ещё менее надежны: общеизвестно, насколько трудно измерить границы зерен и коэффициенты поверхностной диффузии; такие измерения делаются не лучше, чем с точностью до коэффициента 2. К тому же, обзор литературных источников не дал все необходимые данные для построения диаграмм (не были найдены значения энергии активации и коэффициента поверхностной диффузии T_i в карбиде титана). Поэтому был применен некоторый волюнтаризм: ссылаясь на то, что поверхностная диффузия характеризуется низкой энергией активации (несколько ниже энергии активации зернограничной диффузии) и наибольшим значением коэффициента диффузии, было решено энергию активации поверхностной диффузии принять равной 500 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель для коэффициента поверхностной диффузии равным $1,5 \text{ м}^2/\text{с}$. При этом в качестве сравнения использовались данные для энергий активации и коэффициентов диффузии вольфрама.

На рис. 9 и рис.10 представлены диаграммы спекания порошков карбида титана с размерами частиц 130 нм и 6 мкм, соответственно. Выбор данных размеров частиц «модельного» порошка обоснован целью определить механизмы спекания и скорость роста перешейка между частицами порошков карбида титана, используемых в исследованиях. При этом преследовалась цель сравнить построенные диаграммы спекания микронного и нанопорошка карбида титана. Ожидалось наблюдать размерный эффект, заключающийся в различии доминирующих механизмов спекания порошков карбида титана в зависимости от дисперсности. Однако можно отметить, что в рамках модели, использованной в данном исследовании, изменение размера частиц спекаемого порошка приводит лишь к изменению нижнего предела размера перешейка (вызванного адгезией), в то время как остальные поля диаграммы не меняются.

По диаграммам видно, что на ранней стадии спекания нано- и микропорошков карбида титана доминирующим механизмом является поверхностная диффузия титана к перешейку. Объемная диффузия от источника на границе зерна дает весьма незначительный вклад в спекание и не появляется на диаграмме. С ростом перешейка скорость поверхностной диффузии падает, и возрастает вклад зернограничной диффузии вещества от источников на границах зерен. С дальнейшим увеличением перешейка начинают превалировать перенос вещества по границам зерен от источника на границе раздела между частицами и объемная диффузия от тех же источников, причем, чем выше температура спекания, тем вклад объемной диффузии выше.

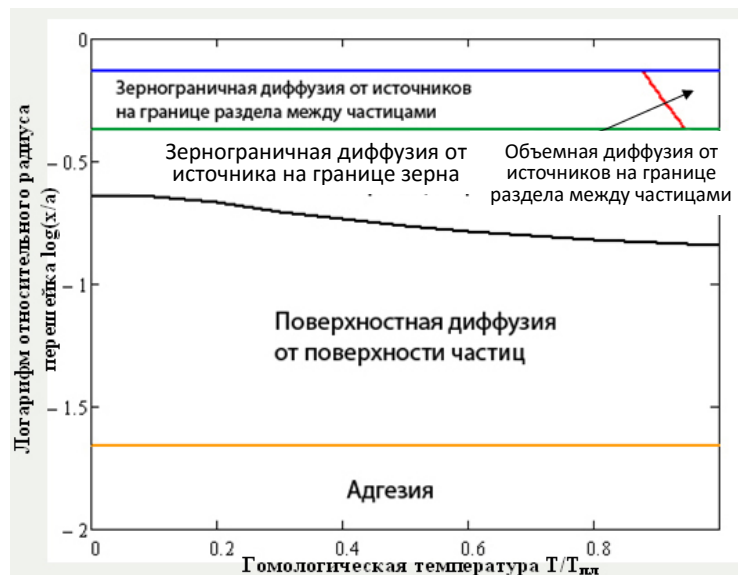


Рис.9. Диаграмма спекания порошка карбида титана с размером частиц 130 нм.

