

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А. А.
БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

УДК 66.067.124+66.074.912

На правах рукописи



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”

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Алымов М.И.

Москва 2016

Оглавление

Введение-----	3
Глава 1. Получение объёмных порошковых материалов-----	9
1.1 Перспективность применения ультрадисперсных порошков-----	9
1.2. Применение карбида титана-----	14
1.3. Методы получения порошков карбида титана-----	21
1.4. Сравнение методов получения нанопорошков по их производительности и качеству получаемого материала-----	24
1.5. Особенности консолидации порошков-----	30
1.6. Спекание порошков-----	33
1.7. Выводы и постановка задачи исследований-----	38
Глава 2. Материалы и экспериментальные методы исследования-----	41
2.1 Исходные материалы и методы получения используемых порошков-----	41
2.2. Прессование и спекание порошков карбида титана-----	47
2.3. Методы исследования-----	50
2.3.1. Определение удельной поверхности-----	50
2.3.2. Методы анализа фазового состава-----	51
2.3.3. Электронная микроскопия-----	52
2.3.4. Определение плотности и пористости образцов-----	52
2.3.5. Определение механических свойств-----	56
2.3.6. Определение размера пор-----	57
Глава 3 Исследование процессов консолидации порошков карбида титана-----	58
3.1. Прессование порошков карбида титана-----	58
3.2. Отработка режимов спекания и установление закономерностей спекания порошков карбида титана-----	59
3.3. Диаграммы спекания порошков карбида титана-----	69
Глава 4 Механические свойства-----	79
Глава 5. Получение градиентной пористой структуры на основе порошков карбида титана----	83
Общие выводы-----	92
Список литературы-----	94

Актуальность работы

Разработка технологий получения функциональных высокопористых керамических материалов находится на передовой современного материаловедения и активно развивается в большинстве промышленно развитых стран, поскольку фильтры, изготовленные из этих материалов, имеют широкое применение в самых различных областях техники и высокую значимость в жизни человека.

К фильтрам на основе пористой керамики и металлокерамики принято относить материалы с пористостью более 30 %. Практическая реализация технологии пористой керамики и в России, и в других странах началась в 30-х годах прошлого столетия. В настоящее время выпускаются самые разнообразные пористые изделия с целью снижения теплопроводности, повышения газо- и жидкостной проницаемости и увеличения внутренней поверхности порового пространства для возможности пропитки. Подобные материалы находят применение во многих областях техники: теплоизоляция строительных сооружений и тепловых агрегатов; теплозащита летательных, прежде всего космических, аппаратов; фильтрация жидкостей, горячих газов, расплавленных металлов и сплавов; рафинирование металлов и сплавов методами продувки их расплавов инертными газами через пористую керамику; охлаждение горячих поверхностей путем подачи под давлением газов через такую керамику; каталитические процессы, носители катализаторов в различных, в том числе, высокотемпературных химических процессах; носители электролитов в топливных элементах; мембранные устройства для разделения и очистки газов и жидкостей.

Следует отметить, что производимые в настоящее время органические полимерные фильтры имеют существенные недостатки: низкие прочность, коррозионную стойкость, термостойкость, отсутствие сорбционных свойств и т.д. Большинство этих недостатков отсутствует у фильтров из пористых

керамических материалов, которые используются, например, когда процессы фильтрации, разделения газов, различные электрохимические процессы и т.п. проводятся при высоких температурах и в агрессивных средах [1]. Другие материалы здесь оказываются непригодными. Особым преимуществом таких фильтров является возможность их регенерирования путем термообработки или промывки кислотами либо другими растворителями [2].

К фильтрам предъявляются требования высокой проницаемости и хорошей степени очистки, что на самом деле находится в противоречии. Например, при ситовом механизме фильтрации уменьшение размера пор, т.е. возможность улавливать фильтром более мелкие частицы, уменьшает проницаемость, и наоборот. Поэтому эффективность фильтра не может определяться только проницаемостью или только степенью очистки. Однако, с помощью соответствующих технологических мероприятий даже при высокой степени очистки можно достигнуть довольно хорошей проницаемости, и наоборот [3, 4].

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 °С, в то время как у материалов из оксида алюминия прочность значительно падает при 1000 °С. Карбид титана перспективен в использовании для реакторного материаловедения. Использование оксида алюминия или оксида бериллия для изоляции в ТВЭЛах 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 [5-10].

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 [10-14].

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 перспективный.

Изготовление керамического материала с высоким значением пористости требует применения специальных технологических приемов и процессов. Одним из таких процессов является синтез высокопористых материалов в вакууме [15, 16].

В случае изготовления фильтров из однослойного пористого материала, полученного методом прессования и спекания, с изотропным распределением пористости и величины пор, наблюдается быстрое снижение проницаемости из-за закупорки пор коллоидными и взвешенными частицами, содержащимися в фильтруемых растворах [17]. Создание же 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 [18, 19]. 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.

Целью диссертационной работы является определение режимов консолидации порошков карбида титана с различной дисперсностью для

получения пористых изделий с заданными значениями пористости и исследование механических свойств полученного пористого материала.

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

1. Отработка режимов получения пористых изделий необходимой формы и размеров методами прессования и спекания порошков карбида титана. Выработка режима получения материала с градиентной (слоистой) структурой методами порошковой металлургии.

2. Проведение испытаний по определению механических свойств, в частности, прочности на изгиб и твердости, получаемого пористого материала.

3. Анализ зависимости пористости и прочности получаемого материала от режима консолидации используемого порошка.

4. Изучение особенностей разрушения исследуемого пористого материала с использованием растровой электронной микроскопии.

5. Построение диаграмм спекания порошков карбида титана, качественно определяющих преобладающий механизм спекания порошков при данной температуре.

6. Определение функциональных характеристик 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.

3. Выявлено, что предел прочности на изгиб полученного пористого материала имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры спекания в пределах температур 1250 – 1550 °С. 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. 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 крупнозернистыми материалами.

Практическая значимость.

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

2. Получен пористый проницаемый материал с градиентной структурой на основе порошков карбида титана разной дисперсности с заданными значениями пористости и размера пор.

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.

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, рекомендованных ВАК РФ.

Объем работы

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

Глава 1. Получение объёмных порошковых материалов

1.1 Перспективность применения ультрадисперсных порошков

Уникальные свойства наноматериалов (частиц, волокон, пленок и объемных материалов с размером структурных фрагментов от 1 до 100 нм) обусловлены двумя причинами. Во-первых, число атомов на поверхности частиц или на границах зерен такого материала сравнимо с числом атомов, расположенных в объеме частиц или зерен, поэтому физико-химические свойства нано- и субмикронных материалов в значительной степени определяются свойствами этих атомов. Во-вторых, при малых размерах структурных фрагментов начинают проявляться квантовые эффекты. Такие фундаментальные свойства химических элементов как температура плавления, модуль упругости, электропроводность и другие, которые ранее считались структурно-независимыми, оказываются зависимыми от размера структурных фрагментов (размер частиц, размер зерна) [\[20-24\]](#).

Технологии получения материалов с такой ультратонкой структурой (нанотехнологии) приобретают важное значение в XXI веке. Ультрадисперсные материалы находят применение в таких отраслях промышленности как химия, электроника, медицина, автомобильная промышленность, косметика и др. Это обусловлено экономическим потенциалом нанотехнологий – возможностью создания новых продуктов и материалов, обладающих новыми свойствами, сократить потребление энергии и природных ресурсов, уменьшить вредные экологические последствия [\[25\]](#).

Можно выделить следующие основные категории наноматериалов, перспективные для промышленного применения в ближайшем будущем: углеродные наноматериалы, наноккомпозиты, металлы и сплавы, нанокерамика, нанополимеры, биологические наноматериалы, наностекла.

Наиболее продвинутыми продуктами на рынке нанотехнологий и наноматериалов к настоящему времени можно считать порошковые наноматериалы и нанотехнологии. К настоящему времени разработано более 30

методов получения ультрадисперсных порошков. Разрабатываются методы получения композиционных и объемных наноматериалов, а также различные методы наноструктурирования поверхности металлов и сплавов. Потребность в нанопорошках по отраслям распределяется примерно следующим образом: электроника и оптика (41 %), обрабатывающая промышленность (28 %), энергетика и экология (8 %), медицина и косметическая промышленность (7 %). Основные типы товарных нанопорошков: оксиды (78 – 80 %), металлы (15 – 17 %), смеси и др. (3 – 7 %).

Наноматериалы обладают уникальными свойствами и преимуществами по сравнению с другими материалами, например, крупнозернистыми или аморфными материалами. Например, только наноматериалы могут сочетать высокие прочностные свойства и высокую пластичность [21, 26, 27]. Наноматериалы имеют значительные потенциальные возможности для конструкционного назначения, для применения в электронике, преобразования и хранения энергии, телекоммуникаций, информационных технологий, медицины, катализа и защиты окружающей среды [27-31].

Наноматериалы уже сейчас используются в виде порошков, покрытий и объемных материалов. Одной из областей использования нанопорошков является использование их в качестве исходного сырья для изготовления консолидированных объемных нано- и субмикрористаллических материалов как высокоплотных: твердые сплавы, керметы, стали, материалы для электрических контактов, инструментальная керамика и др., а также пористых консолидированных материалов (компактов): фильтров, полировальных материалов (в виде суспензий, полимерных материалов с наполнителем, например, в виде кругов) и др. [21, 26, 32]

Нанесение наноструктурных покрытий и слоев, а также изменение свойств поверхности материалов открывает широкие возможности для применения новых функциональных свойств материалов. Высокие твердость и износостойкость наноструктурных покрытий применяются для защиты от износа деталей машин и механизмов. Высокие термостойкие, теплоизоляционные и коррозионные

свойства покрытий используются для защиты машин и оборудования, турбин, двигателей и строительных сооружений.

Применение материалов с порами размером около нескольких нанометров, например, цеолитов (природные или синтетические алюмосиликаты) и аэрогелей, обусловлено наличием у них уникальных свойств, таких как большая удельная поверхность (до 1000 м²/г), упорядоченная система мезопор, однородное распределение пор по размерам. Пористые материалы используются в катализе, в качестве фильтров и мембран, селективных адсорбентов, сенсорных материалов (например, пористый оксид алюминия применяют в качестве сенсора влажности) и матриц для получения большого количества композиционных материалов, находят применение вследствие особых теплоизоляционных свойств. Используя пористые материалы с упорядоченной структурой пор, таких как мезопористый оксид кремния и цеолиты, удастся получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением по размерам. В таких материалах удастся совместить свойства свободных наночастиц с твердофазностью матрицы, поскольку твердая матрица позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение таких материалов.

Разработаны также методы получения объемных наноматериалов с повышенными механическими свойствами: консолидация нанопорошков, интенсивная пластическая деформация и кристаллизация из аморфного состояния [33-35]. Однако широкого применения такие материалы еще не получили.

Одно из основных направлений развития наноматериалов – объемные наноматериалы конструкционного назначения [36]. Применимость того или иного материала в конструкции определяется комплексом свойств, включающим соотношение между прочностью (предел текучести и предел прочности) и пластичностью (относительная равномерная деформация, полное относительное удлинение до разрушения), а также вязкость разрушения и другие свойства. Металлические, керамические, полимерные и композиционные материалы

составляют основную часть конструкционных материалов. Металлические материалы обладают наилучшим соотношением между прочностью и пластичностью по сравнению с другими конструкционными материалами. Недостатком конструкционных полимерных и особенно керамических материалов является низкая пластичность, по сравнению с металлическими материалами. Удельные характеристики прочности и пластичности композиционных материалов занимают промежуточное положение между керамическими и полимерными материалами [37].

В основном прирост прочностных свойств конструкционных материалов за последние десятилетия был обусловлен разработкой сплавов с новым химическим и фазовым составом [32]. Однако в последние годы наметились новые направления повышения свойств конструкционных материалов за счет формирования микро- и нанокристаллической структуры. Значительный интерес к объемным нано- и субмикронным материалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов.

Механические свойства нано- и субмикрокристаллических материалов существенно зависят от размера зерен. При больших размерах зерен рост прочности и твердости с уменьшением размера зерен обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций, а при наноразмерных зернах рост прочности обусловлен низкой плотностью существующих дислокаций и трудностью образования новых дислокаций [38]. Микротвердость нанокристаллических материалов в 2 – 7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов, причем это не зависит от метода получения материала [39, 40]. В ряде работ наблюдали падение твердости с уменьшением размера зерна ниже некоторого критического размера, что связывают с увеличением доли тройных стыков границ зерен [39, 41].

Механические свойства субмикрокристаллических и нанокристаллических материалов значительно превышают механические свойства крупнозернистых аналогов.

Ультрадисперсные порошки успешно применяются в получении наноструктурных твердых сплавов. Технология их получения включает в себя синтез нанопорошков заданного фракционного и фазового состава, их последующее прессование и спекание. К настоящему времени разработаны различные способы получения нанопорошков тугоплавких металлов, карбидов и нитридов вольфрама, титана, ванадия, тантала и др. Например, порошки карбида вольфрама получают карбидизацией порошков металлического вольфрама или оксида вольфрама. Консолидация порошка может осуществляться различными методами, одним из которых является метод спекания под давлением. В [таблице 1](#) приведены свойства сплава WC-6%Co при различном среднем размере зерна карбида вольфрама. Как можно заметить, при уменьшении среднего размера зерна карбида вольфрама прочность, твердость и износостойкость твердого сплава возрастают [39].

Таблица 1 – Свойства сплава WC-6%Co [42]

Свойства	Средний размер зерна WC, мкм		
	0.5 – 0.6	0.8 – 0.9	1.4 – 1.8
Предел прочности при сжатии, МПа	7200	6000	5500
Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа	3800	3000	2000
Твердость, HV30	2040	1800	1580
Абразивная износостойкость	2.78	2.08	1.26

Одним из возможных путей получения оптимальных эксплуатационных свойств порошковых изделий и повышения их качества может являться совершенствование важнейших операций технологического процесса – прессования и спекания и разработка на их основе ресурсосберегающих технологий изготовления различного рода изделий методами порошковой металлургии.

Таким образом, уникальные свойства металлических и керамических нано- и субмикронных порошков позволяют разрабатывать новые технологии и

усовершенствовать существующие технологии за счет использования материалов, полученных из этих порошков.

1.2. Применение карбида титана

Более 95 % изготавливаемого в мире карбида титана идет на производство *твердых сплавов*. Спеченные твердые сплавы имеют в современной технике очень большое значение. Кроме наиболее распространенного применения этих материалов в качестве режущих, износостойких, буровых, штамповых сейчас получает все более широкое использование твердых сплавов для службы при высоких температурах и в агрессивных средах.

Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы особого класса, обладающие высокой твердостью, износостойкостью и прочностью, которые сохраняются при сравнительно высоких температурах (600 – 800 °С). Кратко можно определить их как композиция, состоящая из тугоплавкого соединения, как правило, карбида, и сравнительно "легкоплавкого" связующего металла.

Современные твердые сплавы получают из карбидов тугоплавких металлов (> 50 % по объему) и металлов железной группы спеканием в присутствии жидкой фазы. Основой спеченных твердых сплавов являются тугоплавкие и твердые металлоподобные вещества. Эти соединения (карбиды, бориды, нитриды, силициды), в большинстве своем имеют особую кристаллическую структуру, характерную для фаз внедрения.

Фазы внедрения, хотя они содержат до 50 – 60 % неметаллических атомов, обладают ярко выраженными металлическими свойствами: блестят, проводят электрический ток, их электрическое сопротивление падает с повышением температуры. Карбиды металлов IV – VI групп Периодической системы элементов, относящиеся к фазам внедрения, имеют высокие температуры плавления, весьма тверды, их модули Юнга велики, а коэффициенты

термического расширения малы. Они характеризуются повышенной хрупкостью и низкими значениями прочности и пластичности.

Эти свойства фаз внедрения, связанные с их специфическим строением, были использованы при разработке износостойкого инструментального материала. Однако высокая хрупкость не позволила применять их в виде отдельных соединений. Требовалось уменьшить хрупкость и повысить прочность, что удалось сделать введением металлов группы железа (кобальта). Добавка к этим соединениям металла группы железа позволяет практически сохранить многие их свойства и существенно снизить хрупкость. В химическом отношении твердые сплавы весьма устойчивы к воздействию кислот и щелочей, некоторые марки практически не окисляются на воздухе до 600 – 800 °С. Эти свойства и определяют широкие области применения твердых сплавов.

Твердые сплавы по своим эксплуатационным свойствам в десятки раз превосходят быстрорежущую сталь, притом затраты при эксплуатации твердосплавных резцов в 4 – 6 раз ниже, чем при работе с резцами из быстрорежущей стали. Применение твердосплавного инструмента для обработки металлов давлением обеспечивает увеличение стойкости по сравнению со стойкостью стального инструмента в 20 – 50 раз, а также большой экономический эффект, который в значительной степени зависит и от культуры использования твердосплавных изделий у потребителя.

Наиболее распространенными твердыми сплавами являются сплавы группы WC-Co [43]. Как наиболее твердые и недостаточно прочные, они применяются главным образом для обработки резанием чугуна, неметаллических материалов, некоторых видов сталей и жаропрочных сплавов, для оснащения волоочильного инструмента, некоторых горных инструментов для бурения мягких пород, зубков врубных машин, коронок вращательного бурения. Сплавы группы WC-(Ti, Ta, Nb)C-Co показывают исключительно хорошее сопротивление окислению, так же как высокотемпературные твердость и прочность, а также высокое сопротивление взаимной диффузии при контакте с железосодержащими материалами. Главной областью применения сплавов этой группы является точение стали при высокой

температуре, до 1000 °С, которую выдерживает режущая кромка. Они также находят небольшое применение при перфораторном бурении крепких пород, частично для оснащения инструмента по обработке металлов высадкой и штамповкой.

Вопрос экономии вольфрама в связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением областей применения вольфрама, имеет весьма актуальное значение. Он занимает 59 место по распространению в земной коре. Запасов титана в 3000 раз больше (9-е место). Цена на вольфрам ежегодно повышается и поэтому над вопросами экономии вольфрама работает много организаций у нас и за рубежом. Особо важное место в исследованиях, направленных на создание новых материалов, не содержащих вольфрам, но близких по свойству к вольфрам-содержащим сплавам, и технологии их производства имеют работы по безвольфрамовым твердым сплавам (БВТС). Использование безвольфрамовых сплавов (например, TiC-Ni-Mo) позволит в большей степени удовлетворить все возрастающие потребности разных отраслей техники в качественных инструментальных материалах. И карбид титана, имеющий высокую твердость и низкую плотность, представляет особый интерес в качестве заменителя карбида вольфрама [44, 45].

Карбид титана по сравнению с карбидом вольфрама имеет большую твердость, но меньшую прочность (таблица 2). Он также обладает меньшей растворимостью в металлах группы железа и поэтому обладает невысокой диффузией в них. Это проявляется в низкой тенденции к свариванию со стружкой при обработке деталей из стали. В связи с этим твердые сплавы, содержащие титан, применяют при высоких скоростях резания стали. Вязкость в сравнении с соответствующими сплавами WC-Co у них понижена [43]. БВТС обладают высокой твердостью и износостойкостью при резании сталей, но вследствие повышенной хрупкости применяются главным образом при чистовых и получистовых операциях (безударных).

Большая часть изделий из безвольфрамовых твердых сплавов производится по традиционной для порошковой металлургии схеме, включающей

приготовление смеси из порошков исходных компонентов, прессование смеси с пластификатором, спекание и дополнительную обработку. Имеются сведения о производстве изделий из БВТС методами горячего прессования, пропитки и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Таблица 2 – Свойства карбидов

Параметр	WC	TiC
Плотность, г/см ³	15,7	4,92
Микротвердость HV 0,05	2000 (основание) 1300 (призма)	3000
Модуль упругости, кН/мм ²	296	451
Прочность при изгибе, Н/мм ²	550	240-390
Температура плавления, °С	2775	3070

В ряде случаев изделия из БВТС получают пропиткой пористого каркаса из карбида титана расплавом связующего компонента. Спекание спрессованного каркаса из TiC чаще всего проводят при остаточном давлении $\sim 10^{-1}$ МПа при температуре 1400 °С в течение 0,5 ч. Для повышения прочности каркаса рекомендуется использовать не чистый карбид титана, а его смесь с 6 % Ni. При спекании происходит образование легкоплавкой эвтектики, и предел прочности при сжатии увеличивается более чем в два раза.

При получении заготовок из БВТС по стандартной схеме наиболее ответственной стадией является спекание, так как на ней происходит формирование структуры сплавов. Как и для сплавов WC-Co и WC-TiC-Co, спекание сплавов TiC-Ni-Mo происходит с образованием жидкой фазы, поэтому серьезное внимание уделяется вопросу смачивания твердой составляющей связующим компонентом. В частности, выбор никеля в качестве основного компонента связующей фазы во многом был предопределен лучшей

смачиваемостью карбида титана никелем по сравнению с другими элементами группы железа.

Введение молибдена в сплавы системы TiC-Ni способствует уменьшению величины краевого угла смачивания до 0° и позволяет получить более мелкозернистую структуру сплава. Молибден в процессе спекания диффундирует из связки к границам карбидного зерна и замещает часть атомов титана с образованием твердого раствора TiC-Mo₂C. Таким образом формируется так называемая «кольцевая структура»: карбидная фаза представляет собой сердцевину из карбида титана и внешнюю зону, состоящую из твердого раствора TiC-Mo₂C с небольшим количеством никеля (содержание никеля не превышает в карбидной фазе 0,5 %).

Карбид титана используется также и в *карбидосталях* - сплавах на основе карбида титана со связкой из железа, количество которой около 50 объемных долей. По свойствам (износостойкости и твердости) карбидостали являются промежуточными между быстрорежущими сталями и спеченными твердыми сплавами. Карбидостали в некоторых случаях даже превосходят твердые сплавы по износо- и термостойкости, пластичности. Этот класс материалов имеет очень низкий коэффициент трения по сравнению со многими износостойкими материалами, используемыми в промышленности.

Использование карбида титана в качестве *тонких пленок и износостойких покрытий* на инструментальных, конструкционных и других изделиях позволяет увеличить в несколько раз срок службы изделий, сэкономить дорогостоящие и дефицитные материалы. Карбид титана является одним из самых эффективных материалов, используемых в качестве износостойкого покрытия, и это связано, прежде всего, с тем, что TiC в наибольшей мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к покрытиям: высокие твердость и износостойкость, хорошая химическая стабильность, небольшой коэффициент трения и хорошее сцепление с поверхностью материала – основы, способность не разрушаться под воздействием механических и тепловых нагрузок [10, 38, 44-46].

Практическое значение карбида титана обуславливается и его химическими свойствами. Карбид титана устойчив к действию соляной, серной и фосфорной кислот и щелочей, но растворяется в царской водке и смеси азотной и плавиковой кислот [47]. Активное окисление карбида титана начинается при температуре ~ 1100 °С [46]. Всё это особенно важно для *пористых материалов*, применяемых в качестве *фильтров*, поскольку гидравлическое сопротивление, размер пор, состояние поверхности пор и другие характеристики фильтров могут меняться при эксплуатации в результате механического и коррозионного износа [4].

Фильтры, изготовленные из TiC, могут использоваться для очистки контура и теплоносителя от примесей: наличие значительного количества примесей оксидов теплоносителя в виде отложений на поверхностях конструкционных материалов, на свободных поверхностях тяжёлого теплоносителя (Pb, Pb-Bi) и частиц примесей в объёме теплоносителя приводят к негативным последствиям. В качестве примера таких последствий можно привести: ухудшение теплообмена, увеличение гидравлического сопротивления, интенсификация коррозионно-эрозионных процессов, ухудшение ремонтпригодности оборудования и контура и др. Длительная эксплуатация контура без указанной очистки может привести к таким имевшим место авариям как разрушение активной зоны энергетического реактора, появление непроходимости в трубопроводах и др.

Пористые материалы применяются в машиностроении, авиационной, химической, нефтяной, пищевой, металлургической и других отраслях промышленности как фильтрующие материалы, конструкционные материалы при создании камер сгорания и лопаток турбин с пористым охлаждением, как ионизаторы в ионных двигателях и т.п. [48-50].

Порошковым пористым материалам и изделиям характерна равномерно распределённая по объёму пористость, которая является важной технической характеристикой, определяющей возможность широкого применения таких материалов в различных отраслях техники. Объём пор может варьироваться в широком диапазоне: 10 – 13 % (фрикционные материалы), 15 – 35 % (антифрикционные материалы), 25 – 50 % (фильтры) и от более 50 % до 95 – 98 %

(соответственно высокопористые и так называемые пеноматериалы). Десятки отраслей промышленности нуждаются в том или ином типе таких пористых изделий. 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 [1, 21, 51, 52].

Предъявляемые к фильтрам требования высокой проницаемости и хорошей степени очистки находятся в очевидном противоречии. Чем больше размеры пор, т.е. чем крупнее улавливаемые фильтром частицы, тем выше проницаемость, и наоборот. Поэтому эффективность фильтра не может определяться только проницаемостью или только степенью очистки. С помощью соответствующих технологических мероприятий даже при высокой степени очистки можно достигнуть довольно хорошей проницаемости, и наоборот.

Порошковые фильтры на основе карбида титана могут работать при высоких (до 1000 °С) 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. Пористые материалы на основе карбида титана могут использоваться как фильтрующие элементы в фильтрах тонкой очистки агрессивных жидкостей и газов, фильтры тонкой очистки расплавов металлов и полимеров. Монокристаллические нанопорошки карбида титана имеют высокий уровень коррозионной стойкости в химических средах [42, 53, 54].

К преимуществам порошковых фильтров можно отнести простоту и экономичность изготовления, простоту их регенерации после загрязнения, простоту и удобство монтажа [55, 56].

Также карбид титана применяется для изготовления *тугоплавких тиглей*, в которых можно плавить почти любые металлы, им выкладывают внутренние стенки высокотемпературных печей.

Всё шире карбид титана применяется в *абразивных материалах*.

1.3. Методы получения порошков карбида титана

Карбид титана является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности по углероду, максимальное содержание углерода в которой отвечает соединению TiC (20 масс.% углерода). Получение карбида титана стехиометрического состава связано со значительными трудностями, и используемый в технике продукт, как правило, содержит меньше, чем 20 % связанного углерода (18 – 19,5 %).

Широкая область гомогенности, высокое сродство карбида титана к кислороду и азоту, сравнительно дорогостоящее сырьё и значительные трудности производства высококачественного, в том числе и монокристаллического карбида титана, обусловили наличие большого числа методов его получения.

В качестве титансодержащих реагентов могут использоваться титан, диоксид титана, галогены титана, бедные титановые руды, а также отходы титановых сплавов; источником углерода служат различные углеродсодержащие материалы.

Более 80 % карбида титана в производственных условиях получают из диоксида титана (в основном в связи со сравнительно низкой стоимостью и доступностью до последнего времени TiO₂).

Высококачественный карбид титана получают методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), вакуумной карбидизацией диоксида титана, плавлением стержней из карбида титана, растворным методом из расплава железа. Карбид титана с уникальными

свойствами изготавливают плазмохимическим синтезом. Но широкого распространения эти методы не получили, прежде всего из-за высокой стоимости выпускаемого карбида титана и трудностей аппаратного оформления процесса.

Реакция образования карбида титана по методу СВС из брикетированной смеси титана и сажи вследствие высокой изотермичности процесса относится к категории реакций горения, которые протекают в узкой зоне, перемещающейся по брикету за счет теплопередачи после локального инициирования реакции в нагретой смеси реагентов. На качество карбида титана (содержание в нем связанного и свободного углерода, кислорода), полученного методом СВС, влияют характеристики исходных порошков титана и сажи, величина загрузки исходных реагентов, среда карбидизации. Исходный порошок титана должен содержать минимальное количество примесей, особенно кислорода. Кислород, присутствующий в порошке титана, не только частично входит в состав карбида титана, но и является причиной разброса горячей массы и нарушения контакта между частицами титана и сажи. Вследствие этого изменяется скорость горения и качество карбида титана снижается [57].

Вакуумная карбидизация смеси диоксида титана с сажей проводится в угольно-трубчатых печах сопротивления в графитовых лодочках или тиглях. При вакуумной карбидизации реакция образования TiC начинается при $800\text{ }^{\circ}C$ и быстро протекает при $1200 - 1400\text{ }^{\circ}C$. Окончательная выдержка продолжительностью 0,5 часа проводится при $1900 - 1950\text{ }^{\circ}C$. Карбид титана после измельчения и просева содержит $19,5 - 20,3\%$ общего и $0,1 - 0,8\%$ свободного углерода. Однако производство карбида титана в вакууме из TiO_2 малопродуктивно вследствие сильного газовыделения в процессе восстановления диоксида титана.

Карбид титана практически стехиометрического состава получают в электродуговой печи с расходуемым электродом и графитовым тиглем. При плавке карбид титана частично разлагается с выделением свободного углерода, который в процессе дальнейшего высокотемпературного отжига растворяется в TiC . Метод получения монокристаллов карбида титана плавлением не нашел

широкого применения из-за высоких энергетических затрат и сложности аппаратного оформления.

В последнее время проведены широкие исследования, направленные на создание высокоэкономичных методов получения карбида титана. Значительные перспективы открываются перед методами, в которых в качестве сырья используются отходы машиностроительного производства и бедные титановые руды вместо дорогих и дефицитных порошков титана и диоксида титана. Большой практический интерес представляет и метод получения «безразмольного» карбида титана из диоксида титана [46].

Широкое применение в металлургии нашли металлотермические процессы, особенно в связи с развитием производства тугоплавких металлов и сплавов, тугоплавких соединений, интерметаллидов, композиционных материалов. Основа металлотермии – реакции восстановления оксидов (хлоридов, фторидов и др.) металлов другими металлами. Долгое время главным критерием успешности осуществления металлотермии являлась разность теплот ΔH° образования исходных и конечных оксидов. Механизмам и кинетике реакции отводилась второстепенная роль. Благодаря работам Мержанова А.Г. и учеников его школы подробно разработана теория процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, аспекты которой оказались полезными и для трактовки процессов металлотермии [58].

Восстановление оксидов гидридом кальция является частью металлотермии, в частности, кальциетермии. Гидрид кальция обладает некоторыми технологическими преимуществами перед кальцием. Гидридно-кальциевым методом в промышленном масштабе уже получают не только порошки металлов и сплавов, но и порошки карбидов, силицидов, интерметаллидов и порошки композиционных материалов, каждая частица которых представляет собой слоистый, либо дисперсноупрочненный композиционный материал.

Образование карбидов переходных металлов IV, V групп MeC на основе гидридно-кальциевого метода происходит при температурной обработке смеси $MeO + CaH_2 + CaC_2$. Анализ процессов, идущих в смеси и приводящих к

образованию карбидов MeC, представляет собой довольно трудную задачу из-за сложности самой системы, состоящей из трёх веществ и пяти элементов. Проведенные авторами исследования [59, 60] позволили показать протекание основных процессов взаимодействия компонентов в смеси $TiO_2+CaH_2+CaC_2$ при нагреве. Образование карбида титана по реакции $[Ti] + [C] = TiC$ и его кристаллизация в виде дисперсных монокристаллических частиц из расплава на основе кальция начинается с температуры $\sim 830^\circ C$, когда происходит плавление кальция, возникшего при диссоциации гидроксида кальция. Анализ данных показал, что с ростом температуры до $1100^\circ C$, наряду с увеличением количества TiC , происходит рост содержания $\alpha-Ti$ и соединения $TiCaO_3$ при плавном снижении количества графита и TiO_2 . Это связано с недостаточным для полного восстановления TiO_2 количеством расплава на основе кальция и малой в этом температурном диапазоне растворимостью графита и титана в кальции, не обеспечивающей достаточного уровня развития процесса образования TiC . Начиная с $1100^\circ C$, скорость восстановления TiO_2 резко увеличивается, а вместе с увеличением растворимости углерода и титана в расплаве кальция резко возрастает количество TiC и уменьшается содержание графита и $\alpha-Ti$ [61].

1.4. Сравнение методов получения нанопорошков по их производительности и качеству получаемого материала

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза нанопорошков (НП). Совокупное мировое производство нанопорошков превосходит более 100 тысяч тонн в год [34, 62, 63].

Производство большинства видов нанопорошков началось не более десяти лет тому назад. До этого в промышленных количествах производились только кремнезем, глинозем и оксид железа. Научно-исследовательские институты и университеты выпускали в небольших объемах многие из ныне имеющихся нанопорошков для применения в исследованиях. Несмотря на широкий ассортимент нанопорошков, доступный в настоящее время, всего лишь некоторые

из них производятся в промышленных масштабах и подлежат конкурентному ценообразованию. Цены на порошки значительно разнятся от производителя к производителю. Большинство производителей снабжают ограниченное число отраслей. Поэтому на стоимость производства влияют требуемые свойства материалов, что приводит к значительному разбросу цен на один и тот же тип материала. У большинства производителей порошков нет преискурантов цен, поскольку цена на порошок, прежде всего, зависит от его количества и только во-вторых – от качества [64].

Существуют различные классификации методов синтеза НП. В одной из первых монографий на эту тему [65] методы получения металлических НП делят на две группы: физические и химические. К физическим методам относят, например, механическое измельчение, распыление, конденсацию из паровой фазы в вакууме или при пониженном давлении инертного газа. К химическим методам относят, например, метод электрического диспергирования с образованием коллоидов при электрическом разряде в жидкости, метод восстановления, метод осаждения.

По типу химических реакций, происходящих в ходе изменения фазового состава компонентов, процессы получения НП (как синтеза твердых наночастиц) можно классифицировать следующим образом [66]:

- а) процессы образования твердых наночастиц с участием паровой фазы:
 - синтез в паровой фазе,
 - процессы в паровой – жидкой – твердой фазе (конденсация паров с образованием жидкой фазы и последующем ее затвердевании),
 - взаимодействие паровой и твердой фазы;
- б) взаимодействие в твердой фазе;
- в) процессы образования твердых наночастиц с участием жидких фаз: осаждение, золь-гель метод.

Методы получения НП можно также разделить по временному принципу: непрерывные и циклические. К циклическим методам можно отнести, например, метод восстановления (в лодочках), метод гидротермального синтеза. К

непрерывным методам можно отнести метод электрического взрыва проводников, метод испарения – конденсации. Для массового производства НП более приемлемы непрерывные методы.

На производительность метода влияет конструкция и масштаб установки (лабораторная или промышленная). Подробное описание методов синтеза НП можно найти во многих монографиях и обзорах [34]. Здесь же приведены результаты сравнения методов получения НП по производительности и качеству порошка. За качество порошка принимается его дисперсность, наличие примесей и агломератов. За производительность метода (с размерностью г/ч) принимается понимать массу порошка, которую можно произвести на одной установке за 1 ч. Под установкой понимается комплекс оборудования для синтеза порошка по данному методу. В [таблице 3](#) представлены литературные данные о производительности установок и качеству НП для разных методов синтеза. На [рис.1](#) представлена диаграмма производительности установок и качеству НП для разных методов синтеза.

Отдельно следует отметить порошки диоксида кремния, диоксида титана, оксидов железа, которые применяются в качестве пигментов, добавок в резину и др. Порошки диоксида кремния, например, аэросил, давно нашли широкое применение и производятся в огромных количествах.

Сравнение методов получения НП

1. Методом испарения твердой мишени импульсным пучком электронов в газе низкого давления можно получать агломераты порошков оксида цинка ZnO с удельной поверхностью $S_{уд}$ до 40 м²/г при производительности до 5 г/ч, в том числе ограненных не агломерированных нанопорошков с размером частиц 20 – 100 нм [67].

2. Для левитационно-струйного метода с увеличением скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, а распределение частиц по размеру сужается, скорость конденсации частиц для никеля изменялась от 0,01 до 10 мг/с [68-70]. Производительность установки достигает 30 - 50 г/ч при расходе энергии 150 – 200 кВт/ч [71].

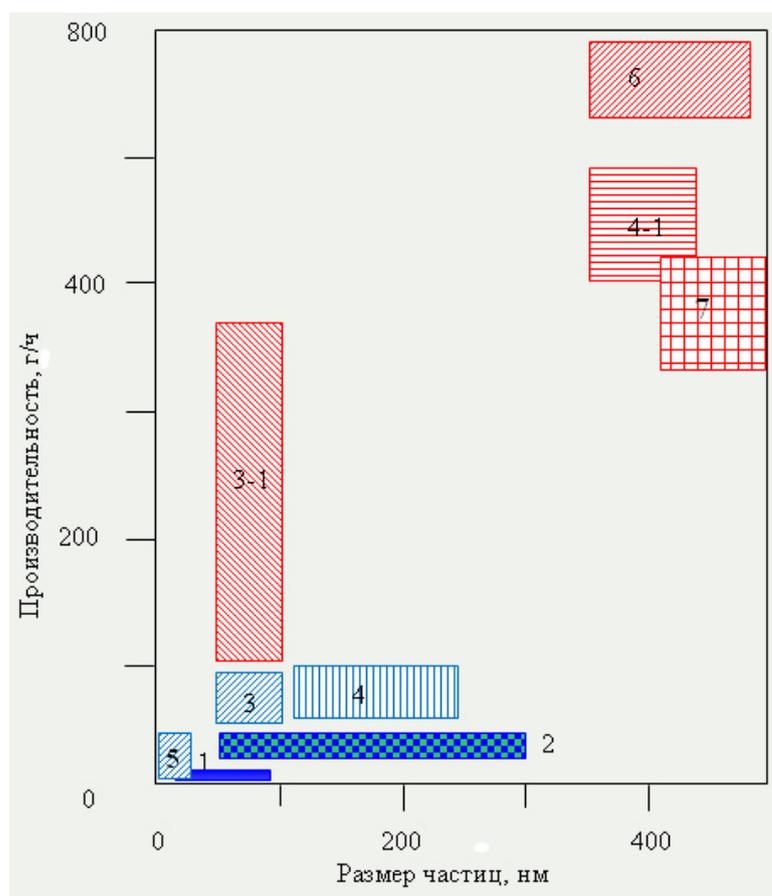


Рис.1 – Соотношение между средним размером частиц и производительностью для различных методов синтеза нанопорошков: синий цвет – металлы, красный цвет – соединения металлов (оксиды, карбиды, нитриды);

1 - Метод испарения и конденсации; 2 - Левитационно-струйный метод; 3 - Электрический взрыв проволок; 4 - Плазмохимический метод; 5 - Химико-металлургический метод; 6 - Самораспространяющийся высокотемпературный синтез; 7 - Гидриднокальциевый метод.

3. Для метода электрического взрыва проволоки производительность установки мощностью 5 кВт составляет 50 – 100 г/ч для металлических НП и 100 – 200 г/ч для оксидных НП [72]. Получению металлических НП с размером частиц меньше 50 нм препятствует необходимость использования тонкой проволоки с диаметром меньше 0,3 мм, которая относительно дорога и имеет малую механическую прочность для обеспечения непрерывной подачи. Выход порошка с размером частиц 50 – 100 нм для разных металлов составляет 50 – 200 г/ч при потреблении энергии 50 – 25 кВтч/кг. Однако при выходе, превышающем 100 г/ч, возникают проблемы, связанные с сильной агломерацией частиц, вызванной их высокой концентрацией в потоке газа и снижением скорости закалки [73]. В

оптимизированном режиме метод позволяет получать 370 г/ч порошка с характерным размером частиц оксида алюминия 30 нм (удельная поверхность 55 м²/г) и энергозатратами не более 2 кВтч/кг. Получаемые НП содержат γ -и δ -Al₂O₃, соотношение между которыми может изменяться в широких пределах изменением условий взрыва [73].

Метод электрического взрыва проволоки в сочетании с аэродинамической сепарацией и, при необходимости, седиментацией позволяет получать слабоагрегированные нанопорошки оксида циркония ZrO₂ со сферической формой частиц. Использование режима горения капель позволяет увеличить удельную поверхность получаемых порошков до ≈ 60 м²/г в азоте и до ≈ 70 м²/г в аргоне. Выход нанодисперсии достигает 21 % в азоте и 28 % в аргоне. Производительность установки при непрерывной работе достигает 0,6 кг/ч по всему порошку или 0,2 кг/ч по нанодисперсии [74].

4. Значительное распространение получили плазменные методы синтеза НП. При реализации метода плазменной струи показана возможность получения НП никеля со средним размером частиц 20 нм с производительностью 48 г/ч [4]. В случае восстановления в плазме оксидов и хлоридов до металлов (W, Mo, Zr, Al, Fe, Ti, Ni) производительность лабораторных установок составляла не более 100 г/ч [71]. Производительность ВЧ аппаратов для синтеза НП диоксида кремния и диоксида циркония достигает 500 г/ч [71].

Перспективным методом получения нанопорошков является электродуговая плазменная перекомденсация. Одна из таких установок создана в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС (Москва) с возможностью опытно-промышленного производства различных наноразмерных порошков мощностью до 2 тонн в год. Изготовленные по данной технологической схеме порошки металлов имеют удельную поверхность 5 – 30 м²/г, содержание активного металла 95 % и более, размер частиц в пределах 50 – 300 нм при их, преимущественно, сферической форме [75].

5. Химико-металлургический метод получения НП заключается в синтезе маловодных гидроксидов (методом гетерофазного взаимодействия) и их термообработке в восстановительной среде (например, в водороде) в случае

получения металлических (или металлокерамических) порошков или на воздухе в случае получения оксидных порошков [34]. Лабораторная установка позволяет синтезировать около 20 – 30 г металлических НП за 5 – 8 ч.

6. На основании опыта производства различных порошков по данным ИСМАН производительность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получения, например, нитрида алюминия AlN, составляет 4 кг/ч [57, 76].

7. Гидридно-кальциевый метод, разработанный для получения порошков металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов, заключается в получении порошка карбида титана в результате совместного восстановления и карбидизации оксида титана гидридом и карбидом кальция при нагреве смеси порошков $TiO_2+CaH_2+CaC_2$ [77]. Производительность опытно-промышленных установок для синтеза карбида титана гидридно-кальциевым методом составляет около 0,4 кг/ч.

Таблица 3 – Средний размер частиц НП и производительность установок для разных методов получения.

Название метода	Средний размер частиц, производительность
Метод испарения и конденсации (переконденсации, дистилляции)	1 – 1000 нм [62], 8 – 10 нм [78]; оксиды, 3 – 5 нм, 12 г/ч [79]; ZnO, 20 – 100 нм, 5 г/ч, [80].
Левитационно-струйный метод	Никель, 10 – 500 нм, скорость конденсации: 0,01 – 10 мг/с [68, 69]; 30 – 50 г/ч, [71].
Электрический взрыв проволоки	Металлические НП, 50 – 100 г/ч, оксидные НП 100 – 200 г/ч [72], 50 – 100 нм [73]. Оксид алюминия, 30 нм, 370 г/ч [73]. ZrO ₂ , нанодробина, 200 г/ч [74].
Плазмохимический метод	Ni (20 нм) 48 г/ч [62]. Металлы (W, Mo, Zr, Al, Fe, Ti, Ni) 100 г/ч [71]. SiO ₂ , ZrO ₂ , 500 г/ч [71]. Металлы, 50 – 300 нм, 2 т/г [75].
Химико-металлургический метод	Fe, Ni, Co, Cu, W, Mo, 10 – 100 нм, 20 г за 8 ч [62]
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	WC 100 – 300 нм [81]. AlN, 4 кг/ч, [76].

1.5. Особенности консолидации порошков

Методы порошковой металлургии консолидации порошков широко используют для получения объемных пористых материалов [82].

Прессование представляет собой формование тел путем приложения давления к порошку, находящемуся в закрытой форме (схематическое изображение простейшего прессования показано на рисунке 2) или оболочке. В результате деформирования начальный объем сыпучего порошкового тела уменьшается и формируется брикет заданной формы и размеров, называемой прессовкой. Такое изменение объема происходит в результате смещения и деформации отдельных частиц и связано с заполнением пустот, образовавшихся при свободной насыпке порошка [83, 84].