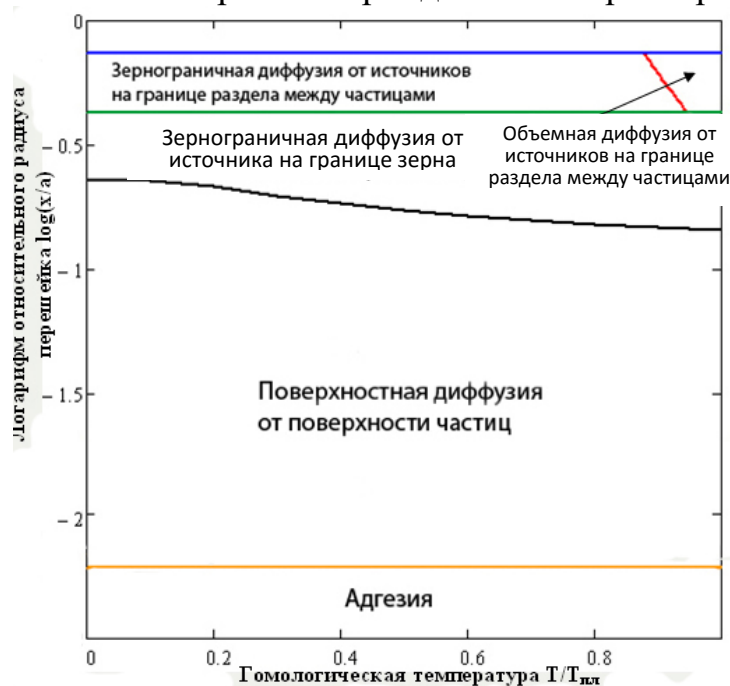


Рис.10. Диаграмма спекания порошка карбида титана с размером частиц 6 мкм.

В четвертой главе представлены результаты исследования механических свойств получаемого пористого материала. Для этого проводились испытания образцов на трехточечный изгиб для определения прочностных свойств полученного материала. Результаты представлены в таблице 2. Часть образцов перед испытаниями были пропитаны водой, для определения влияния смачивания водой на прочность пористого материала (эффект Ребиндера). Прочность образцов находится в интервале от 66 до 95 МПа.

По представленным результатам было замечено, что предел прочности имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры спекания в пределах температур 1250-1550°C. При этом пропитка материала в воде оказала незначительное влияние на предел прочности, и его значения в пределах погрешностей совпадают со

значениями предела прочности сухого материала. На рис. 3 – 5 представлены фотографии микроструктуры некоторых образцов. По снимкам видно, что после спекания при 1450 и 1550 °С на поверхности образцов можно заметить наличие трещин, причиной появления которых могли послужить температурные напряжения при охлаждении. По-видимому, это является причиной снижения прочности образцов с ростом температуры спекания и при достаточно низкой скорости охлаждения образцов появление трещин, вероятно, можно предотвратить. По фотографиям микроструктуры изломов образцов, спеченных при высоких температурах, также видно, что скол происходит по зёрнам, а не по границам. При низких температурах спекания это не наблюдается. Можно сделать вывод, что повышение температуры спекания приводит к уменьшению прочности зерен, что также может объяснить снижение предела прочности материала.

Были проведены испытания образцов в виде дисков для определения их твердости по методу Роквелла (ГОСТ 9013-059). Результаты представлены в таблице 3. Указанные значения твердости являются усредненными по поверхности образцов. Погрешность среднего значения твердости образцов указана для доверительной вероятности 95 %. Высокие значения абсолютной погрешности, вероятно, определяются попаданием индентора твердомера при каждом измерении в поры различных размеров по объему образца (в той области, где происходил непосредственный контакт и воздействие индентора твердомера на материал образцов), а также ограниченностью количества измерений. Последнее обусловлено тем, что полученный пористый материал является довольно хрупким и при некоторых внедрениях алмазного индентора под нагрузкой 60 кг образцы разрушались.

С ростом пористости, как следовало бы ожидать, величина предела прочности спеченных образцов должна была бы снижаться, что объяснялось бы снижением живого сечения образцов из-за более высоких значений пористости. Также, скопления пор являются заметными микроскопическими концентраторами напряжений, которые могут взаимодействовать между собой и с матрицей. Понижение прочности образцов с ростом температуры спекания можно объяснить следующим образом. По-видимому, повышение прочности материала, обусловленное ростом прочности контактных границ между частицами за счет более высокой температуры спекания, оказывает меньший вклад по сравнению с разупрочнением, вызванным появлением микротрещин в образцах, спеченных при более высоких температурах. К тому же, можно предположить, что при более высоких температурах прошла рекристаллизация, и, как видно из РЭМ-фотографий изломов образцов, разрушение проходило по зернам, что вызвано их разупрочнением.

В пятой главе представлены результаты получения материала с градиентной структурой на основе порошков карбида титана различной дисперсности, определения размеров пор, пористости и проницаемости получаемого материала.