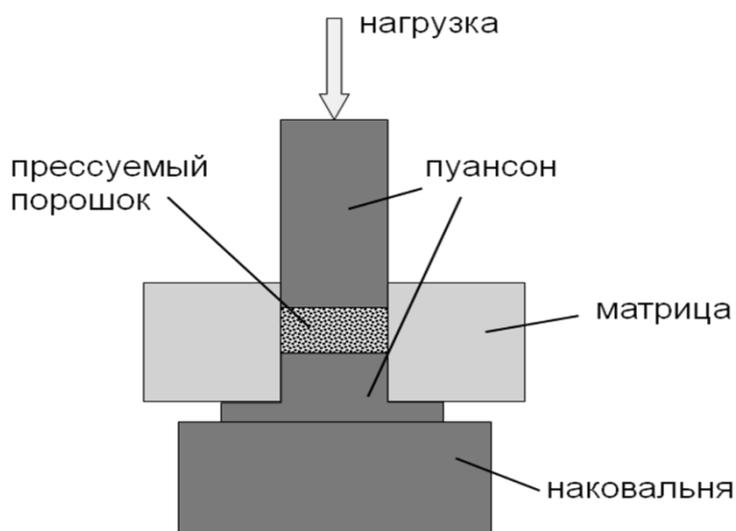


Рис. 2 – Схема простейшей пресс-формы

Зависимость между относительной плотностью и давлением прессования можно выразить идеализированной кривой с тремя характерными участками (рис. 3) [3, 85].

Наиболее интенсивно плотность нарастает на первой стадии (участок *a*), когда частицы могут относительно свободно перемещаться, занимая близлежащие

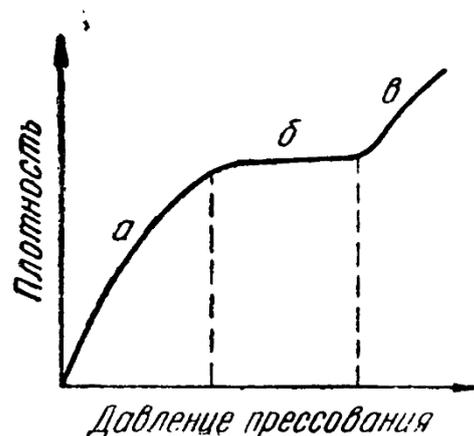


Рис. 3 – Идеализированная кривая процесса уплотнения порошка

пустоты. К концу первой стадии частицы оказываются упакованными максимально плотно. С этим связан горизонтальный участок (б) графика уплотнения, так как сопротивление частиц сжатию велико и, несмотря на возрастание давления, порошок некоторое время не уменьшает своего объема. И лишь когда давление прессования превысит сопротивление сжатию порошкового тела, начинается деформация частиц и третья стадия процесса уплотнения (участок в). Чем пластичнее материал, тем при более низких давлениях начинается уплотнение порошка за счет деформации частиц. В реальных условиях в процессе прессования происходит наложение указанных стадий уплотнения, протекающих практически одновременно: деформация некоторых частиц начинается уже при малых давлениях, даже в момент насыпки порошка в пресс-форму, в то время как движение отдельных частиц имеет место и при значительных нагрузках. В связи с этим реальная кривая, характеризующая процесс уплотнения большинства порошков, монотонна и в средней части не имеет явно выраженного горизонтального участка.

Формование более чем любая другая операция лимитирует технологические возможности порошковой металлургии. Сложность происходящих при этом явлений делает необходимым проведение специальных операций по подготовке порошка к последующему уплотнению [82, 86, 87].

Порошок, засыпанный в пресс-форму, во время прессования в известной степени ведет себя аналогично жидкости и стремится растекаться в стороны, в результате чего возникает давление на стенки пресс-формы (боковое давление). Это приводит к неоднородному распределению плотности по объёму брикета, обусловленному затратой усилия прессования на преодоление внешнего трения порошка о контактирующие с ним поверхности элементов пресс-формы (стенка внутренней полости матрицы и торцовые поверхности верхнего и нижнего пуансонов) [3, 85].

Применение смазки при прессовании – один из лучших способов уменьшения трения и улучшения процесса уплотнения порошка, в результате чего плотность повышается и обеспечивается более равномерное распределение ее по объёму брикета, коэффициент бокового давления увеличивается.

Эффект от применения смазок выражается в уменьшении коэффициентов внешнего и межчастичного трения, снижении давления прессования, требуемого для получения брикета заданной плотности, и давления выталкивания, повышении равномерности распределения плотности по объёму брикета и уменьшении или предотвращении схватывания в паре прессуемый брикет – матрица пресс-формы, а также увеличении стойкости пресс-форм. Смазка увеличивает усилие, передаваемое на нижний пуансон [3, 85].

При прессовании порошков газовая фаза, содержащаяся в исходной засыпке, ведет себя несколькими путями: происходит вытеснение части воздуха из прессовки; сжатие невытесненного воздуха в порах, частичное перераспределение воздуха в объеме прессовки. В некоторых опубликованных работах указана значительная роль запрессовки воздуха 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 [86, 87].

1.6. Спекание порошков

Остаточная пористость снижает прочность материалов, что особенно важно для конструкционных материалов. Однако для некоторых функциональных материалов пористость является необходимым и основным структурным элементом. К таким материалам относятся проницаемые материалы (фильтры, уплотнители, изоляторы, демпферы) и антифрикционные материалы (пористые подшипники).

Спекание – процесс развития межчастичного сцепления и формирования свойств материала, полученного нагревом сформованного или свободно насыпанного порошка или волокна без расплавления основного компонента. Процесс нагрева и выдержка порошковой формовки проводится при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью достижения материалом заданных свойств. Обычно температура спекания $T_{сп}$ прессовки составляет $(0,7 \div 0,8) \cdot T_{пл}$ материала порошка. Температура плавления карбида титана равна 3140°C [50].

Получение спеченных материалов с повышенными физико-механическими свойствами требует разработки новых методов и технологий спекания, основанных на понимании механизмов спекания нанопорошков и определении вкладов в процесс спекания различных физических механизмов массопереноса [82, 88].

Для снижения температуры спекания применяют различные методы: повышение дисперсности порошка, дезагрегация порошка (например, методом помола в планетарных мельницах), использование легкоплавких добавок и приложение давления при спекании [83].

В подавляющем большинстве случаев плотность спекаемых тел при нагреве возрастает, причем пористость изменяется за счет уменьшения объема открытых пор в результате их зарастания. Условно, процесс усадки (уплотнения) можно разделить на три последовательных стадии.

На *ранней стадии* плотность прессовки мала и кинетика уплотнения в основном определяется процессами, происходящими в приконтактных областях, структурное состояние и геометрия которых играют существенную роль. Скорость деформирования частиц, приводящего к усадке прессовки, высока.

На *промежуточной стадии* плотность прессовки достаточно велика и уменьшение объема каждой из пор может происходить практически независимо, а пористая матрица ведет себя как вязкая среда с соответствующим коэффициентом вязкости. Уплотнение пористого тела происходит равномерно во всем его объеме (при равномерном распределении пор). Коалесценция пор может происходить лишь в случае их непосредственного слияния.

На *поздней стадии* прессовка содержит отдельные изолированные поры, которые залечиваются в результате диффузионного растворения в матрице. Происходит диффузионное взаимодействие между порами, благодаря которому возможен процесс коалесценции, когда поверхность пор уменьшается при их неизменном суммарном объеме. Резкой и отчетливой границы между этими тремя стадиями нет, и на промежуточной стадии уплотнение реальной прессовки может определяться процессами, характерными для ранней и поздней стадии [3].

Для спекания сформованных заготовок используют печи, различающиеся как по конструкции, так и по способу нагрева. Выбор типа печи зависит от многих факторов, в том числе от свойств спекаемого материала, условий спекания (характера защитной среды, температуры и выдержки при спекании, режима охлаждения), требуемой производительности, формы изделий и т.п.

Влияние некоторых технологических параметров на процесс спекания и свойства спеченных тел.

Свойства исходных порошков, которые зависят от условий их получения, во многом определяют их поведение при спекании. Интенсивность процесса спекания увеличивается с ростом контактной поверхности. Следовательно, с увеличением дисперсности порошка процесс спекания ускоряется. Так как

поверхностная энергия порошка тесно связана и с формой частиц, плотность и прочностные свойства спеченных изделий возрастают с повышением шероховатости частиц порошка. При одной и той же плотности брикетов механические и электрические свойства спеченных брикетов тем выше, чем более дисперсный порошок. С увеличением удельной поверхности порошка усадка прессовки при спекании возрастает. Выступы и впадины на поверхности частиц активируют усадку в результате образования микропор с малым радиусом кривизны на стыках частиц. Содержание дефектов кристаллического строения в этих выступах также повышенное, что способствует активированию диффузионной подвижности атомов.

В общем случае на изменение плотности и свойств прессовок при спекании влияют размер и форма частиц, гранулометрический состав порошка, состояние поверхности частиц, содержание оксидов и несовершенства кристаллического строения, зависящие в свою очередь от условий изготовления порошка [88]. Экспериментальные исследования показывают, что уменьшение разброса частиц по размерам, уменьшение различия размеров наибольших и наименьших частиц, приводит к увеличению стабильности характеристик пористых материалов.

Большая удельная поверхность порошков обуславливает сильное поглощение ими газов. Удаление газов при быстром нагреве заготовок, а также возрастание давления газов, заключенных в закрытых порах, могут привести при спекании даже к полному разрушению прессовок, не говоря уже о том, что десорбция газов оказывает тормозящее воздействие на процесс спекания.

Давление прессования во многом определяет явления, протекающие при спекании. С увеличением плотности прессовок объемные и линейные усадки уменьшаются, т.е. относительное увеличение плотности при спекании больше у брикетов, спрессованных при меньшем давлении [86].

Так как плотность брикетов неодинакова по высоте, при спекании после усадки часто наблюдается «талиа» (усадка в середине высоты брикета больше, чем на его торцах, пористость которых после прессования меньше). Однако в случае спекания мелкозернистых порошков наблюдается выравнивание

пористости как между брикетами, спрессованными до разной плотности, так и между местами с неоднородной плотностью у одной и той же прессовки. Усадка в направлении прессования, как правило, больше, чем в поперечном направлении, что связано с различной величиной поверхностей контактов. Увеличение давления прессования приводит к повышению всех показателей прочности спеченных изделий – твердости, сопротивления разрыву и сжатию и др.

Температура спекания оказывает существенное влияние на плотность спеченных изделий, которая, в общем, возрастает с повышением температуры спекания тем быстрее, чем ниже давление предварительного прессования (рис. 4). Прочность, так же как и плотность, обычно повышается с ростом температуры спекания. Показатели пластичности материалов увеличиваются с повышением температуры даже при падении плотности и прочности.

Изменение твердости, а также предела текучести при сжатии при спекании несколько отличается от изменения других показателей. С ростом температуры уменьшается величина остаточных напряжений, вызванных прессованием (твердость снижается), и растут плотность и вязкость порошкового тела (твердость увеличивается). Это обстоятельство вызывает различное изменение твердости в прессовках неодинаковой плотности. Так, брикеты с малой плотностью, т.е. спрессованные при небольших давлениях, имеют незначительные остаточные напряжения и дают большие усадки при спекании. Поэтому твердость таких прессовок непрерывно растет с температурой спекания. В брикетах, спрессованных при больших давлениях, в известном температурном интервале наблюдается падение твердости.

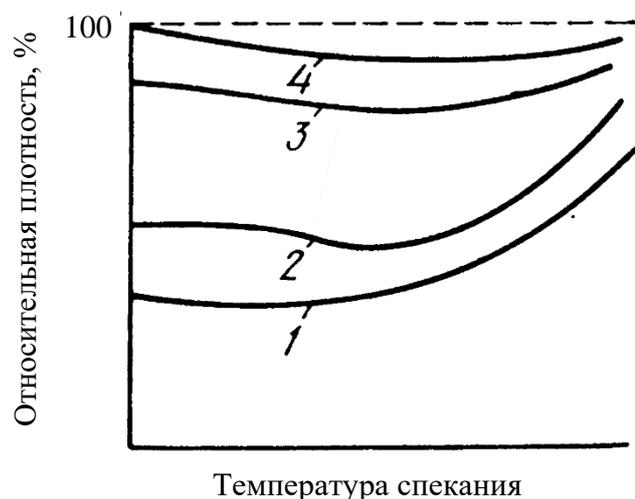


Рис. 4 – Влияние температуры спекания на относительную плотность:
 1 – свободно насыпанный порошок; 2 – порошок, прессованный при малых давлениях; 3 – порошок, спрессованный при высоких давлениях; 4 – порошок, спрессованный при очень высоких давлениях

Продолжительность спекания. Выдержка спрессованных брикетов при постоянной температуре спекания вызывает сначала резкий, а затем более медленный рост плотности (рис.5).

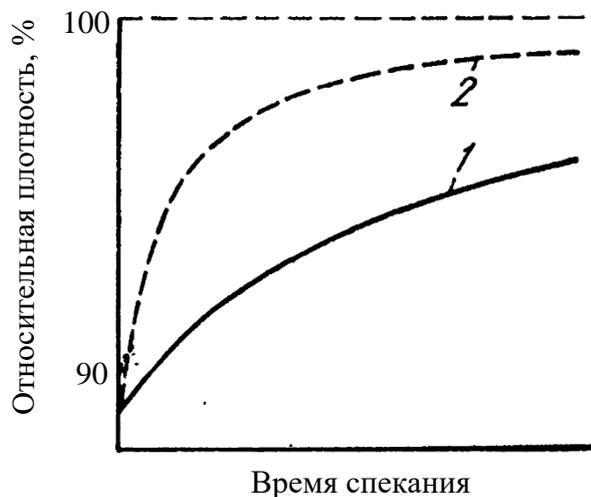


Рис. 5 – Зависимость относительной плотности брикетов от времени выдержки при изотермическом спекании:
 1 – средние температуры спекания; 2 – высокие температуры спекания

Свойства порошкового тела изменяются с выдержкой приблизительно так же, как и плотность (рис.6) максимальная прочность достигается за довольно короткое время и при дальнейшем увеличении времени выдержки она остается на

том же уровне или даже несколько снижается. Пластичность растет в течение более длительного времени, что связано с необходимостью полного удаления кислорода при спекании. На практике выдержку при спекании изменяют в довольно широких пределах (от нескольких минут до нескольких часов) в зависимости от состава и плотности материала, размеров изделий и величины нагрузки, защитной среды, конструкции печи и т.д. [3].



Рис. 6 – Изменение прочности (1) и относительного удлинения (2) в зависимости от времени выдержки при изотермическом спекании

1.7. Выводы и постановка задачи исследований

Анализируя литературные данные можно сделать следующие основные выводы:

Хорошие прочность, коррозионная стойкость, термостойкость и отсутствие сорбционных свойств способствуют применению пористых керамических материалов в качестве фильтров, которые могут использоваться для процессов фильтрации, проходящих при высоких температурах и в агрессивных средах. А высокая температура плавления, сохранение прочностных характеристик до температур порядка 1200 °С и малое значение коэффициента термического расширения карбида титана позволяют использовать его для основы таких фильтров.

Но в то же время карбиды металлов обладают повышенной хрупкостью и невысокой прочностью. Введение в них металлов группы железа (кобальта) позволяет уменьшить хрупкость, при этом практически сохраняются многие свойства карбидов. Литературные данные показывают, что для карбида титана выбор никеля в качестве основного компонента связующей фазы во многом предопределяется лучшей смачиваемостью карбида. А введение молибдена в сплавы системы TiC-Ni способствует уменьшению величины краевого угла смачивания практически до 0° и позволяет получить более мелкозернистую структуру сплава.

Как показывают исследования последних лет, одним из способов повышения механических свойств материала, в частности, на основе карбида титана, могло бы послужить формирование субмикро- и нанокристаллической структуры. И одним из широко используемых способов получения объемных материалов с такой структурой являются методы порошковой металлургии консолидация ультрадисперсных и нанопорошков.

Наличие у карбида титана кубической кристаллической решетки, как и, например, у оксида скандия, позволяет избежать разрушения в результате нейтронного облучения, поскольку структура во всех направлениях набухает в равной мере. Это делает фильтры из карбида титана перспективными для использования в очистке контуров и теплоносителей атомных реакторов от примесей.

В то же время, изготовление фильтра, отвечающего одновременно требованиям высоких значений пористости и проницаемости и хорошей степени очистки, требует исследований и поиск специальных технологических приемов и процессов.

Исходя из приведенного в главе 1 анализа литературных данных сделан вывод о необходимости исследований по получению пористого проницаемого материала на основе порошков карбида титана, отвечающего требованиям, предъявляемым к фильтрам.

Данная диссертационная работа посвящена изучению консолидации порошков карбида титана различной дисперсности методами прессования и спекания для получения на их основе пористых изделий с заданными значениями пористости, пригодных для использования в качестве фильтров, и исследованию механических и эксплуатационных свойств получаемого пористого материала.

Глава 2. Материалы и экспериментальные методы исследования

2.1 Исходные материалы и методы получения используемых порошков

В данной работе использовали порошки карбида титана, полученные следующими методами: гидридно-кальциевым и методом плавления в электродуговой печи расходоуемого электрода в графитовом тигле с последующим дроблением и рассевом плавленого слитка.

Одним из методов получения монокристаллических порошков карбида титана является метод плавления в электродуговой печи расходоуемого электрода в графитовом тигле. В качестве электрода используют спеченные стержни из карбида титана, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза или карботермическим методом. Плавку ведется в среде аргона. Для получения порошка плавленный слиток подвергается дроблению и рассеву [47].

Гидридно-кальциевый метод получения порошка карбида титана заключается в термической обработке смеси оксида титана с гидридом (CaH_2) и карбидом кальция (CaC_2) при относительно низких температурах 900-1200 °С. Для удаления из продуктов реакции оксида кальция их обрабатывают водой и слабым раствором соляной кислоты. После этого полученный порошок карбида титана подвергают сушке и рассеву.

Фазовый состав продуктов реакций при нагреве смеси $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$ при температурах 900 ÷ 1200 °С и временах выдержки от 0,5 до 8 часов следующий: TiC , $\alpha\text{-Ti}$, графит [59]. Процесс образования TiC происходит при всех температурах интервала 900 ÷ 1200 °С, а, начиная с температуры 1150°С и выдержках более 4 часов, в продуктах реакции обнаружена только одна фаза - гомогенный карбид титана (рис. 7). Присутствие в порошках фазы $\alpha\text{-Ti}$ и характер зависимости её концентрации от времени выдержки при различных температурах (рис. 8) указывает на то, что процесс синтеза карбида титана носит двухстадийный характер в результате процесса «восстановление - карбидизация»:

сначала происходит восстановление титана из оксида гидридом кальция по реакции (1), затем – взаимодействие титана с углеродом карбида кальция с образованием карбида титана по реакции (2)

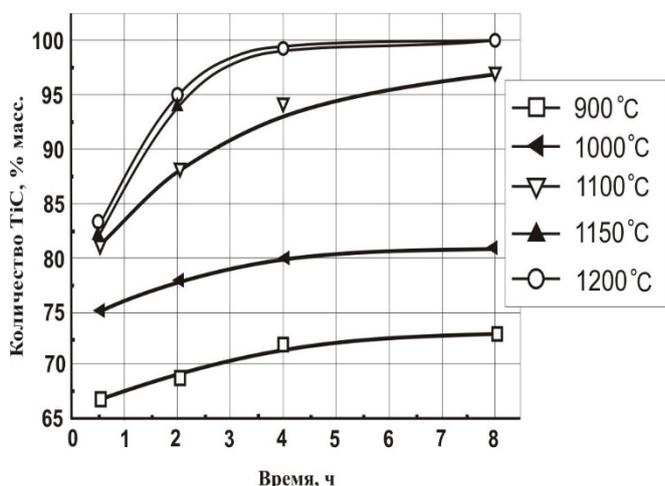


Рис. 7 – Зависимость количества TiC от длительности и температуры процесса

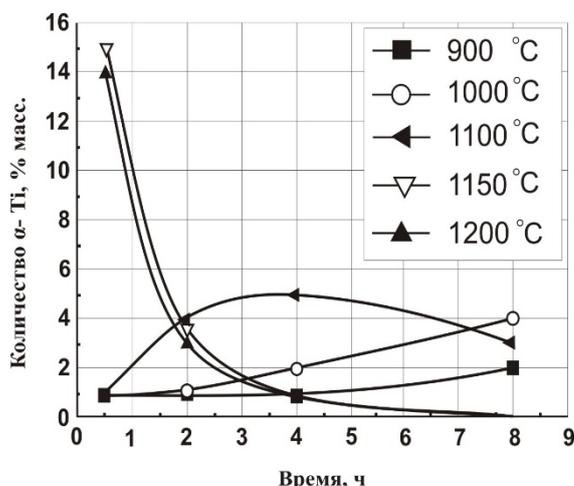


Рис. 8 – Зависимость количества α-Ti от длительности и температуры процесса

Механизм образования карбида титана можно представить следующим образом. Согласно диаграмме состояния Ca-C [89], карбид кальция и кальций образуют при 820 °C эвтектику в широком интервале концентраций (по Ca от 62,5 до 100 % масс.). При повышении температуры равновесная концентрация углерода в расплаве кальция растет и при 900, 1000, 1100 и 1200 °C составляет 1,2; 2,1; 3,1 и 4,2 % масс. соответственно. Растворимость титана в кальции, согласно диаграмме состояния Ti-Ca при 860, 1000, 1250 °C составляет 0,05, 0,08 и 0,18 % масс., соответственно. Следовательно, образование карбида титана является результатом взаимодействия растворенного в расплаве кальция титана и

углерода, содержащегося в эвтектике $\text{CaC}_2 - \text{Ca}$, с последующей кристаллизацией из расплава частиц карбида титана [89].

Характеристики гидридно-кальциевого порошка карбида титана

Химический и фазовый составы порошков карбида титана [60], полученных гидридно-кальциевым методом, указывают на то, что по содержанию углерода связанного (~19 % масс.), углерода свободного ($\leq 0,03$ % масс.) и параметру решетки ($a = 0,4325$ нм) гидридно-кальциевый карбид титана приближается к стехиометрическому карбиду титана $\text{TiC}_{1,0}$.

Методом растровой электронной микроскопии на приборах JSM 6480 и JSM 6700 получены снимки используемого порошка карбида титана (рис. 9), по которым установлено, что частицы представляют собой, в основном, высокодисперсные кристаллы с размерами не более 1 мкм, форма которых близка к кубической со скруглёнными ребрами, и их агрегаты [60].

На рис. 10 (а) приведено электронно-микроскопическое изображение группы частиц TiC , полученное методом просвечивающей электронной микроскопии на установке JEM-2100 [60, 90, 91].

Электроннограмма, приведенная на рис. 10 (б), отвечает отражениям от нескольких монокристаллов. Наличие линий Кикучи указывает на высокий уровень совершенства монокристаллов. На рис. 10 (в) приведена электроннограмма, полученная с одной частицы [90, 92, 93]. Частица имеет монокристаллическую структуру и ориентирована вдоль оси 2-го порядка.

Средний размер частиц используемого в работе монокристаллического порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, определялся расчетом из удельной поверхности и составил 130 нм (что соответствует $S_{\text{уд}} = 9,12$ м²/г). Химический состав порошка, масс. %: TiC – основа; углерод общий - 19,1; углерод свободный – менее 0,07. Содержание фазы TiC с параметром решетки $a = 0,43245$ нм составляет 99 объемных долей, содержание соединения CaTiO_3 около 1 объемной доли [61, 89].

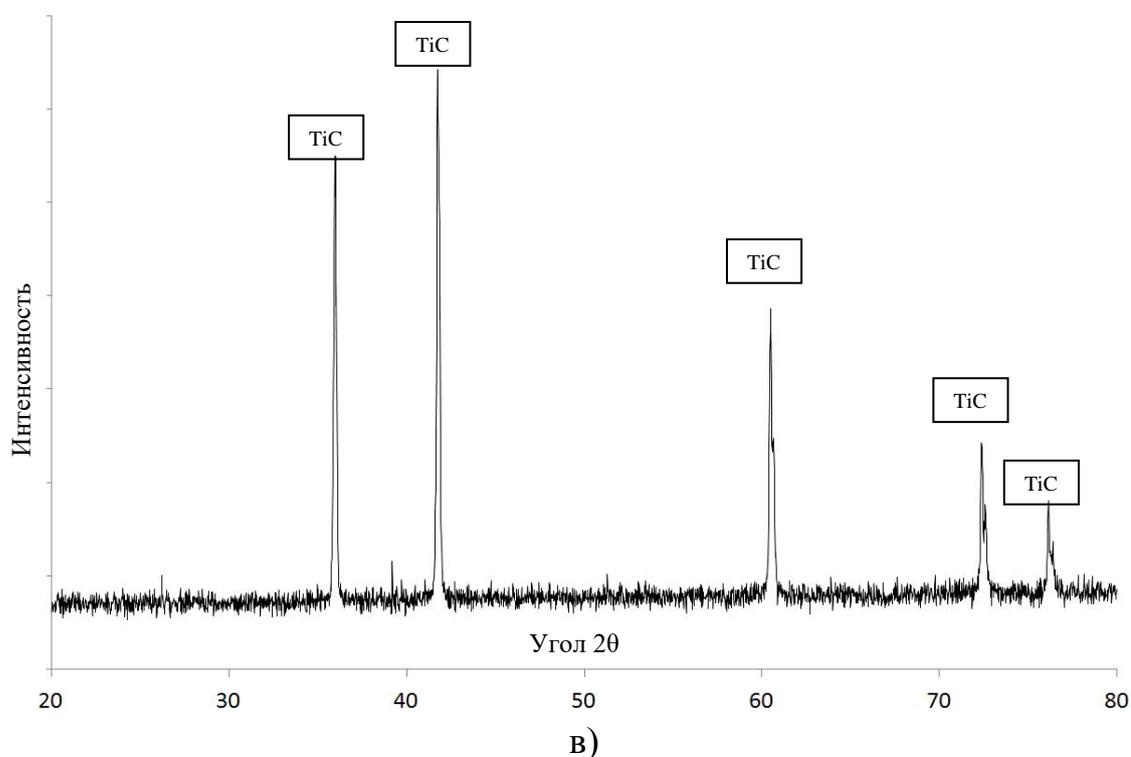
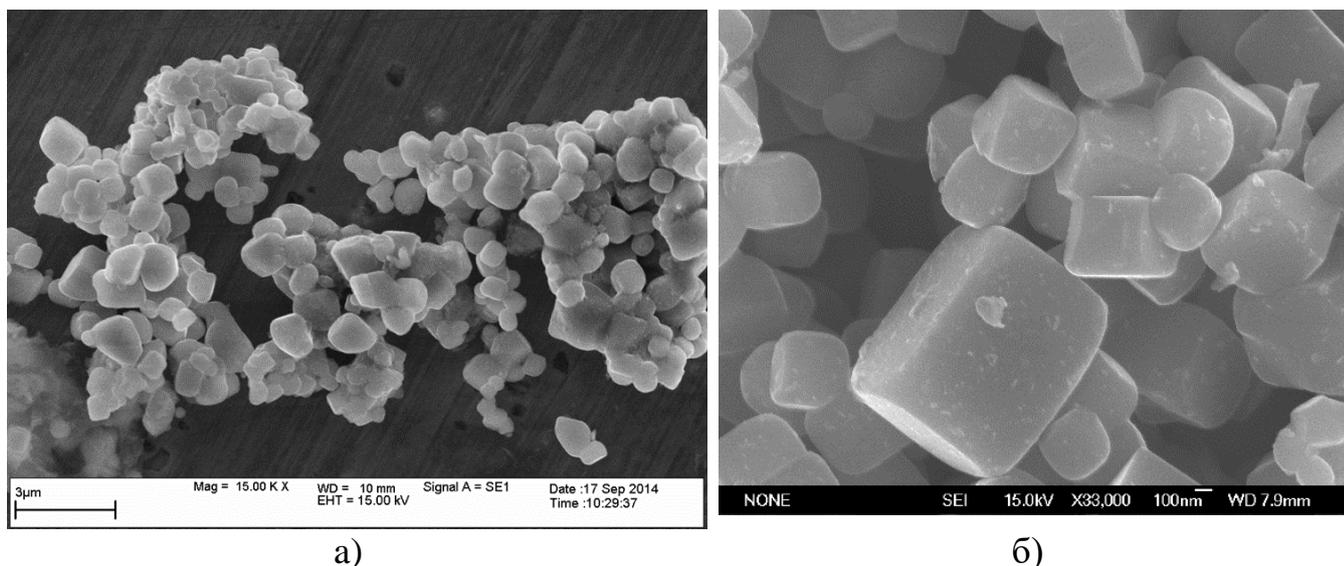


Рис. 9 – а, б) Изображения частиц порошка карбида титана со средним размером частиц 0,4 мкм, полученное с помощью РЭМ при разных увеличениях; в) Рентгенограмма порошка

Характеристики плавленного порошка карбида титана.

В работе использовался порошок плавленного карбида титана фракцией менее 56 мкм, имеющего следующий химический состав, масс. %: TiC – основа; углерод общий – 19,2; углерод свободный – 1,0. Фазовый состав порошка определён

методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН 7. Содержание фазы

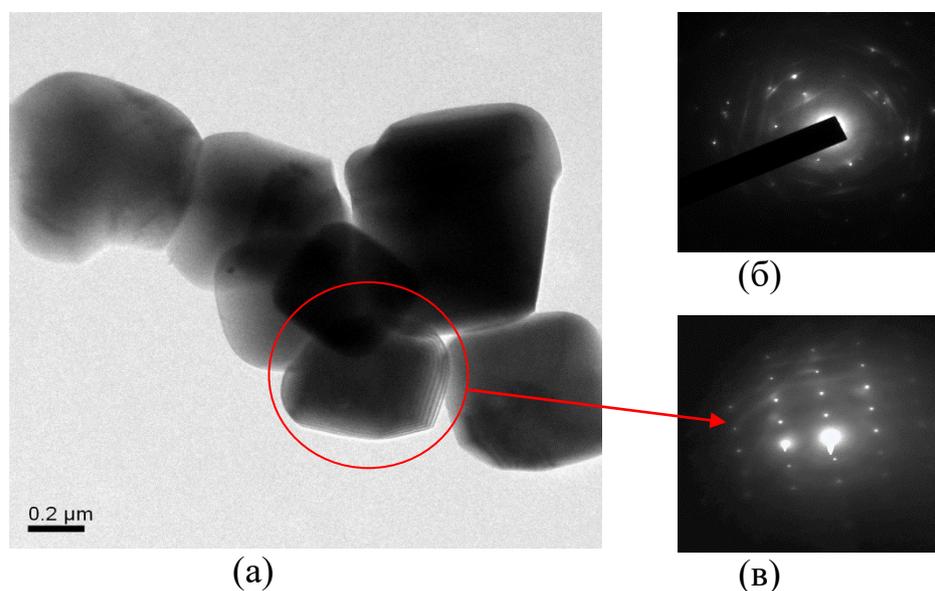
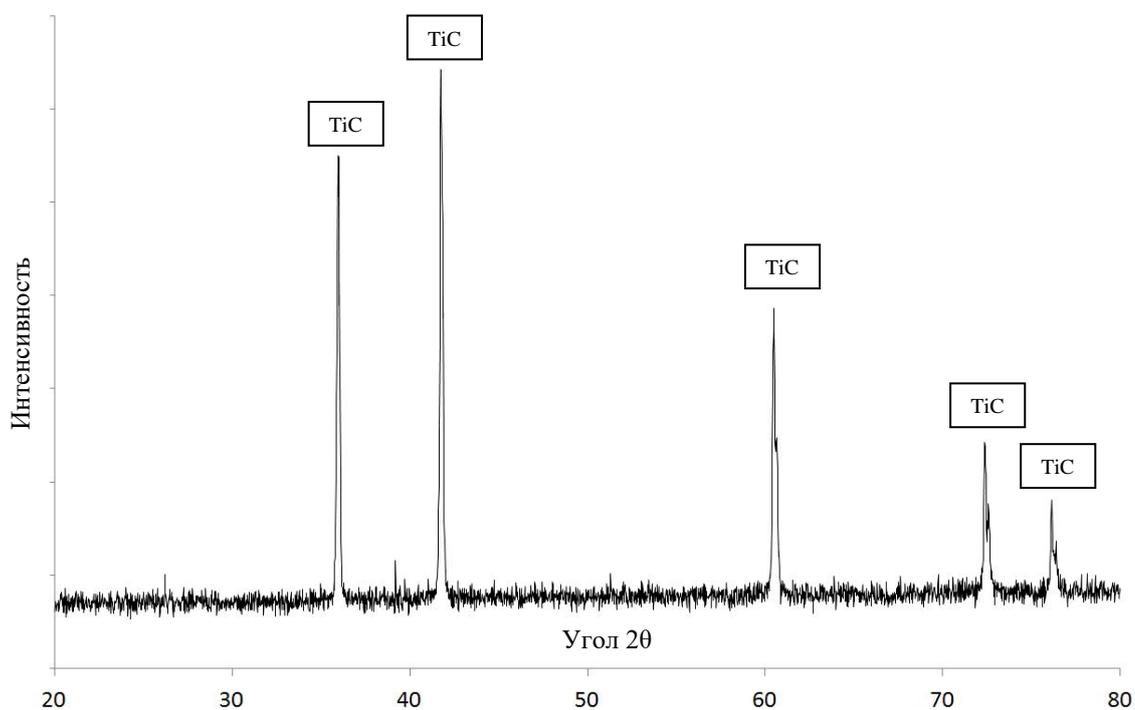


Рис. 10 – Электронно-микроскопическое изображение частиц TiC (а), электронограмма, соответствующая группе частиц (б), электронограмма, полученная с одной частицы (в).

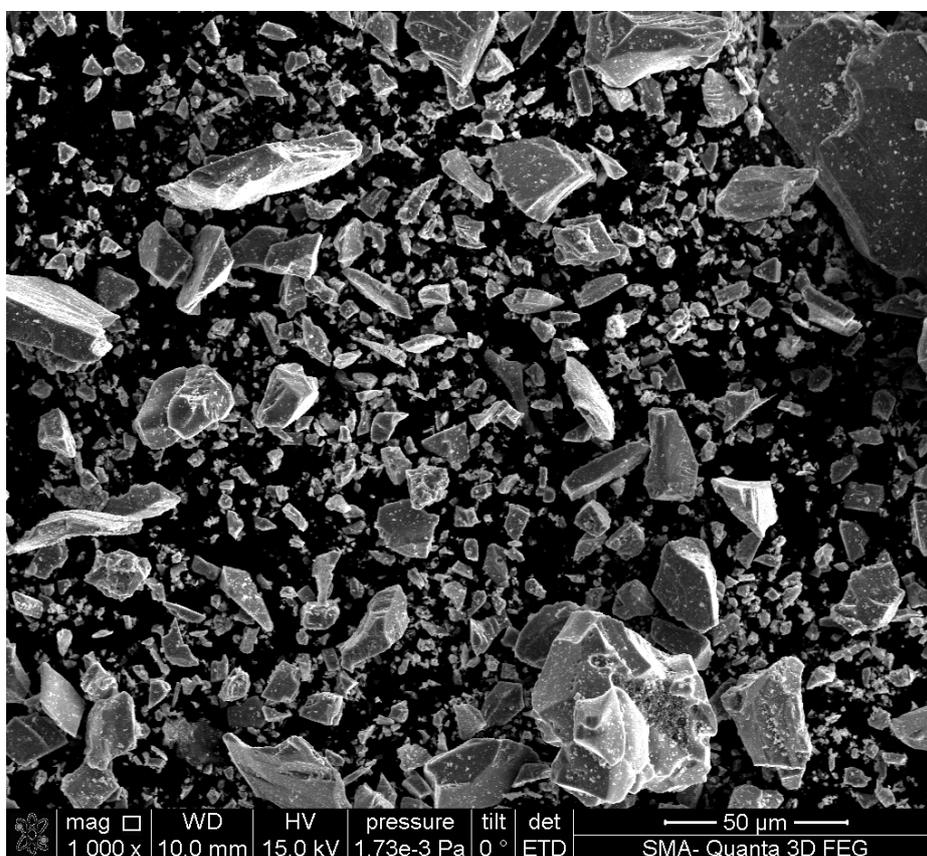
TiC с параметром решетки $a = 0,43238$ нм составляет 98,87 объемных долей, содержание графита – 1,13 объемной доли.

Фотография частиц порошка карбида титана, полученная методом растровой электронной микроскопии на установке LEO 430i, и рентгенограмма представлены на [рис.11](#). Частицы представляют собой монолитные зерна без видимых дефектов: раковин, пор и включений. Форма частиц является важной характеристикой порошков, которая оказывает большое влияние на насыпной вес и прессуемость порошков, а также на проницаемость, размер пор, прочность, гидравлическое сопротивление и другие характеристики пористых материалов [48, 49]. Частицы порошка карбида титана имеют осколочную форму, характерную для дробленых хрупких материалов.

Распределение частиц порошка карбида титана по размерам, построенное по 50 частицам, представлено на [рис.12](#). Средний размер частиц порошка, рассчитанный по размерам 50 частиц, составляет около 6 мкм.



a)



б)

Рис. 11 – а) Рентгенограмма порошка «плавленого» карбида титана;
б) Морфология частиц порошка «плавленого» карбида титана.

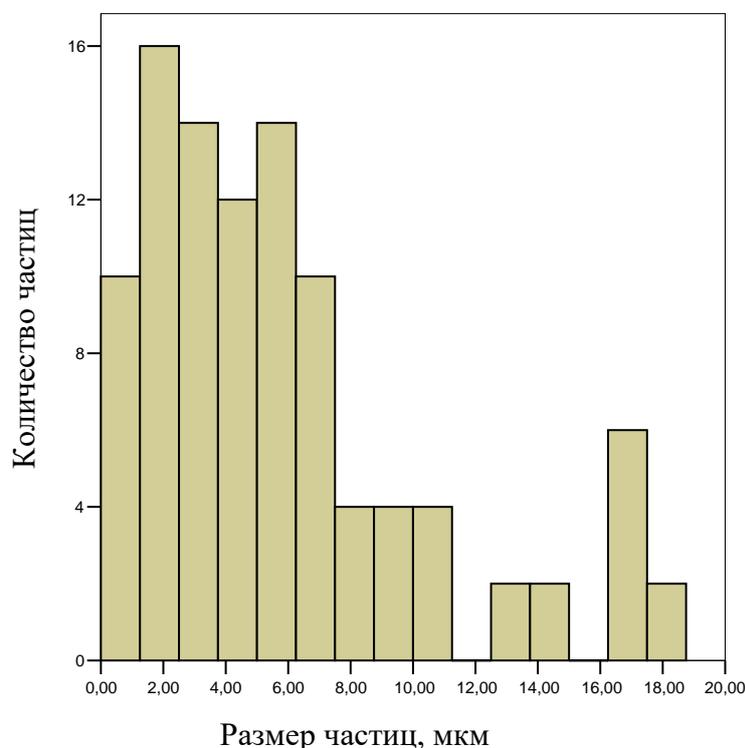


Рис. 12 – Распределение частиц порошка карбида титана по размерам

2.2. Прессование и спекание порошков карбида титана

Для получения порошка с высокой сыпучестью и уменьшения нагрузки прессования, при которой получались бы достаточно прочные прессовки, из порошка плавленого карбида титана был приготовлен гранулированный порошок, содержащий 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 размером ячейки 300 мкм. К тому же, добавление к порошку связующего элемента позволяет в результате его выжигания получать более высокие значения пористости [95-98]. Этим же методом был приготовлен гранулированный порошок гидридно-кальциевого карбида титана с содержанием 5 масс. % ПВС; размер ячейки сита, через которое протирали высушенную смесь – 400 мкм.

В работе были получены прессовки в виде дисков диаметром 26,7 мм, в виде балочек с размерами основания $40,0 \times 4,0$ мм², тонкой пластинки диаметром 71 мм и тонкостенной трубки с внутренним диаметром ≈ 35 мм и высотой 40 мм.

Образцы в виде дисков, балочек и тонкой пластинки получены общепринятым методом одноосного одностороннего прессования в пресс-форме. Перед прессованием матрицу обрабатывали стеаратом цинка для уменьшения трения порошка на боковых стенках матрицы. Прессование приготовленных гранулированных порошков проводилось при комнатной температуре на гидравлическом прессе П-250 (рис. 13), а также на гидростатическом прессе (рис. 14).

Для получения изделия в виде трубки использовался метод гидростатического прессования, заключающийся в том, что на засыпку, находящуюся в эластичной оболочке, передается сжимающее усилие, создаваемое жидкостью. Так как при гидростатическом прессовании порошок на всех участках сжимается до практически одинаковой плотности, можно, регулируя плотность различных участков исходной засыпки или толщину слоя, получать изделия сложной формы. При этом величина давления прессования для достижения заданной плотности значительно меньше, чем при одноосном прессовании в пресс-формах. К недостаткам гидростатического прессования надо отнести трудности выдерживания размеров изделий близким к заданным и необходимость применения механической обработки при изготовлении изделий точных форм и размеров, а также небольшую производительность процесса [85, 87, 100].

Карбид титана обладает сравнительно высокой стойкостью против окисления [46], а его интенсивное окисление начинается при температурах выше 1100 °С. Поэтому спекание образцов в данной работе проводилось в вакууме, что обеспечивало предохранение прессовок от воздействия с воздухом при спекании. К тому же, спекание в вакууме способствует восстановлению оксидов, например, под действием примеси углерода, имеющейся в порошках [46].

В данной работе спекание прессовок проводилось в шахтной электропечи печи СШВ-1.25/24-И1 (фото печи) в вакууме 10^{-2} Па (или $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при

температурах 1250 - 1550°C, что составляет $(0,45 - 0,53) \cdot T_{пл}$ карбида титана. Такие относительно низкие температуры были выбраны исходя из целей, которые были поставлены в работе – получение прочного и одновременно высокопористого материала. При спекании происходит окончательное формирование свойств пористых изделий.

Температуру спекания измеряли платинородиевой термопарой ТПР с точностью 10°C.



Рис.13 – Гидравлический пресс П-250



Рис.14 – Гидростатический пресс

2.3. Методы исследования

2.3.1. Определение удельной поверхности

Величина удельной поверхности является одним из главных диагностических показателей, характеризующих дисперсность и активность порошков. Причина заключается в том, что физико-химические процессы, сопутствующие формированию порошковых тел, происходят на поверхности отдельных частиц и, следовательно, зависят от их совокупной поверхности.

Средний размер частиц монокристаллического порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, определялся расчетом из удельной поверхности $S_{уд}$. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков определяли методом тепловой десорбции (БЭТ) на приборе «Tristar». Действие метода основано на измерении количества вещества, необходимого для образования насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя на поверхности твердого тела. Поверхность измеряют по числу молекул в таком монослое и площади, занимаемой каждой из них.

Объем газа V_M , адсорбированного в виде насыщенного монослоя на поверхности твердого вещества, рассчитывают с помощью уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции С. Брунауэра, П.Х. Эммета и Е. Теллера (уравнение БЭТ), которое в линейной форме выглядит следующим образом:

$$\frac{P}{V(P_S - P)} = \frac{1}{V_M \cdot c} + \frac{c-1}{V_M \cdot c} \cdot \frac{P}{P_S}, \quad (3)$$

где, V – количество газа (пара), адсорбированного при равновесном давлении P ;

P_S – давление насыщенных паров при температуре опыта;

c – энергетическая константа, зависящая от температуры.

Уравнение БЭТ справедливо в диапазоне P/P_S от 0.05 до 0.35.

Для определения удельной поверхности использовали адсорбцию азота.

Процесс осуществляется путем измерения уменьшения давления в приборе при погружении кюветы с адсорбентом в жидкий азот. Это уменьшение связано как с адсорбцией газа, так и с его охлаждением в свободном объеме ампулы. Детектор давления регистрирует это изменение и по температуре газа в объеме контейнера анализатор определяет число адсорбированных молекул. Затем автоматически вычисляет площадь поверхности образца, размер пор и распределение мезопор.