Процесс получения такого материала состоит из следующих этапов. На первом проводилось формование на гидравлическом прессе и спекание подложки из плавленного порошка карбида титана фракцией менее 56 мкм. Спекание проводилось в вакууме 10^{-2} Па. Использование уже опробованного в данной работе режима позволило получить подложку с достаточным значением пористости и размера пор, обеспечивающих высокую проницаемость материала подложки. Далее создавался селективный фильтрующий тонкопористый слой. Для этого на уже спеченную подложку наносили методом spin-coating суспензию частиц ультрадисперсного порошка карбида титана (полученного гидридно-кальциевым методом) и порошков никеля и молибдена и далее подвергали образец термообработке в вакууме. Применение добавок никеля и молибдена к основному материалу обусловлено следующим. Известно, что никель хорошо смачивает карбид титана, а исследование добавок различных металлов к никелю показало, что только молибден снижает краевой угол смачивания карбида титана никелем до нуля. Такая смачиваемость карбида титана сплавом Ni - Mo обеспечивает образование мелкозернистой структуры сплавов, возможность снижения температуры спекания, тем самым уменьшив степень зарастания пор.

Добавка Ni и Mo позволила существенно снизить температуру спекания грубо- и мелкодисперсного порошков карбида титана. Это в свою очередь при одинаковом давлении прессования, может позволить снизить количество дефектов, таких как микротрещины, расколы, возникающие при высокотемпературном спекании и влияющие на механические свойства материала, а также сократить диффузионное зарастание пор. При этом высокопористая структура характеризуется малым сопротивлением потоку фильтруемой среды.

Нанесение селективного фильтрующего слоя позволяет создать структуру с высокой эффективностью улавливания высокодисперсных загрязнений. Слои наносились путем покрытия фронтальной поверхности образца тонким равномерным слоем суспензии из нанопорошка карбида титана и порошков никеля и молибдена. В зависимости от необходимой эффективности и сопротивления материала потоку фильтруемого вещества можно наносить различное количество таких слоев.

В качестве основы селективного слоя использовали порошок карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом. Используемые в работе порошки никеля марки ПНК-УТ-1 и молибдена ПМ99,5 были также исследованы на фазовый состав и была проведена электронная микроскопия. Применяемые в работе порошки обладают развитой формой и большой удельной поверхностью. Смешение порошков проводилось вручную в керамической ступке.

Важнейшей характеристикой пористых материалов помимо пористости и величины пор является также их проницаемость, которая зависит от величины открытой пористости и размера пор, т.е. определяется геометрией поровой структуры в целом. Проницаемость керамических материалов, как правило, характеризуют коэффициентом газопроницаемости, который является более стабильной величиной, нежели коэффициент проницаемости жидкостей, меняющийся во времени даже при наличии постоянной разности давления.

Математическое выражение для коэффициента газопроницаемости выводится при допущении, что течение флюида по капиллярам подчиняется закону Пуазейля:

$$V_k = \pi R^4 \tau (P_1 - P_2) / 8 \mu h, \quad (1)$$

где V_k - количество флюида, протекающее через один капилляр; R - радиус капилляра; P_1 и P_2 - давление соответственно на входе и выходе капилляра; h - длина капилляра, или высота образца; μ - вязкость флюида; τ - время.

Способ изготовления материала с градиентной пористой структурой заключается в следующем. Первоначально крупнозернистый порошок плавленного карбида титана перемешивался с добавкой 7,5 масс.% никеля и 2,5 масс.% молибдена. После введения в шихту раствора связующего, её просушивали и формовали одноосным прессованием в цилиндрической матрице при давлении ~75 МПа. Полученная прессовка в дальнейшем подвергалась термообработке при температуре 1250°C в течение 5 минут с нагревом от комнатной до температуры выдержки за три часа и последующем остывании до комнатной температуры за то же время. В результате получали образцы в виде таблеток диаметром 38,0 мм и высотой 5,5 мм. Следует отметить, что спекание образца из того же порошка плавленного карбида титана без металлических добавок при этой же температуре не привело к образованию достаточно прочных связей между частицами и в результате образец рассыпался при малейшем взаимодействии с ним. После были проведены эксперименты по определению проницаемости полученного материала и наибольшего размера пор. Данные представлены в таблице 4.