По результатам измерений удельной поверхности нанопорошков определяли средний диаметр частиц D . Пересчет экспериментальных значений удельной поверхности S по формуле $D = 6/(\rho \cdot S)$ позволяет оценить средний диаметр частиц D , где ρ – плотность материала.

2.3.2. Методы анализа фазового состава

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав порошка определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-7. При этом проводили определение угла θ по профилю линии и применяли специальные математические методы обработки результатов, основанные на использовании формулы Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4)$$

где d - межплоскостное расстояние для данного вещества;

λ - длина волны используемого излучения;

θ - угол отражения.

Рентгенографический фазовый анализ (РФА) является одним из дифракционных методов, основанных на том, что каждое кристаллическое вещество дает специфическую дифракционную картину с определенным количеством, расположением и интенсивностью линий и с математической

обработкой полученных результатов и использованием информации каталога данных ASTM.

Рентгенографические исследования образцов проводились с целью определения фазового состава и количественного соотношения фаз [93].

2.3.3. Электронная микроскопия

На растровом электронном микроскопе LEO 430i были исследованы частицы порошка карбида титана, полученного методом плавления в электродуговой печи расходного электрода в графитовом тигле с последующим дроблением и рассевом плавленого слитка. На этом же микроскопе были получены фотографии микроструктуры некоторых образцов, спеченных при различных температурах.

Методом растровой электронной микроскопии на приборах JSM 6480 и JSM 6700 были исследованы частицы гидридно-кальциевого порошка карбида титана, никеля и молибдена.

Для определения степени совершенства кристаллов карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, проведено исследование на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

2.3.4. Определение плотности и пористости образцов

Спечённые фильтры характеризуются сквозной пористостью, проницаемостью и эффективной величиной пор. Сквозная пористость определяет количество проходящей через фильтр жидкости или газа и, следовательно, скорость фильтрации. Эффективная величина пор определяет размеры улавливаемых фильтром частиц.

Общая пористость P спеченного изделия складывается из «открытой пористости» P_1 (открытые капиллярные поры) и «закрытой пористости» P_2 (закрытые изолированные поры):

$$P = P_1 + P_2 \quad (5)$$

Таким образом, в пористом теле не все поры являются проницаемыми. При общей пористости примерно 8% большая часть пор является закрытыми. Однако при пористости порядка 20 – 30% содержание закрытых пор невелико и по абсолютной величине составляет обычно не более 1 – 2% [3].

В пористых образцах, изготовленных из порошка со сферической формой частиц, закрытых пор, как правило, не наблюдается.

Следует иметь в виду, что открытая пористость P_1 складывается из сквозных пор P_3 и несквозных, или «тупиковых», пор P_4 :

$$P_1 = P_3 + P_4, \quad (6)$$

откуда

$$P = P_2 + P_3 + P_4 \quad (7)$$

Качество фильтра и его проницаемость для фильтрующей среды определяются только открытой сквозной пористостью. Закрытая пористость и открытая несквозная пористость нежелательны, так как эти поры не принимают участия в фильтрации, но снижают прочность фильтра. Однако избежать пористости P_2 и P_4 полностью не удаётся. Пористость P_2 измерить просто, но строго разграничить два вида открытой пористости (P_3 и P_4) трудно. Можно только косвенным путём судить о соотношении P_3 и P_4 на основе измерений проницаемости.

Проницаемость фильтра определяется расходом жидкости или газа ($\text{см}^3/\text{мин}$) через 1 см^2 фильтрующей перегородки толщиной 3 мм при равномерном давлении 0,1 МПа [3]. Проницаемость возрастает при увеличении пористости, числа и размеров пор, числа сквозных пор по сравнению с числом несквозных при неизменной общей пористости.

Плотность спеченных образцов в виде дисков и балочек определена расчетным методом после измерения массы и геометрических размеров образцов (данные заносились в таблицу). Плотность образца в виде трубки определялась методом гидростатического взвешивания. Фактически, результатом измерений является значение кажущейся плотности – выраженное в кг/м^3 отношение массы сухого образца к общему объему образца, включая объем всех его пор.

Определение плотности спеченной трубки из порошка карбида титана проводилось следующим образом. Образец взвешивался (m_0), прикреплялся к тонкой медной проволоке известной массы (m_{Cu}). В качестве пропитывающей жидкости использована дистиллированная вода. Для насыщения пор использован метод вакуумирования. После удаления воздуха, сосуд с образцом соединялся с колбой с водой. Вследствие разряжения жидкость поступает в сосуд, насыщает поры образцов. После отключения вакуумного насоса образец, насыщенный жидкостью, взвешивается в воде (гидростатическая масса образца) и на воздухе.

Объем образца рассчитывали по формуле:

$$V = V_{\text{общ}} - V_{\text{доп}} = m_{\text{aq}}/\rho_{\text{aq}} - m_{\text{Cu}}/\rho_{\text{Cu}}, \quad (8)$$

где $V_{\text{общ}}$ – объем образца, обвязанного медной проволокой;

$V_{\text{доп}}$ – объем медной проволоки, добавленный к образцу;

m_{aq} – результат взвешивания в воде;

m_{Cu} – масса медной проволоки,

ρ_{aq} – плотность воды;

$\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \text{ г/см}^3$ - плотность меди.

Ввиду малости массы медной проволоки (0,10 г) по отношению к массе вытесненной воды (10,90 г) вычитаемым можно пренебречь.

Соответственно, кажущаяся плотность ρ :

$$\rho = m_0/V \quad (9)$$

Погрешность измерения плотности

$$\Delta\rho = \sqrt{\left[\frac{\partial}{\partial m_0} \left(\frac{m_0}{V} \right) \cdot \Delta m_0 \right]^2 + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{m_0}{V} \right) \cdot \Delta V \right]^2}, \quad (10)$$

где Δm_0 – приборная погрешность весов, равна 10 мг;

ΔV – погрешность косвенных измерений, определяемая по формуле:

$$\Delta V = \Delta m_{\text{ақ}} / \rho_{\text{ақ}}, \quad (11)$$

где $\Delta m_{\text{ақ}}$ – приборная погрешность весов, для электронных весов с пределом измерения до 1,5 кг равна 10 мг.

Относительную плотность образцов $\rho_{\text{отн}}$ определяли путем деления измеренной плотности на плотность беспористого карбида титана 4,92 г/см³. Общую пористость спеченных образцов Π (отношение объема всех пустот к полному объему пористого тела) определяли расчетным методом по формуле:

$$\Pi = 1 - \rho_{\text{отн}}. \quad (12)$$

Для определения открытой и закрытой пористости отожженных образцов также пользовались методом гидростатического взвешивания [94]. Открытая пористость определялась следующим образом:

$$\Pi_{\text{откр}} = (m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}) / (\rho_{\text{ақ}} \cdot V_{\text{обр}}) \times 100\%, \quad (13)$$

где $m_{\text{вл}}$ – масса образца, пропитанного водой;

$m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца;

$\rho_{\text{ақ}}$ – плотность воды;

$V_{\text{обр}}$ – объем образца.

Закрытая пористость определяется как разность общей и открытой пористости:

$$P_{\text{закр}} = P - P_{\text{откр}}. \quad (14)$$

Абсолютная погрешность измерения открытой пористости

$$\Delta P_{\text{откр}} = \sqrt{\left(\Delta m_{\text{вл}} \cdot \frac{\partial}{\partial m_{\text{вл}}} P_{\text{откр}} \right)^2 + \left(\Delta m_{\text{сух}} \cdot \frac{\partial}{\partial m_{\text{сух}}} P_{\text{откр}} \right)^2 + \left(\Delta V_{\text{обр}} \cdot \frac{\partial}{\partial V_{\text{обр}}} P_{\text{откр}} \right)^2}, \quad (15)$$

где $\Delta m_{\text{вл}}$ и $\Delta m_{\text{сух}}$ - приборная погрешность весов, для электронных весов с пределом измерения до 1,5 кг равна 10 мг;

$\Delta V_{\text{обр}}$ – погрешность определения объема образца; определяется с учетом класса точности используемого прибора (в данной работе погрешность определения линейных размеров равна 0,1 мм).

Таким образом определено, что относительная погрешность определения плотности образцов в виде дисков и балочек не превысила 4 %, трубки – 1,0 %, а относительная погрешность определения открытой пористости образцов составила 5 %.

2.3.5. Определение механических свойств

Для исследования механической прочности пористого карбида титана были проведены испытания на трехточечный изгиб спеченных образцов в виде балок, плотность прессовок которых до спекания имела значения 2,1 г/см³. Испытания проводились на установке Инстрон-5848. База испытаний составляла 15 мм, скорость испытаний – 1 мм/мин. Относительная погрешность измерения нагрузки составляла 0,5%.

Были проведены испытания образцов в виде дисков для определения их твердости по методу Роквелла.

2.3.6. Определение размера пор

Определение размера пор в образцах проводилось методом «пузырька» (ГОСТ Р 50516-93. Мембраны полимерные, метод определения точки пузырька плоских мембран). Настоящий стандарт распространяется на полимерные ультра- и микрофльтрационные плоские гидрофильные и гидрофобные мембраны и устанавливает метод определения точки пузырька мембран по дистиллированной воде или спирту. Метод распространяется на мембраны с максимальным размером пор от 0,1 до 15 мкм и заключается 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 тонкую пористую мембрану вымачивается в жидкости и зажимается в ячейку (рис.34). Заполняется ячейка жидкостью так, чтобы поверхность жидкости полностью покрывала поверхность пористой мембраны. В ячейку под мембрану подается газ. Непрерывно измеряется давление газа. Максимальный размер пор рассчитывается по давлению, при котором первый пузырек газа проходит через мембрану.

Глава 3 Исследование процессов консолидации порошков карбида титана

3.1. Прессование порошков карбида титана

Гранулированный порошок плавленого карбида титана прессовали в цилиндрической стальной матрице при давлении 27 – 223 МПа.

При содержании ПВС 1 масс. % после прессования при давлении менее 45 МПа образцы имели низкую прочность, причем края образцов осыпались. Образцы, полученные при более высоких давлениях прессования, имели достаточную прочность для дальнейшей работы с ними. При содержании ПВС 5 масс. % образцы имели достаточную прочность даже при низких давлениях (27 МПа).

Гранулированный гидридно-кальциевый порошок карбида титана прессовали в цилиндрической стальной матрице при давлениях 18 и 13 МПа (плотность дисков 2,06 и 1,91 г/см³, соответственно), а также, для проведения испытаний на прочность, в прямоугольной матрице были спрессованы образцы в виде балочек с плотностью 2,1 г/см³. При содержании ПВС 5 масс. % образцы имели достаточную для манипуляции с ними прочность. При меньших давлениях прессования образцы не были достаточно прочными и осыпались [99].

Гранулированный порошок порционно засыпался в пресс-форму, которая обеспечивает получение образцов в виде стаканов со сферическим дном (рис.15). При этом каждый раз после добавления очередной порции, порошок, находящийся в оболочке, подвергали вибрированию. Это проводилось для обеспечения равномерной плотности засыпки.

Давление прессования было выбрано равным 138 МПа. Необходимое изделие в виде трубки получается отделением закруглённой части образца [100].

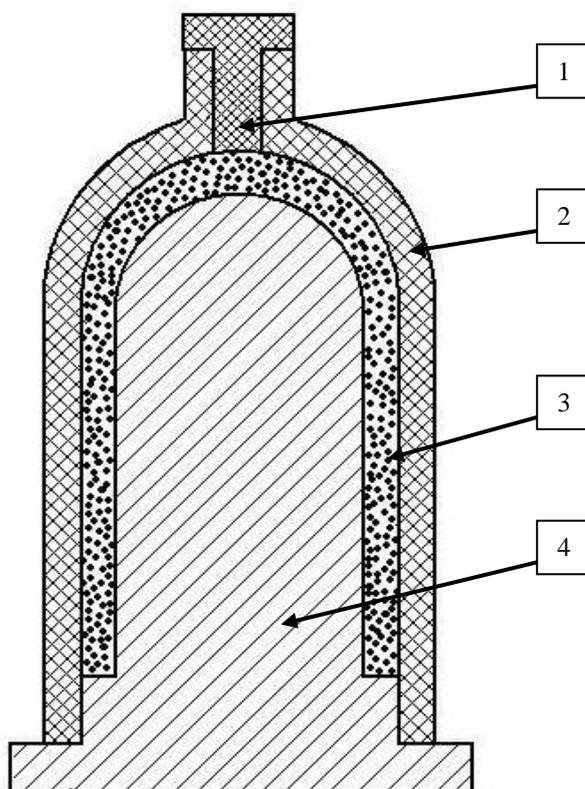


Рис.15 – Схема пресс-формы для получения изделий в виде трубок:

- 1 – пробка, закрывающая отверстие для засыпки порошка,
- 2 – эластичная оболочка, 3 – порошок, 4 – стальной стержень

3.2. Отработка режимов спекания и установление закономерностей спекания порошков карбида титана

Для определения оптимального режима спекания был проведен ряд опытов по спеканию образцов в виде дисков и балочек [99].

Полученные в стальной матрице с внутренним диаметром 26,7 мм прессовки из порошка плавленного карбида титана с 5% масс. ПВС спекали в вакууме по режиму: нагрев за 3 часа до 1500 °С, выдержка при 1500 °С в течение 2 ч, далее охлаждение с печью (рис.16).

Также проводилось спекание прессовок из гидридно-кальциевого порошка карбида титана. Гранулированные порошки с 5 % масс. ПВС, спрессованные в цилиндрической матрице диаметром 26,7 мм и в прямоугольной матрице с

размерами основания $40,0 \times 4,0 \text{ мм}^2$ спекались при температурах 1250, 1350, 1450 и 1550 °С, что составляет $(0,45 \div 0,53) \cdot T_{\text{пл}}$ (температура плавления карбида титана 3140 °С [50]). Режим заключался в нагреве до нужной (1250, 1350, 1450 или 1550 °С) температуры за 2 часа, выдержке при этой температуре в течение 2-х часов и дальнейшем охлаждении с печью.

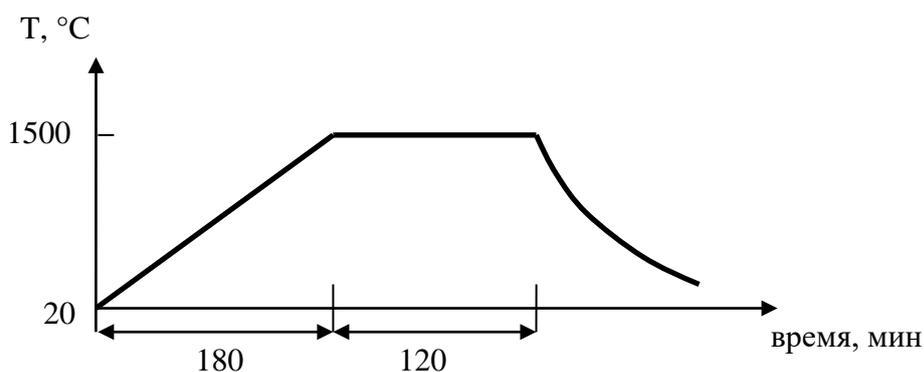


Рис.16 – Режим спекания прессовок в виде дисков из порошка плавленного карбида титана

После определения пористости и исследования механических свойств образцов, спеченных при разных температурах, было принято образцы в виде трубки и тонкой пластинки спекать при температуре 1250 °С.

Спекание трубки из карбида титана проводилось в несколько этапов. На первом этапе при 500°С на воздухе из трубки выжигался ПВС, при этом трубка находилась в засыпке из того же порошка плавленного карбида титана. Засыпка применялась для того, чтобы образец не разрушился после выжигания связующего элемента (ПВС). Далее образец в той же самой засыпке спекался в вакууме: нагрев до 950°С за 2 часа и выдержка около 15 минут при этой температуре, охлаждение с печью. Этот этап обеспечивает упрочнение трубки и при этом ещё возможно отделить её от засыпки. Заключительный этап, при котором происходит окончательное формирование свойств пористого изделия, был проведён по следующему режиму – нагрев до 450°С за ≈ 40 мин, нагрев с 450

до 1250°C за 2 часа, выдержка при этой температуре в течение 2 часов, охлаждение до 450°C за 2 часа, далее охлаждение с печью (рис.17).

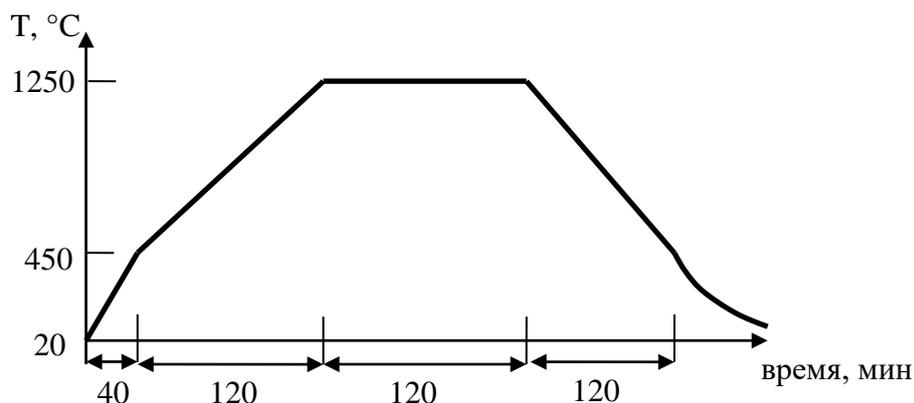


Рис.17 – Режим спекания трубки из порошка гидридно-кальциевого карбида титана

Спекание тонкой пластинки диаметром 71 мм из порошка гидридно-кальциевого карбида титана проводилось в вакууме по режиму, представленному на рис.18. После спекания пластинка сильно деформировалась и утратила свою форму. Поэтому было произведено спекание по такому же режиму, но образец поместили между двумя керамическими плитами небольших размеров – из соображений, что под весом плитки пластинка из карбида титана не сможет деформироваться.

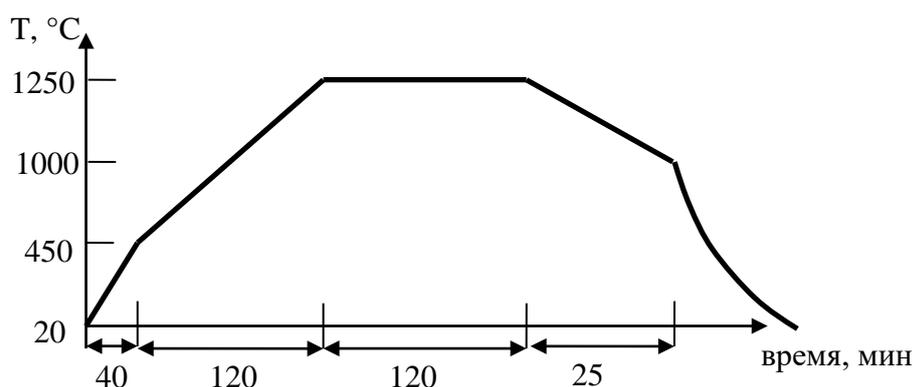
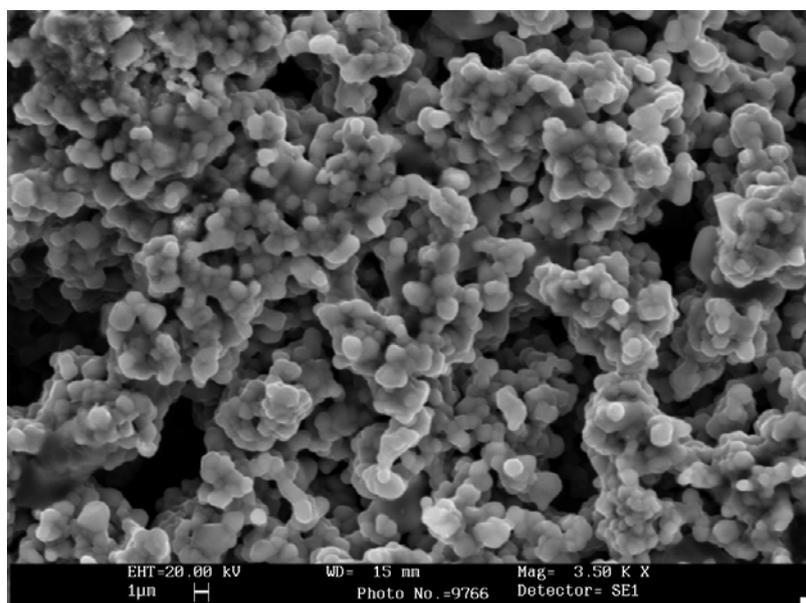
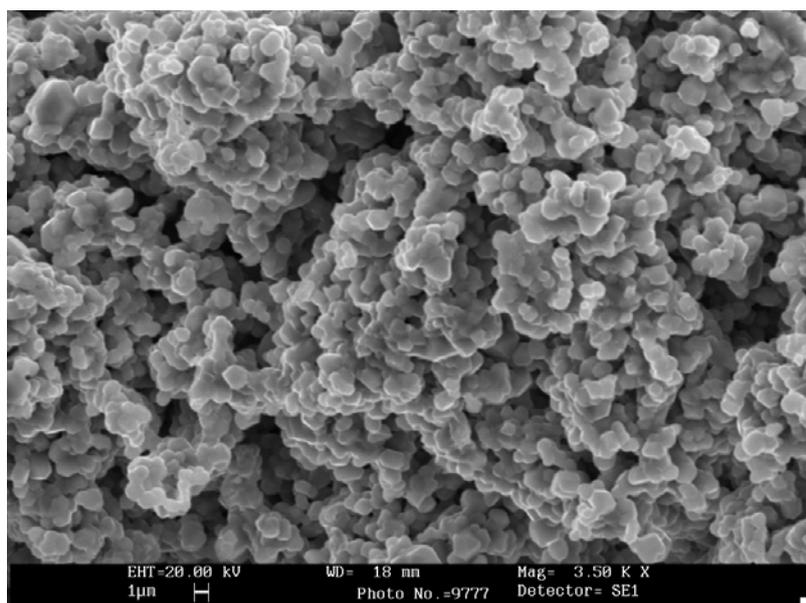


Рис.18 – Режим спекания пластинки из порошка гидридно-кальциевого карбида титана

Для выявления влияния температурных условий на рост зерна были сделаны РЭМ-фотографии некоторых образцов, спеченных при разных температурах (рис. 19, 20, 21).

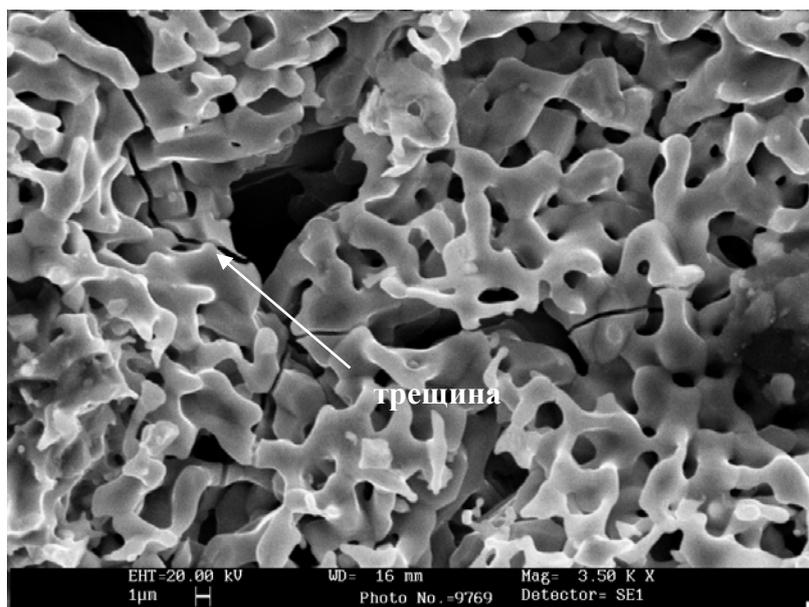


а

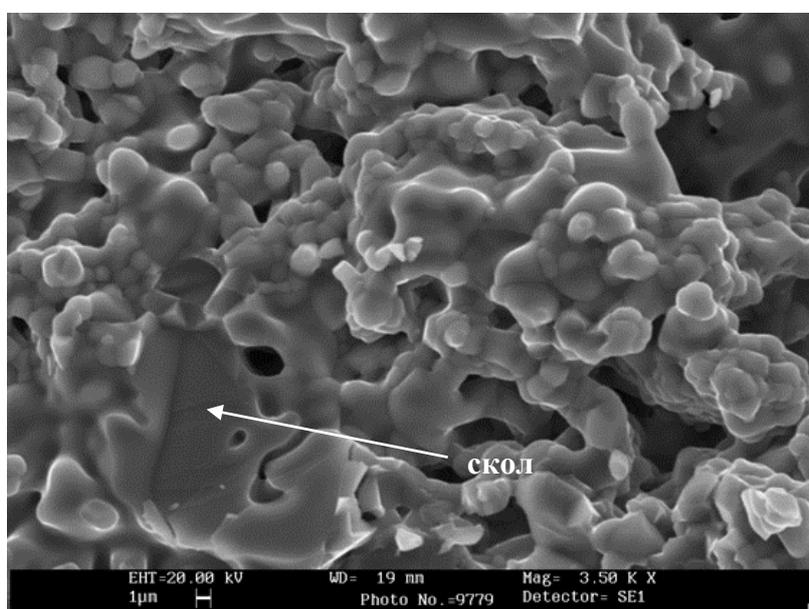


б

Рис. 19. а) Снимок поверхности образца, спеченного при 1250°C; б) Снимок поверхности в месте излома образца, спеченного при 1250°C. Относительная плотность образца 55 %.



а

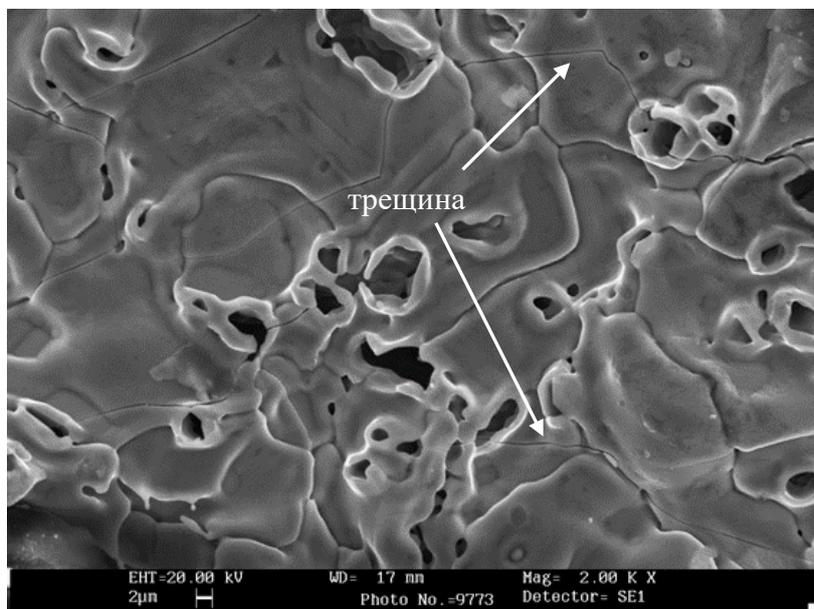


б

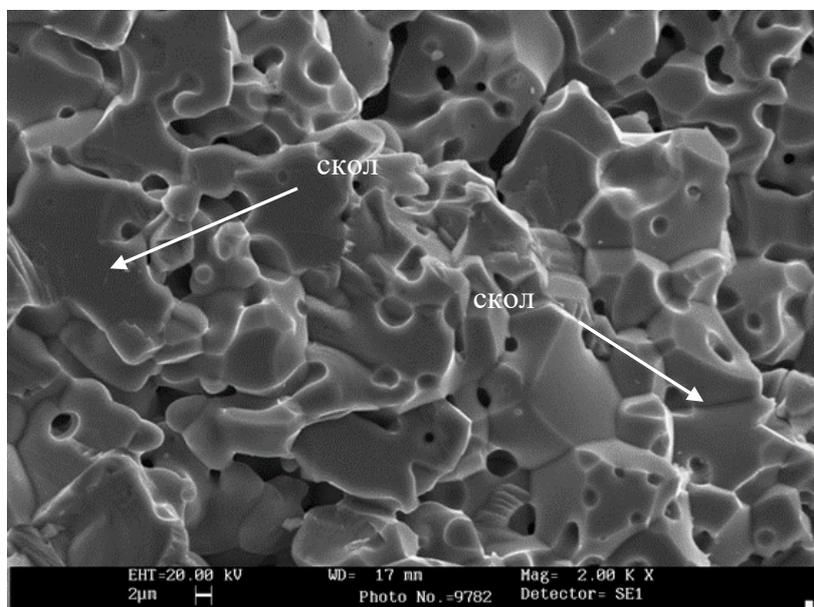
Рис. 20. а) Снимок поверхности образца, спеченного при 1450°С; б) Снимок поверхности в месте излома образца, спеченного при 1450°С
Относительная плотность образца 70 %

По снимкам видно, что при 1250 °С уже произошло частичное спекание порошка карбида титана – заметно оплавление частиц, их взаимное сплавление между собой, присутствует множество пор. При 1450 °С произошло более глубокое спекание порошка, можно заметить наличие трещин, причиной появления которых могли послужить температурные напряжения при охлаждении. При достаточно низкой скорости охлаждения образцов появление трещин, вероятно, можно предотвратить. Уже при 1550°С прошло значительное

припекание частиц порошка. Следует также отметить, что размер частиц у спеченного при 1550 °С образца гораздо больше, чем у образца, спеченного при 1250 °С, что также может являться следствием прошедшей рекристаллизации [91].



а



б

Рис. 21. а) Снимок поверхности образца, спеченного при 1550 °С; б) Снимок поверхности в месте излома образца, спеченного при 1550 °С. Относительная плотность образца 87 %

Характеристики спеченных образцов на основе карбида титана

На [рисунке 22](#) представлены фотографии полученных спеченных образцов в виде таблеток, балок и тонкостенной пластинки.

Пористые среды характеризуются такими параметрами как общая пористость, распределение пористости по объему образца, вид пористости (открытая, закрытая, тупиковая), распределение пор по размерам и другим физико-механическим характеристикам [\[48, 49\]](#).

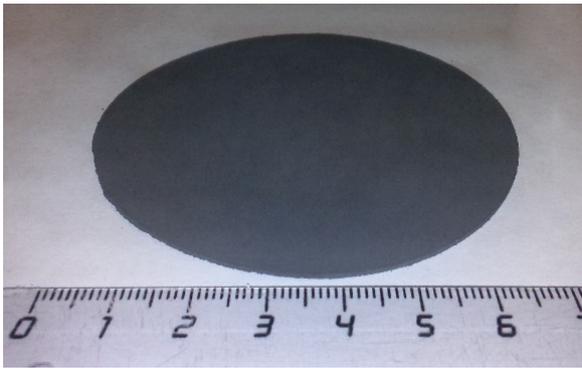
После спекания измерялись геометрические размеры, массу, определяли плотность и пористость образцов. Результаты определения характеристик спеченных образцов (плотность, полная относительная плотность и пористость) из порошка плавленого карбида титана приведены в [таблице 6](#). После спекания полная относительная плотность образцов находится в интервале от 46 до 63 %.

Были проведены исследования распределения пор по размерам. Образец, содержащий 1% ПВС и прессованный при давлении 26,8 МПа, имел недостаточную механическую прочность и разрушился в процессе испытания.

На [рис. 23](#) представлены интегральные кривые распределения пор по размерам (где r – радиус поры): кривая 2 – для образца, полученного при давлении прессования 26,8 МПа и содержащего 1 % ПВС; кривая 3 – для образца, полученного при давлении прессования 112 МПа и содержащего 5 % ПВС; кривая 4 – для образца, полученного при давлении прессования 112 МПа и содержащего 1 % ПВС.

На [рис. 24](#) представлены кривые распределения удельной поверхности пор (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.

Открытая пористость образцов составляла более 97 % от общей пористости.



а



б

Рис. 22 – Фото полученных образцов

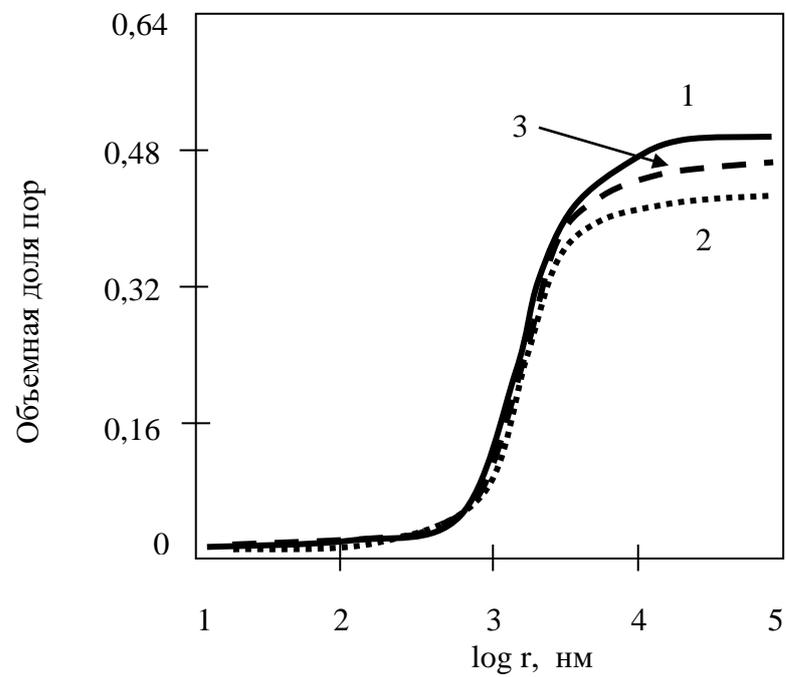


Рис. 23 – Интегральные кривые распределения пор по размерам (r – радиус поры):

1 – давление прессования 26,8 МПа, 1% ПВС;

2 – давление прессования 112 МПа, 5% ПВС;

3 – давление прессования 112 МПа, 1% ПВС

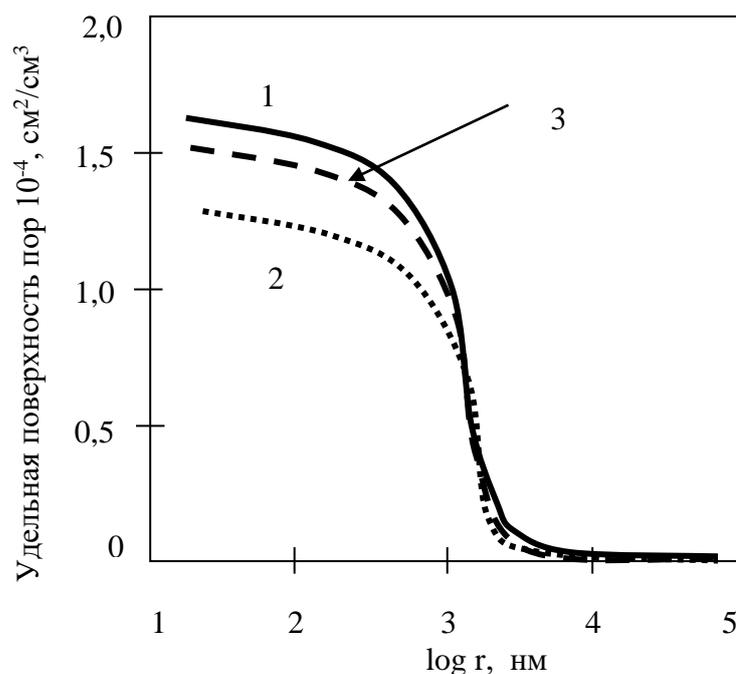


Рис. 24 – Кривые распределения удельной поверхности пор (r – радиус поры):

- 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 TiC также определялись плотность и пористость образцов. Результаты занесены в [таблицы 7](#) и [8](#). Построенная зависимость плотности спеченных образцов от температуры спекания для разных значений плотности прессовок ([рис. 26](#)) носит линейный характер: с увеличением температуры спекания от 1250 до 1550 °C относительная плотность увеличивается от 63,5 до 67 % для образцов с плотностью 1,91 г/см³, и от 67 до 71,5 % - для образцов с плотностью 2,06 г/см³. Также по полученным данным был построен график зависимости открытой пористости спеченного TiC от температуры спекания для разных значений плотности прессовок ([рис. 27](#)).

Методом гидростатического взвешивания была определена плотность спеченной трубки из порошка гидридно-кальциевого карбида титана, значение которой составило 3,03 г/см³ (относительная плотность 61,5 %). Значение открытой пористости составило не менее 32,6 %.

На [рис. 25](#) представлена фотография полученной трубки.



Рис. 25 – Фотография полученной трубки из порошка карбида титана

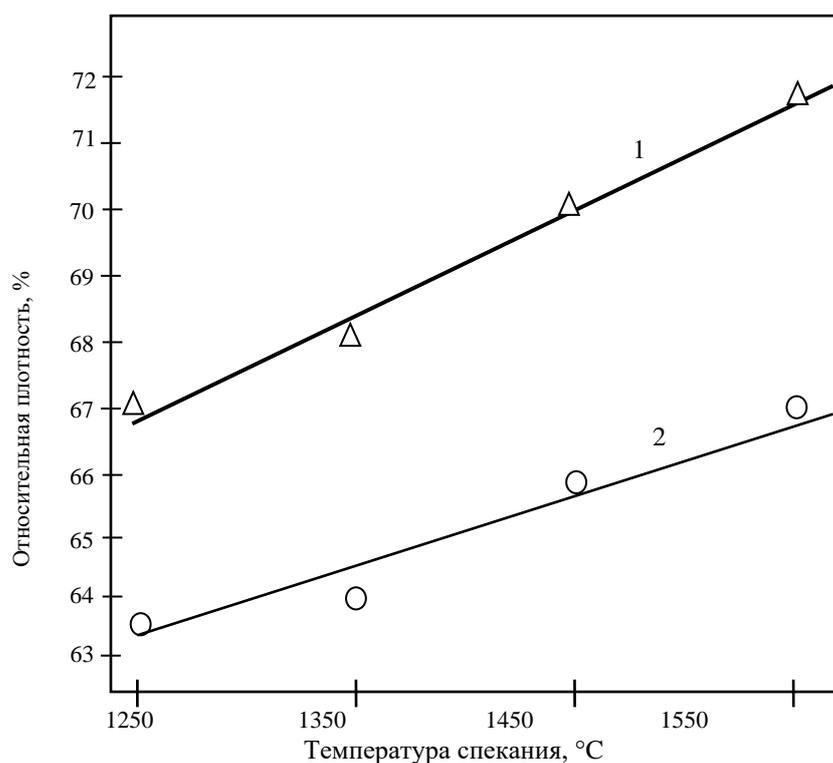


Рис. 26 – Зависимость плотности спекенного карбида титана от температуры спекания для разных значений плотности прессовок:

1 – плотность прессовок $2,06 \text{ г/см}^3$; 2 – плотность прессовок $1,91 \text{ г/см}^3$

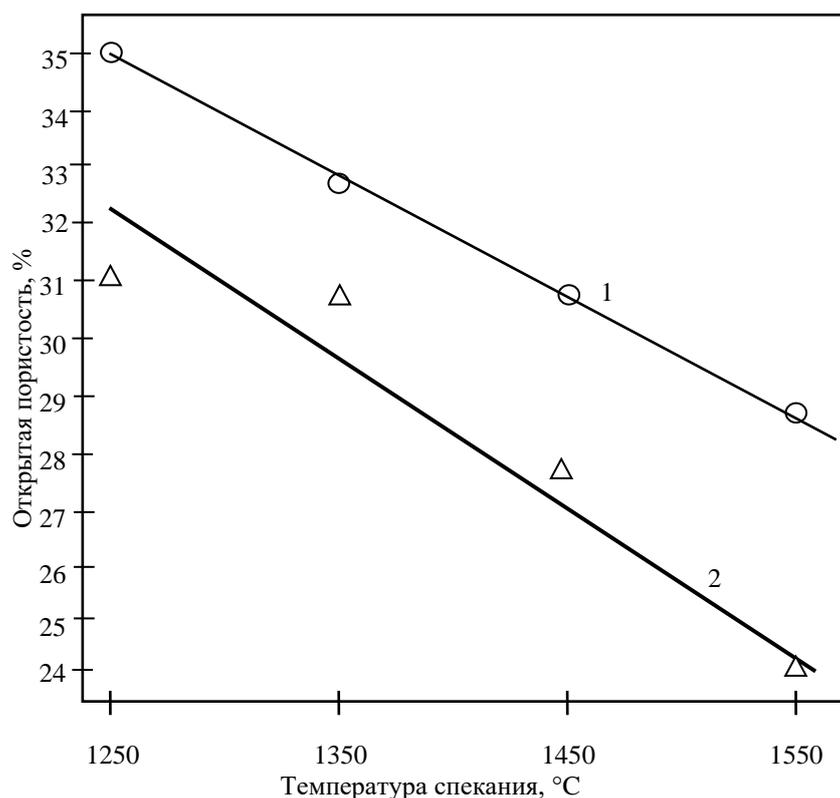


Рис. 27 – Зависимость открытой пористости спеченного карбида титана от температуры спекания для разных значений плотности прессовок:
 1 – плотность прессовок 1,91 г/см³, 2 – плотность прессовок 2,06 г/см³

3.3. Диаграммы спекания порошков карбида титана

Спекание порошковых компактов может приводить к возрастанию их плотности, при этом происходит образование и рост перешейков между частицами [101-103]. Механизмы, которые могут вносить вклад в эти процессы в чистой однокомпонентной системе, представлены на рисунке 28; механизмы представляют собой диффузионный перенос вещества к растущему перешейку [104-108]. Общей движущей силой всех механизмов является уменьшение площади поверхности и, следовательно, поверхностной свободной энергии системы.

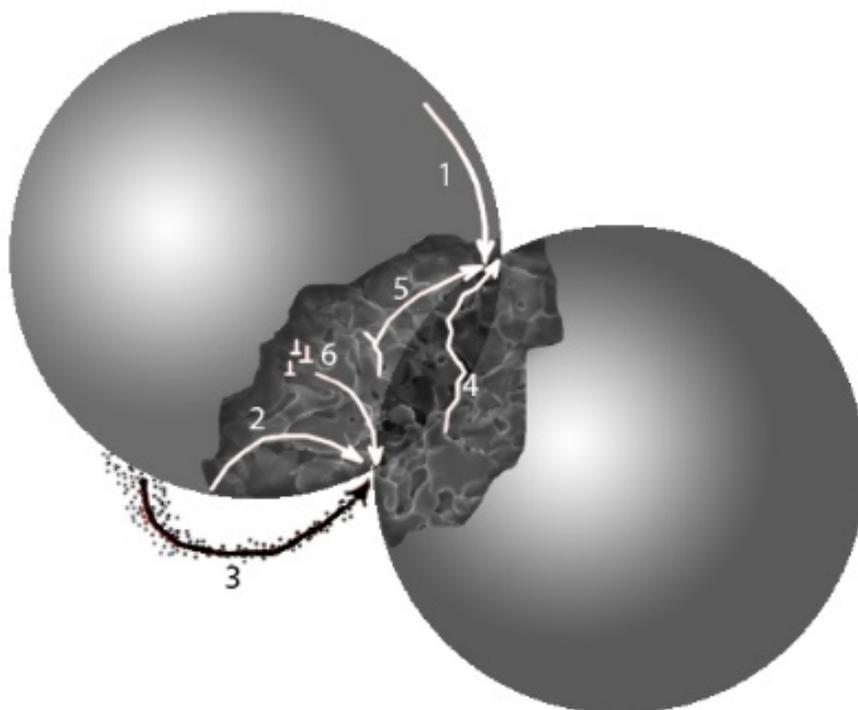


Рис. 28 – Диффузионные механизмы спекания: 1 – поверхностная диффузия от поверхности частиц, 2 – объемная диффузия от поверхности частиц, 3 – перенос пара с поверхности частиц, 4 – зернограничная диффузия от источника на границе зерна, 5 – объемная диффузия от источника на границе зерна, 6 – объемная диффузия от дислокаций

Ситуация усложняется для двухкомпонентных систем: в таких системах (например, сплавах) присутствует два диффундирующих элемента, которые движутся к перешейку с разными скоростями, а, например, в керамиках коэффициент диффузии может сильно меняться в зависимости от стехиометрии.