Далее на фронтальную поверхность полученного высокопористого образца методом spin-coating наносили суспензию из наноразмерного порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, и раствора поливинилового спирта с добавлением 50 масс.% никеля и 25 масс.% молибдена. Использование за основу суспензии ультрадисперсного порошка карбида титана позволяет получить селективный фильтрующий слой с порами субмикронных и нано размеров. Температура спекания была выбрана равной 1000°C. Нагрев до заданной температуры составил 3 часа, выдержка в течение 7 минут и далее охлаждение до комнатной температуры за 3 часа. После спекания образца на селективном слое отсутствовали макротрещины и отслаивания. На растровом электронном микроскопе была исследована микроструктура полученного пористого образца. На рис. 11 можно заметить наличие в объеме образца области с грубопористой (размер

пор ~ 10 мкм) структурой и поверхностный слой с более мелкими порами. На рис.12 представлено РЭМ изображение микроструктуры крупнопористой подложки. В результате спекания произошло «обволакивание» частиц порошка карбида титана сплавом никеля и молибдена, что подтверждает хорошую смачиваемость этими металлами.

Результаты исследования полученного пористого образца представлены так же в таблице 4. Обработка экспериментальных данных позволила определить такие характеристики спеченного образца, как пористость, проницаемость и максимальный размер пор. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Как можно заметить, нанесение селективного слоя и его спекание при температуре 1000°C сократило пропускную способность фильтра почти в полтора раза по сравнению с образцом без такого слоя. Максимальный размер пор также уменьшился приблизительно в полтора раза. Снижение потока воздуха или жидкости говорит о том, что крупные поры подложки после нанесения селективного слоя оказались перекрыты тонкопористой структурой. Нанесение дополнительных слоев позволит повысить и регулировать степень очистки такого материала.



Рис.11 Микрофотография приповерхностной области образца.

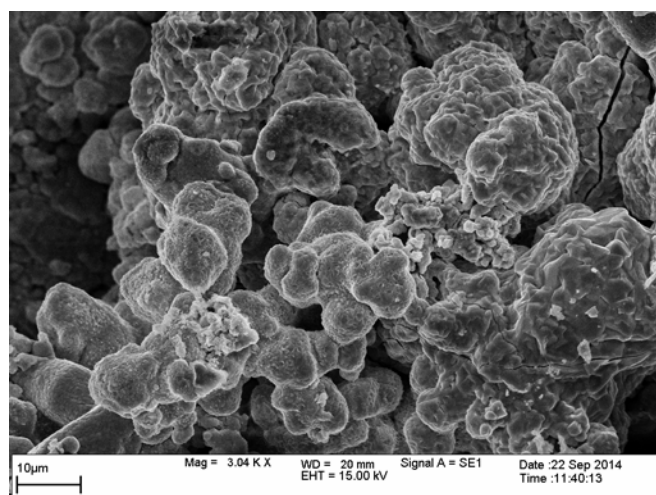


Рис.12 Микрофотография спеченного образца.

Таблица 4.

Результаты исследования пористых образцов на проницаемость.

| Образец | Поток воздуха через образец при перепаде давления 0,5 атм, л/(мин×см ²) | Поток воздуха через образец при перепаде давления 1 атм, л/(мин×см ²) | Поток воды через образец при перепаде давления 0,5 атм, л/(мин×см ²) | Поток воды через образец при перепаде давления 1 атм, л/(мин×см ²) | Давление, при котором появляется первый пузырек воздуха на поверхности образца, атм |
|--------------------------------|---|---|--|--|---|
| до нанесения селективного слоя | 26,2 | 32,0 | 0,09 | 0,18 | 0,3 |
| с селективным слоем | 18,9 | 26,0 | 0,05 | 0,1 | 0,4 |

Таблица 5.

Характеристики полученного материала.

| Образец | Общая пористость, % | Максимальный размер пор, мкм | Проницаемость при перепаде давления 0,5 атм, нПм |
|--------------------------------|---------------------|------------------------------|--|
| до нанесения селективного слоя | 39 | 0,46 | 5,7 |
| с селективным слоем | ~39 | 0,32 | 4,1 |

Выводы

1 Методами прессования гранулированных порошков и спекания их в вакууме получен пористый материал на основе порошка карбида титана с высоким значением открытой пористости (до 50 %), которая составляет более 97 % от общей пористости.

2 Применение грануляции порошков позволило получить порошки с более высокой сыпучестью, снизить давление прессования, а также получить более высокие значения пористости материала при удалении связующего. Грануляция заключалась в смешении исходных порошков карбида титана с раствором связующего элемента (поливинилового спирта) и последующей сушке и протирании смеси через сито.

3 Отработаны режимы компактирования порошков карбида титана с целью получения пористых образцов в виде дисков, балок, трубок и тонких пластин методами одноосного одностороннего прессования при давлениях до 110 МПа и гидростатического прессования при давлении 140 МПа с последующей термической

обработкой порошковых прессовок в вакууме 10^{-5} Па при температурах от 1250 до 1550 °С.