В работе рассматривалось спекание двухкомпонентной системы $\text{TiC}_{0.97}$ в отсутствие внешнего давления. В карбиде титана диффузии обоих компонентов связаны и определяются диффузией титана, поскольку коэффициент диффузии титана примерно в 10^4 раз меньше коэффициента диффузии углерода в карбиде

титана [46, 109]. При этом, параметры самодиффузии T_i в TiC_x не зависят от x [110].

По диаграммам спекания, построенным в координатах «относительный радиус перешейка x/a (где x – радиус перешейка, a – радиус частиц) – гомологическая температура $T/T_{пл}$ (где $T_{пл}$ – температура плавления)», для данной температуры и размера перешейка можно определить доминирующий механизм спекания и скорость роста перешейка. Построение диаграмм проводится по скоростным уравнениям, описывающим рост перешейка для каждого механизма [104]. Однако следует предупредить о невысоком, но достаточном уровне точности этих уравнений и, соответственно, диаграмм, построенных по этим уравнениям.

В процессе спекания можно выделить несколько стадий, на каждой из которых для отдельного механизма принимается соответствующее скоростное уравнение. Первоначальная стадия (обозначаемая далее как нулевая) описывает формирование перешейка, вызванное межатомными силами, когда происходит соприкосновение частиц порошка (адгезия). На следующей стадии (стадия 1) еще можно различить частицы порошка. На последней стадии (стадия 2) перешейки между частицами уже достаточно большие, а поры становятся изолированными и сферическими (принимается во внимание модель спекания порошка с круглыми частицами).

На стадии адгезии межатомные силы, действующие между двумя контактирующими частицами, приводят к тому, что частицы деформируются, образуя перешеек. Для абсолютно чистых частиц верхний предел радиуса перешейка $x \cong \left(\frac{\gamma_{эфф}}{a\mu}\right)^{\frac{1}{3}} a$, где $\gamma_{эфф}$ – эффективная поверхностная энергия, полученная аппроксимацией для чистой поверхности: $\gamma_{эфф} \cong 2\gamma_S - \gamma_B$. Адгезия может играть важную роль в поведении частиц субмикронного и наноразмера, поскольку в этих случаях сформированный межатомными силами перешеек относительно велик. Авторы статьи [104] предполагают, что скорость сведения частиц вместе на стадии адгезии по порядку близка к скорости звука.

На первой стадии спекания действуют все шесть механизмов переноса вещества. Скорости роста перешейка описываются уравнениями:

1. поверхностной диффузии от поверхности частицы (механизм 1)

$$\dot{x}_1 = 2D_s \delta_s F K_1^3 \quad (16)$$

2. объемной диффузии от поверхности (механизм 2)

$$\dot{x}_2 = 2D_V F K_1^2 \quad (17)$$

3. переноса вещества с поверхности частиц через поры (механизм 3)

$$\dot{x}_3 = P_V F \left(\frac{\Omega}{2\pi\Delta_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

4. переноса вещества по границам зерен от источника на границе зерна (механизм 4)

$$\dot{x}_4 = \frac{4D_B \delta_B F K_2^2}{x} \quad (19)$$

5. объемной диффузии от источника на границе зерна (механизм 5)

$$\dot{x}_5 = 4D_V F K_2^2 \quad (20)$$

6. объемной диффузии от дислокации (механизм 6)

$$\dot{x}_6 = \frac{4}{9} K_2 N x^2 D_V F \left(K_2 - \frac{3}{2} \frac{\mu}{\gamma_s a} \right) \quad (21)$$

На последней стадии действуют механизмы переноса вещества по границам зерен от источника на границе раздела между частицами и объемной диффузии от

тех же источников. Уравнение, описывающее вклад первого из указанных механизмов, выглядит следующим образом:

$$\dot{x}_7 = \frac{1}{16} D_B \delta_B F K_3^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{x_f K_3}{2}\right)^{-\frac{3}{4}}} \quad (22)$$

Для объемной диффузии от источников на границе раздела между частицами использовалось следующим скоростным уравнением:

$$\dot{x}_8 = \frac{1}{16} x D_V F K_3^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{x_f K_3}{2}\right)^{-\frac{3}{4}}} \quad (23)$$

Обозначения, используемые при расчетах приведены в [таблице 4](#).

Для круглых частиц принимается $x_f = 0.74a$.

Выражения для разницы радиусов кривизны:

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \cdot \left(1 - \frac{x}{x_f - \left(\frac{f}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot a} \right) \quad (24)$$

$$K_2 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} \right), \quad (25)$$

$$K_3 = \frac{2}{\rho_2}, \quad (26)$$

где $\rho_1 = [x^2 / 2(a - x)]$ и $\rho_2 = x_f - x$.

Чтобы построить диаграммы спекания, необходимо решить систему пар скоростных уравнений $\dot{x}_i = \dot{x}_j$, где $i \neq j$, $i=1, \dots, 8$, $j=1, \dots, 8$. Решение дает уравнения границ, отделяющих области на графике «относительный радиус перешейка – гомологическая температура», в которых скорость спекания по одному механизму

больше, чем по другому. На этих границах два механизма дают равные вклады в скорость спекания.

В работе были опущены механизм переноса вещества с поверхности частиц через поры (механизм 3) и механизм неустановившейся ползучести (механизм 6) ввиду их пренебрежимо малого вклада по сравнению с другими механизмами [104].

Для построения диаграмм спекания использовались следующие значения требуемых величин (таблица 5) [46, 109, 111-113]. Не все механизмы, дающие вклад в спекание, отображены на диаграммах, ввиду их пренебрежимо малого вклада по сравнению с другими механизмами.

Таблица 4 – Обозначения величин

Обозначение	Величина
a	радиус частицы
x	радиус перешейка
x_f	конечное значение x , когда достигнута 100-процентная плотность
ρ, ρ_1, ρ_2	радиусы кривизны перешейка
K_1, K_2	разницы радиусов кривизны, вызывающие диффузионные потоки
D_s	коэффициент поверхностной диффузии
D_v	коэффициент объемной диффузии
D_b	коэффициент зернограничной диффузии
δ_s	эффективная толщина поверхности
δ_b	эффективная толщина границы зерна,
γ_s	поверхностная свободная энергия
γ_b	свободная энергия границы зерна
Ω	объем атома или молекулы
k	постоянная Больцмана
T	абсолютная температура

$T_{пл}$	температура плавления
F	$\gamma_s \Omega/kT$ (обычно порядка 10^{-6} см)
f	объемная часть пор

Таблица 4 (продолжение)

Обозначение	Величина
Δ_0	теоретическая плотность
N	плотность дислокаций
μ	модуль сдвига

Таблица 5 – Свойства титана и карбида титана

Величина	Значение
Атомный объем TiC $\Omega, \text{м}^3$	$2 \cdot 10^{-29}$
Температура плавления TiC $T_{пл}, \text{К}$	3523
Модуль сдвига TiC $\mu, \text{Н/м}^2$ при 300 (К)	$1.93 \cdot 10^{11}$
Плотность TiC, г/см^3	4,9
Свободная поверхностная энергия TiC $\gamma_s, \text{Н/м}$	1.65
Эффективная толщина границы зерна TiC $\delta_B, \text{м}$	$10 \cdot 10^{-10}$
Эффективная толщина поверхности TiC $\delta_s, \text{м}$	$3 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент D_V для объемной диффузии Ti в TiC, $\text{м}^2/\text{с}$	4.4
Энергия активации Q_V для объемной диффузии Ti в TiC, кДж/моль	740
Коэффициент $\delta_B D_{об}$ для зернограничной диффузии Ti в TiC, $\text{м}^3/\text{с}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Энергия активации Q_B для зернограничной диффузии Ti в TiC, кДж/моль	543
Коэффициент D_s для поверхностной диффузии Ti в TiC, $\text{м}^2/\text{с}$	1,5
Энергия активации Q_s для поверхностной диффузии Ti в TiC, кДж/моль	500

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 [104, 114]. 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 T_iC). Поэтому в работе было решено применить некоторый волюнтаризм, который, как можно предположить, не скажется при качественном построении диаграмм: 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 приблизительно равной 500 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель для коэффициента поверхностной диффузии D_{s0} равным $1,5 \text{ м}^2/\text{с}$. При этом в качестве сравнения использовались данные для энергий активации и коэффициентов диффузии вольфрама [115].

На рис. 29 и рис.30 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 данных экспериментальных 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

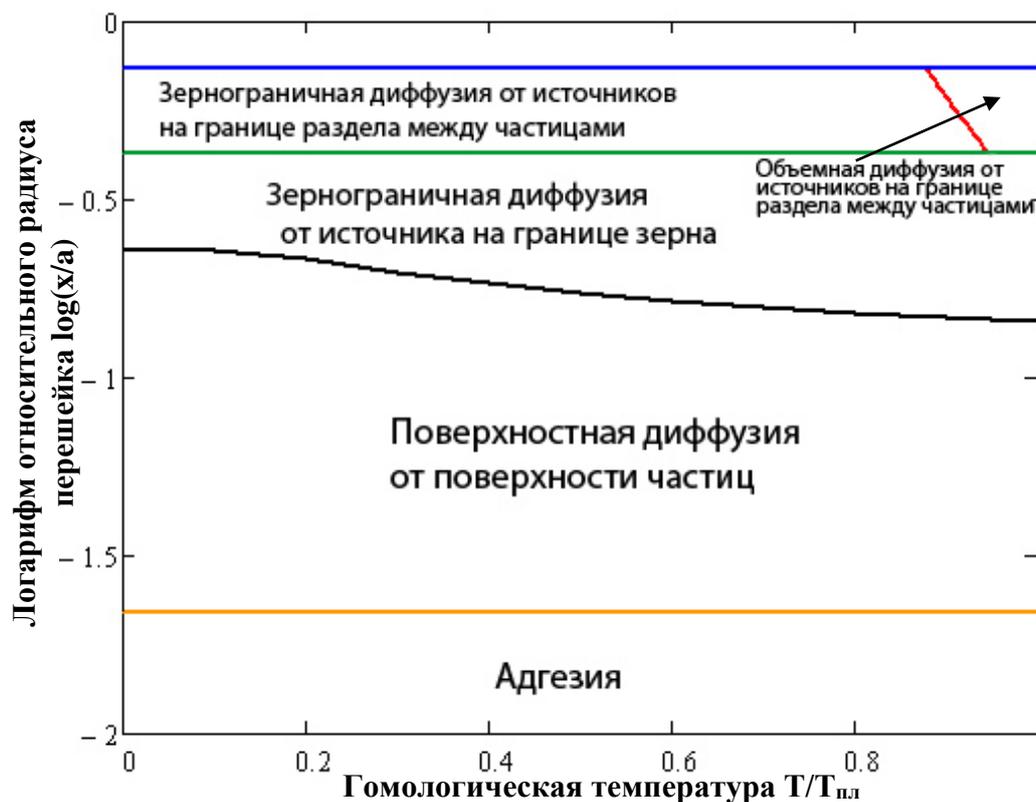


Рис. 29 – Диаграмма спекания порошка карбида титана с размером частиц 130 нм

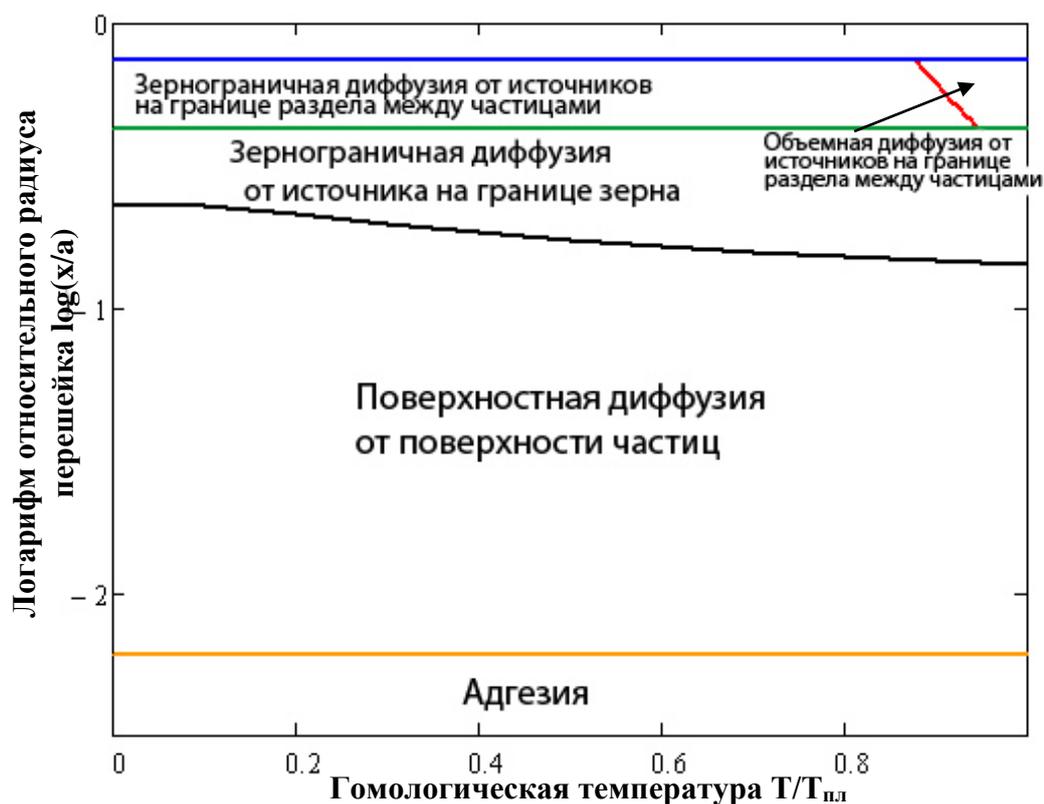


Рис. 30 – Диаграмма спекания порошка карбида титана с размером частиц 6 мкм

перешейка (вызванного адгезией), в то время как остальные поля диаграммы не меняются.

По диаграммам видно, что на ранней стадии спекания нано- и микропорошков доминирующим механизмом является поверхностная диффузия титана к перешейку (механизм 1). 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.

Глава 4. Механические свойства

Для исследования механической прочности пористого карбида титана были проведены испытания на трехточечный изгиб (ГОСТ 14019-2003) спеченных образцов в виде балок, плотность прессовок которых до спекания имела значения $2,1 \text{ г/см}^3$. Результаты представлены в [таблице 7](#). 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 [\[116\]](#).

По представленным результатам можно увидеть, что предел прочности имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры спекания в пределах температур 1250 – 1550 °С. 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. 19 – 21](#) представлены фотографии микроструктуры некоторых образцов. По снимкам видно, что после спекания при 1450 и 1550 °С на образцах можно заметить наличие трещин, причиной появления которых могли послужить температурные напряжения при охлаждении [\[117\]](#). По-видимому, это является причиной снижения прочности образцов с ростом температуры спекания и при достаточно низкой скорости охлаждения образцов появление трещин можно предотвратить. По фотографиям микроструктуры изломов образцов, спеченных при высоких температурах, замечено, 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 [\[117\]](#).

Были проведены испытания образцов в виде дисков для определения их твердости по методу Роквелла (ГОСТ 9013-059). Результаты представлены в [таблице 8](#). 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) [85], а также ограниченностью количества измерений. Последнее обусловлено тем, что полученный пористый материал довольно хрупкий и при некоторых внедрениях алмазного индентора под нагрузкой 60 кг образцы разрушались [116].

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 [29, 44, 52]. 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.

Таблица 6 – Характеристики спеченных образцов из порошка плавленного карбида титана

Содержание ПВС, масс. %	Давление прессования, МПа	Масса, г	Диаметр, мм	Высота, мм	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Общая пористость, %
1	112	5,81	26,4	3,5	3,08	62,5	37,5
1	26,8	5,67	26,3	4,2	2,55	51,8	48,2
5	112	5,89	26,3	3,8	2,85	58,0	42,0
5	26,8	5,81	26,3	4,8	2,28	46,4	53,6

Таблица 7 – Характеристики образцов в виде балок

Температура спекания, °С	Масса m, г	Размеры l ₁ ×l ₂ ×l ₃ , мм ³	Относительная плотность спеченных образцов, %	Открытая пористость спеченных образцов, %	Прочность спеченных образцов σ _{изг} , МПа
1250, без пропитки в воде	1,92	3,3×5,3×33,2	67,3	32,7	87,3
1350, без пропитки в воде	1,92	3,1×5,2×31,8	73,0	28,5	81,0
1450, без пропитки в воде	1,90	3,1×5,2×32,4	76,4	19,6	89,0
1550, без пропитки в воде	1,66	3,0×4,9×31,5	73,2	19,8	69,7
1550, без пропитки в воде	1,82	3,1×5,1×31,8	73,2	21,8	71,4
1250, пропитка в воде 1 ч	1,89	3,2×5,1×32,3	67,3	32,7	91,4
1350, пропитка в воде 1 ч	1,92	3,1×5,2×31,7	74,0	28,7	95,0
1450, пропитка в воде 1 ч	1,92	3,3×5,3×33,2	76,0	19,5	66,7
1550, пропитка в воде 1 ч	1,81	3,1×5,1×31,9	72,8	17,3	84,7
1550, пропитка в воде 1 ч	1,64	3,0×4,8×31,6	73,6	19,9	73,6

Таблица 8 – Характеристики образцов в виде дисков

Температура спекания $T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Масса m, г	Диаметр, мм	Высота образца, мм	Относительная плотность ρ, %	Открытая пористость $P_{\text{откр}}$, %	Твердость по Роквеллу HRA	Погрешность среднего значения твердости Δ HRA
1250	5,54	22,1	4,4	66,7	32,0	55	4
1250	5,50	22,0	5,0	58,8	39,5	59	5
1350	5,08	21,5	4,2	67,7	30,8	46	7
1350	5,07	21,4	4,5	63,6	32,7	50	10
1450	5,00	21,2	4,1	70,2	27,6	56	10
1450	5,00	21,2	4,4	66,2	30,6	46	8
1550	5,05	21,1	3,8	77,2	19,6	67	5
1550	5,06	21,0	4,4	67,5	28,2	57	12

Глава 5. Получение градиентной пористой структуры на основе порошков карбида титана

Фильтрующий материал со слоистой структурой был получен в два этапа [118]. На первом проводилось формование на гидравлическом прессе (рис. 31) и спекание высокопористой подложки из грубодисперсного порошка карбида титана. Спекание проводилось в шахтной электропечи СШВ-1.25/24-И1 в вакууме 10^{-7} Па. Далее создавался селективный фильтрующий тонкопористый слой. Для этого на уже спеченную подложку наносилась методом spin-coating суспензия частиц ультрадисперсного порошка карбида титана и порошков никеля и молибдена и далее подвергали образец термообработке в вакууме. Применение добавок никеля и молибдена к основному материалу обусловлено тем, что, как известно, 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 [119, 120].

Для создания высокопористой основы использовался порошок карбида титана фракцией менее 56 мкм, полученного методом плавления в электродуговой печи расходуемого электрода в графитовом тигле с его последующим дроблением и рассевом [99]. Рентгенограмма порошка и РЭМ-фотография представлены на рисунке 11.

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



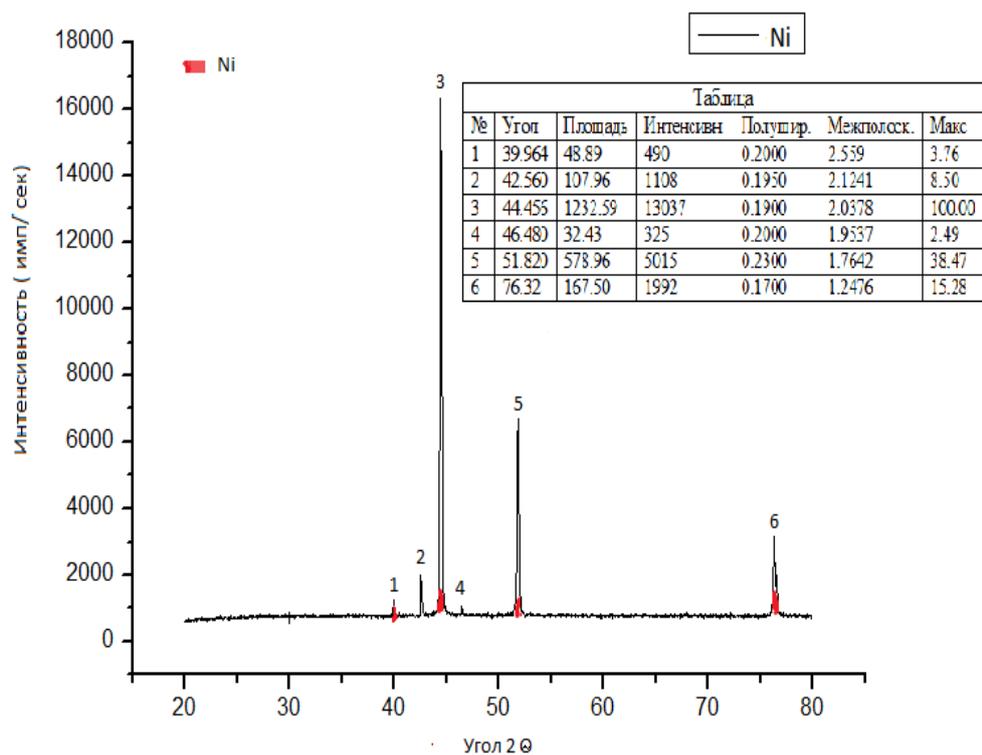
Рис. 31 –
Гидравлический
пресс

дефектов, таких как микротрещины, расколы, возникающие при высокотемпературном спекании и влияющие на механические свойства материала, а также сократить диффузионное зарастание пор [121-123]. При этом высокопористая структура характеризуется малым сопротивлением потоку фильтруемой среды [119].