4 Установлена зависимость характеристик пористости получаемого материала из карбида титана от режима компактирования: с увеличением температуры спекания от 1250 до 1550 °С относительная плотность материала из гидридно-кальциевого порошка карбида титана линейно увеличивается от 63,5 до 67 % для образцов с первоначальной плотностью (плотность прессовки) $1,91 \text{ г/см}^3$, и от 67 до 71,5 % для образцов с первоначальной плотностью $2,06 \text{ г/см}^3$.

Получено прочное пористое изделие в виде трубки на основе порошка карбида титана с высоким значением открытой пористости – 33 %.

5 Исследована механическая прочность получаемого материала (прочность при изгибе): в пределах температур спекания 1250 – 1550 °С предел прочности при изгибе имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры спекания, при этом находится в интервале от 66 до 95 МПа. Пропитка водой не оказывает существенного влияния на прочность компактов из порошка карбида титана. Исследована твердость материала по Роквеллу, значения которой варьируются в пределах от HRA 46 до HRA 67.

6 Исследование методом растровой электронной микроскопии структуры получаемого пористого материала показало наличие микротрещин у образцов, спеченных при температурах 1450 и 1550 °С, а исследование микроструктуры изломов образцов, спеченных при этих температурах, свидетельствует о том, что разрушение происходит по телу зерен, а не по границам зерен (как у образцов, спеченных при 1250 °С). Это позволило сделать предположение о причинах снижения прочности материала. Также обнаружено значительное увеличение размера частиц у спеченного при 1550 °С образца по сравнению с образцом, спеченным при 1250 °С, что может свидетельствовать о прошедшей рекристаллизации.

7 Построены диаграммы спекания порошков карбида титана со средним размером частиц 130 нм и 6 мкм, по которым определено, что действующие механизмы массопереноса, участвующие в образовании и росте перешейка между частицами при спекании, не зависят от дисперсности порошка. При этом основными механизмами спекания порошков карбида титана являются поверхностная диффузия и зернограничная диффузия вещества к перешейку между частицами. С увеличением перешейка начинают превалировать перенос вещества по границам зерен от источника на границе раздела между частицами и объемная диффузия от тех же источников, причем, чем выше температура спекания, тем вклад объемной диффузии выше.

8 Синтезированы фильтры с градиентной структурой с тонкостью фильтрации 320 нм и газовой проницаемостью $4,1 \text{ нПм}$ при перепаде давления $0,05 \text{ МПа}$. Расход

воды при перепаде давления 0,05 МПа на фильтре составляет 3 л/(ч×см²). Расход газа при перепаде давления 0,05 МПа на фильтре составляет около 19 л/(мин×см²).

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Алымов М.И., Шустов В.С. Определение достаточности классического описания консолидации нанопорошков// Физика и химия обработки материалов. - 2009.- № 3.-С.69-71.

2. Алымов М.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Шустов В.С. Прочность пористого материала из порошка карбида титана// Физика и химия обработки материалов. -2009.- № 6.- С.55-58.

3. Алымов М.И., Шустов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Получение пористой трубки из порошка карбида титана// Перспективные материалы. -2011.- № 1.- С.94-96.

4. Алымов М.И., Шустов В.С., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе// Российские нанотехнологии.–2011.–№ 1-2. – С.84-89.

5. М.И. Алымов, В.С. Шустов, А.С. Устюхин, Е.В. Евстратов. Соотношение между качеством порошков и производительностью методов их получения// Композиты и наноструктуры. – 2012.- № 3. – С.5-9.

6. Шустов В.С., Залетова И.А., Аверин С.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. Диаграмма спекания порошков карбида титана// Российские нанотехнологии.-2012.-№11-12. – С.95-98.

7. Alymov M.I., Averin S.I., Shustov V.S. Sintering Mechanisms for Crystalline Powders: Comparative Analysis// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.-2013, Vol. 22, No. 4, pp. 234–235.

8. Алымов М.И., Аверин С.И., Шустов В.С., Гордополова Л.В. Роль механизмов пластической деформации при высокотемпературном спекании частиц// Письма о материалах.-2013. Т.3, стр. 315-317.

9. Алымов М.И., Уваров В.И., Шустов В.С. Карбидтитановый фильтр с градиентной структурой для фильтрации жидкостей и газов// Неорганические материалы.-2015, Т.51, №10. – С.1066-1072.