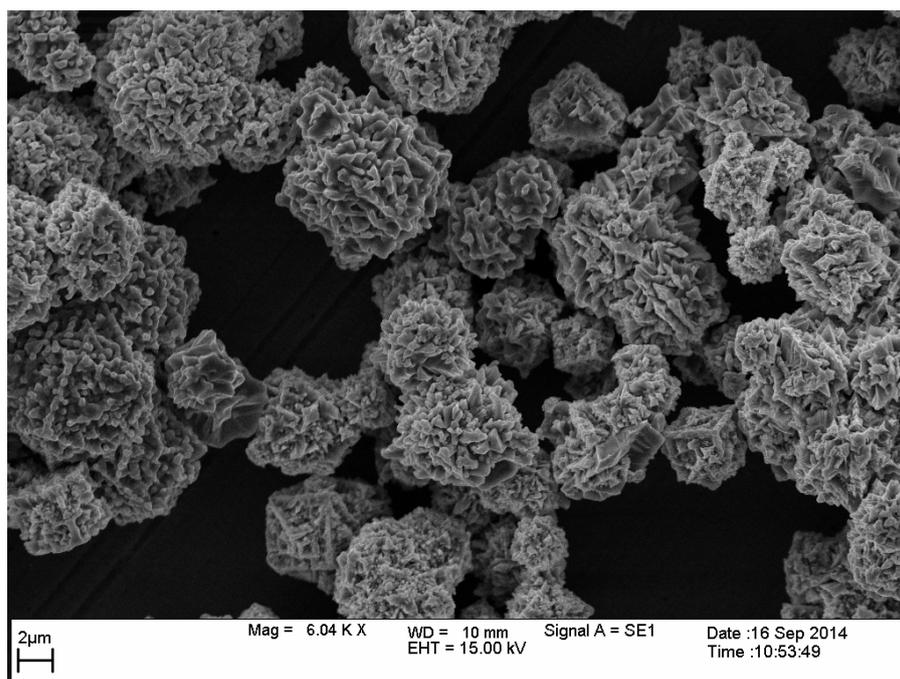
Селективный фильтрующий слой с более мелкими порами получался путем последовательного нанесения тонкопористых слоев и термообработки. Это позволяет создать структуру с высокой эффективностью улавливания высокодисперсных загрязнений. Слои наносились путем покрытия фронтальной поверхности образца тонким 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 использовался монокристаллический порошок карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом [99]. Результаты рентгенофазового исследования и растровая электронная микроскопия представлены на [рис. 9](#).

Используемые в работе порошки никеля марки ПНК-УТ-1 и молибдена ПМ99,5 были также исследованы на фазовый состав и была проведена электронная микроскопия [124, 125]. Результаты рентгеноструктурного анализа и изображение частиц порошков никеля и молибдена представлены на [рис. 32](#) и [рис. 33](#), соответственно. Применяемые в работе порошки обладают хорошей способностью к смешиванию благодаря развитой форме и большой удельной поверхности. Поэтому смешение порошков проводилось вручную в керамической ступке.

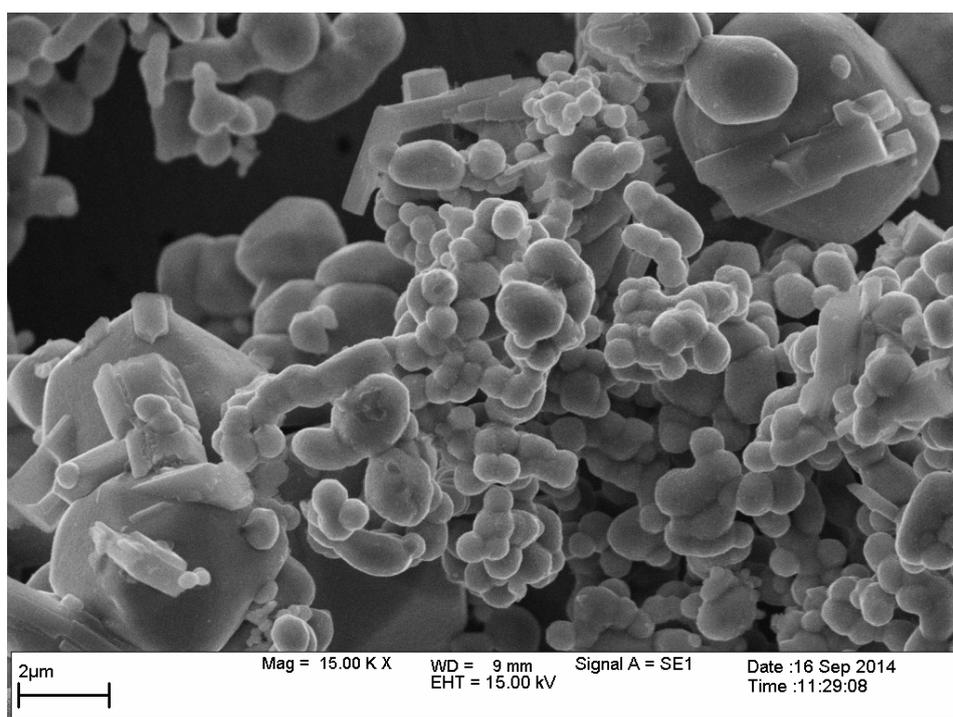
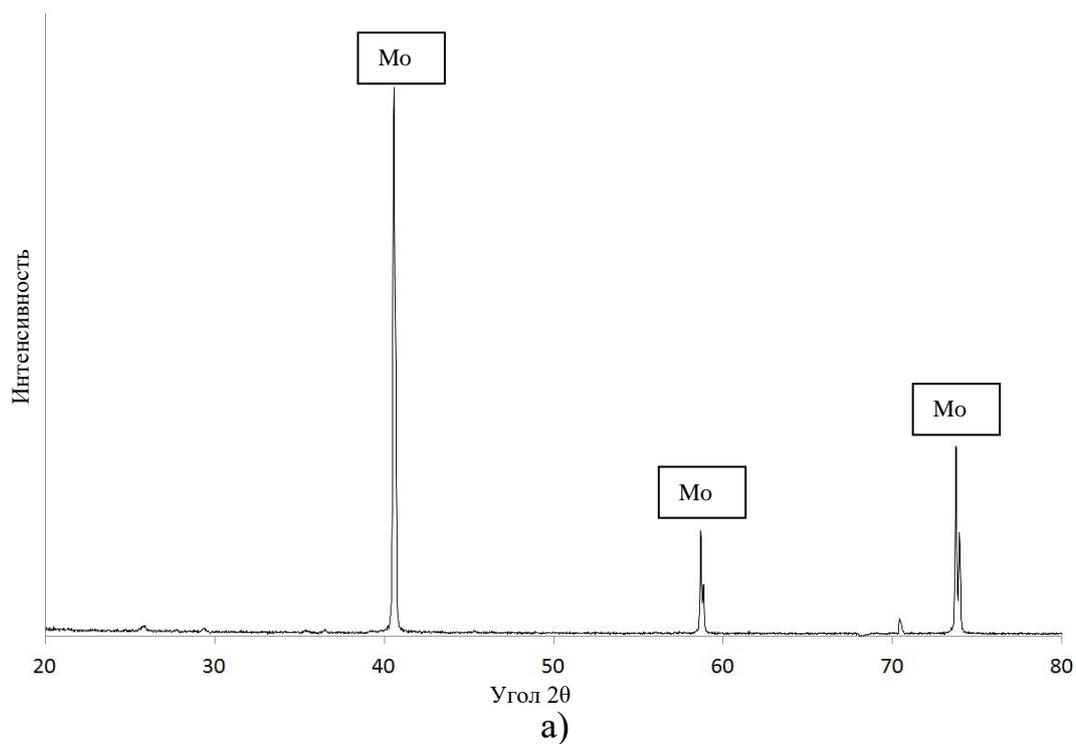


а)



б)

Рис. 32 – Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка никеля ПНК-УТ-1



б)

Рис. 33 – Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка молибдена

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 [16].

Так для пористой корундовой керамики установлена весьма сложная зависимость коэффициента газопроницаемости от пористости и размера пор, которая может быть выражена эмпирическим уравнением:

$$K = 0,32\Pi^{1,8}R^{1,6}, \quad (27)$$

где K – коэффициент газопроницаемости, мкм^2 (какое количество флюида в единицу времени протекает через единицу площади и единицу толщины пористого тела при единице разности давления с обеих сторон испытуемого образца), R – средний размер пор, Π – плотность в долях единицы [126].

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

$$V_k = \pi R^4 \tau (P_1 - P_2) / 8 \mu h, \quad (28)$$

где V_k – количество флюида, протекающее через один капилляр;

R – радиус капилляра, см;

P_1 и P_2 – давление соответственно на входе и выходе капилляра, 10^{-5} Н/см²;

h – длина капилляра, или высота образца, см;

μ – вязкость флюида, пз;

τ – время, с.

Практически коэффициент проницаемости K рассчитывают по следующему уравнению:

$$K = \mu h V \times 2P / (S \tau \times (P_1^2 - P_2^2)) \text{ Пм (перм)}, \quad (29)$$

где V – объем газа, проходящего через испытуемый образец, см^3 ;

h – высота образца, см ;

S – площадь образца, см^2 ;

μ – вязкость газа, пз ;

τ – время, с ;

P – давление, при котором определяется объем газа, 10^{-5} Н/см^2 ;

P_1 и P_2 – давление газа соответственно до образца и после образца, 10^{-5} Н/см^2 .

Применительно к определенному газу из формулы можно исключить величину вязкости [127].

Установлено, что уравнение Пуазейля можно применять лишь в условиях, при которых справедлив закон Дарси, согласно которому расход линейно связан с потерей напора. Поскольку высота и площадь образца известны, определение коэффициента газопроницаемости практически сводится к измерению скорости протекания (расхода) газа V/τ в зависимости от разности давления [127, 128].



Рис.34 – Внешний вид ячейки для определения размера пор методом пузырька

Способ изготовления материала с градиентной пористой структурой заключается в следующем. Первоначально крупнозернистый порошок плавного карбида титана перемешивался с добавкой 7,5 масс. % никеля и 2,5 масс. % молибдена. После введения в шихту раствора связующего, она просушивалась и

формовалась одноосным прессованием в цилиндрической матрице при давлении ~75 МПа. Полученная прессовка в дальнейшем подвергалась термообработке при температуре 1250 °С 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 получались образцы в виде таблеток диаметром 38,0 мм и высотой 5,5 мм, достаточно прочные для манипулирования с ними. Следует отметить, что спекание образца из того же порошка плавящего 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. Далее были проведены эксперименты по определению проницаемости полученного материала и наибольшего размера пор. Данные представлены в [таблице 10](#).

Впоследствии, на фронтальную поверхность полученного высокопористого образца методом spin-coating наносилась суспензия 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 °С. 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 [рис. 35](#) можно заметить наличие в объеме образца области с грубопористой (размер пор ~10 мкм) структурой и поверхностный слой с более мелкими порами. На [рис. 36](#) представлено РЭМ изображение микроструктуры крупнопористой подложки. Хорошо видно, как в результате спекания произошло «обволакивание» частиц порошка карбида титана сплавом никеля и молибдена, что подтверждает хорошую смачиваемость этими металлами [[91](#), [114](#)].

Результаты исследования полученных пористых образцов представлены так же в [таблице 9](#). Обработка экспериментальных данных позволила определить

такие характеристики спеченного образца, как пористость, проницаемость и максимальный размер пор (тонкость фильтрации). Результаты расчетов представлены в [таблице 10](#).



Рис.35 – Микрофотография приповерхностной области образца

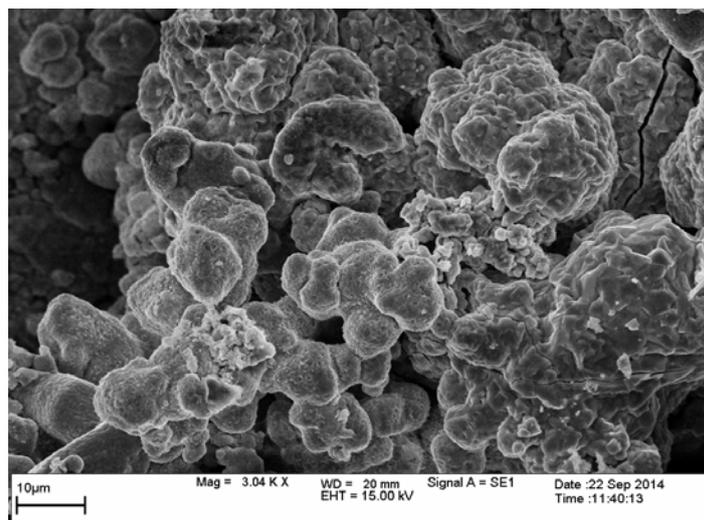


Рис.36 – Микрофотография спеченного образца

Таблица 9 – Результаты исследования пористых образцов на проницаемость

Образец	Поток воздуха через образец при перепаде давления 0,05 МПа, л/(мин×см ²)	Поток воздуха через образец при перепаде давления 0,1 МПа, л/(мин×см ²)	Поток воды через образец при перепаде давления 0,05 МПа л/(мин×см ²)	Поток воды через образец при перепаде давления 0,1 МПа, л/(мин×см ²)	Давление, при котором появляется первый пузырек воздуха на поверхности образца, 10 ⁻¹ МПа
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 10 – Характеристики полученного пористого материала

Образец	Общая пористость, %	Тонкость фильтрации, мкм	Проницаемость при перепаде давления 0,05 МПа, рассчитанная по формуле (29), нПм
До нанесения селективного слоя	39	0,46	5,7
С селективным слоем	~39	0,32	4,1

Как можно заметить, нанесение селективного слоя и его спекание при температуре 1000 °С 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.

Таким образом синтезированы фильтры, изотропная пористая структура которых обладает следующими характеристиками: тонкость фильтрации около 460 нм при общей пористости 39 %, газовая проницаемость 5,7 нПм при перепаде давления 0,05 МПа. Также синтезированы фильтры с градиентной структурой с тонкостью фильтрации 320 нм и газовой проницаемостью 4,1 нПм при перепаде давления 0,05 МПа. Расход воды при перепаде давления 0,05 МПа на фильтре с градиентной структурой составлял 3 л/(ч×см²). Расход газа при перепаде давления 0,05 МПа на фильтре с градиентной структурой составлял около 19 л/(мин×см²).

Многократная регенерация фильтров осуществляется обратным импульсным потоком очищенной воды или высокотемпературным отжигом.

Общие 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 г/см³, и от 67 до 71,5 % для образцов с первоначальной плотностью 2,06 г/см³.

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 нПм при перепаде давления 0,05 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).

Список литературы

1. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука. 1996. – 159 с.
2. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Уваров В.И. Капиллярно-пористые СВС-материалы для фильтрации жидкостей и газов // Наука-производству. 2001. № 10. С. 28-32.
3. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1980, 496 с.
4. Витязь П.А. Фильтрующие элементы: свойства, области применения, технология изготовления. Минск: НИИ ПМ с ОП. – 1999. – 304 с.
5. Nita R., Schaeublin G., Victoria M. Impact of radiation on the microstructure of nanocrystalline materials // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – v. 329-333. – pp. 953-957.
6. Kilmametov A.R., Gunderov D.V., Valiev R.Z. et al. Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy // Scripta Materialia. – 2008. – v.59. – p. 1027-1030.
7. Kurushita H., Kobayashi S., Nakai K. et al. Development of ultra-fine grained W-(0.2-0.8)wt% TiC and its superior resistance to neutron and 3 MeV He-ion irradiation // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – v. 377. – p. 34-40.
8. Wurster S., Pippan R. Nanostructured metals under irradiation // Scripta Materialia. – 2009. – v.60. – p. 1083-1087.
9. Wu R., Zhou K., Yue Ch.Y. et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials // Progress in Material Science. – 2015. – v.72. – p. 1-60.
10. Li J.L., Wang L.J., Bai G.Z. et al. Microstructure and mechanical properties of in situ produced TiC/C nanocomposite by spark plasma sintering // Scripta Materialia. – 2005. – V.52. – P. 867-871.
11. Бать Г.А., Коченов А.С., Кабанов Л.П. Исследовательские ядерные реакторы. Учебное пособие для вузов. – М.: Атомиздат, 1972. – 272 с.

12. Wang H., Gao Y., Fu E. et al. Irradiation effects on multilayered W/ZrO₂ film under 4 MeV Au ions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – v. 455. – p. 86-90.
13. Bringa E.M., Monk J.D., Caro Y. et al. Are nanoporous materials radiation resistant? // *Nano Letters*. – 2012. – v. 12. – p. 3351-3355.
14. Bayerlein I.J., Caro A., Demkowicz et al. Radiation damage tolerant nanomaterials // *Materials Today*. – 2013. – v. 16. – p. 443-449.
15. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 192 с.
16. Будников П.П. Технология керамики и огнеупоров. М.: Госстройиздат. – 1962. – 707.
17. Уваров В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Способ получения пористого материала и материал, полученный этим способом // Патент Российской Федерации № 2175904. 2011. Бюл. № 32.
18. Гнусов С.Ф., Дураков В.Г. Формирование бимодальной структуры в материале покрытия при электронно-лучевой наплавке // *Физическая мезомеханика* - Т.7, Спец. выпуск. Ч.2. - 2004. – С. 197-200.
19. Азаров С.М. Многослойная керамика на алюмосиликатной основе для фильтрации ветеринарных препаратов // *Стекло и керамика*. – 2004. – №7. – С.15-17.
20. Koch C.C., Ovid'ko I.A., Seal S. et al. Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications // Cambridge, Cambridge University Press. – 2007.
21. Валиев Р.З., Гундеров Д.В., Мурашкин М.Ю., Семенова И.П. Объемные наноструктурные металлы и сплавы с уникальными механическими свойствами для перспективных применений // *Вестник УГАТУ*. – 2006. – Т.7. - №3. – с.23-34.
22. Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Лёвина В.В., Сидорова Е.Н. Свойства ультрадисперсных порошковых металлов, полученных химическим диспергированием // *Перспективные материалы*. – 2000. - №6. – С. 87-92.
23. Алымов М.И., Шоршоров М.Х. Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц // *Металлы*. – 1999. – №2. – С. 29-31.

24. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Агафонов К.Н. и др. Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов // *Металлы*. – 2005. – №3. – С. 95-97.
25. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. Wiley, Weinheim. 2014.
26. Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Раточка И.В. Особенности субмикроструктурной структуры и её влияние на механические свойства титановых сплавов // *Вопросы материаловедения*. – 2008. – №2. – с.43-50.
27. Bohn R., Haubold T., Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline intermetallic compounds – approach to ductility? // *Scr. Met.* – 1991. – V.25, №4. – P. 811-816.
28. Слуцкер А.И., Кадомцев А.Г., Бетехтин В.И. и др. Локальные разрушающие напряжения в нагружаемой микропористой SiC-керамике // *Известия РАН. Серия физическая*, 2009, том 73, №10, с.1496-1502.
29. Бетехтин В.И. Пористость и механические свойства твердых тел // *Вестник ТГУ*. Т.3, вып.3. 1998. – с.209-210.
30. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург. – 1998. – 199 с.
31. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. М.: Энергоатомиздат. – 1984. – 224 с.
32. Kear V.H., Strutt P.R. Chemical processing and applications for nanostructured materials// *Nanosrtuct. Mater.* – 1995. – V.6, №1-4. – P.227-236.
33. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. Том 5. Материалы с заданными свойствами/ М.И. Алымов, Г.Н. Елманов, Б.А. Калинин, А.Н. Калашников, В.В. Нечаев, А.А. Полянский, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах, А.В. Шульга. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
34. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. - М.: Наука, 2007. - 169 с.
35. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Springer Series in Materials Science 230. – Springer International Publishing Switzerland, 2016.

36. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год. /Под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера. – 2006. – 152 с.
37. Пулс Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. – 2005. – 334 с.
38. Калита В.И. Физика, химия и механика формирования покрытий, упрочненных наноразмерными фазами // Физика и химия обработки материалов. – 2005. - №4. – С. 46-57.
39. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. 2006. Т.1. № 1-2. С. 71-81.
40. Siegel R.W. Fougere G.E. // Mechanical properties of nanophase metals. Nanostr. Mat. 1995. V. 6. № 1—4. P. 205.
41. Овидько Е., Гуткин Е. // Физическая механика деформируемых наноструктур. Том I. Нанокристаллические материалы. СПб. «Янус». 2003.
42. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М., Издательский дом «Руда и металлы». 2005.
43. McCandlish L.E., Kear V.N., Kim V.K. Processing and properties of nanostructured WC-Co // Nanosrtuct. Mater. – 1992. – V.1, №2. – P. 119-124.
44. Севостьянова И.Н., Анисимов В.Ж., Гнюсов С.Ф., Кульков С.Н. Физико-механические свойства пористых композитов на основе карбида титана // Физическая мезомеханика - Т.7, Спец. выпуск. Ч.2. - 2004. - с. 89-92.
45. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов// Успехи химии. – 2005. – Т.74, №12. – С. 1163-1175.
46. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. - М.: Metallurgy, 1987, 216 с.
47. Косолапова Т.Я. Карбиды. - М.: Metallurgy, 1968, 300с.
48. Алымов М. И., Зеленский В. А., Анкудинов А. Б. Пористый материал из порошка карбида титана// Перспективные материалы. – 2009.-№ 4.-С.75-78.
49. Белов С.Б. Пористые металлы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1976, 183 с.

50. Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005, 520 с.

51. Горынин В.И., Паноцкий Д.А. Влияние структуры на коррозионно-механическую прочность высокопрочного титанового сплава системы Al-Mo-Zr-Nb-C // Вопросы материаловедения. – 2009. - №4. – с. 136-142.

52. Гольдштейн Р.В., Морозов Н.Ф. Механика деформирования и разрушения наноматериалов и нанотехнологии // Физическая мезомеханика. – 2007. – Т.10. - №5. – С.17-30.

53. Синельникова В.С., Гурин В.Н. Методы получения и свойства монокристаллов карбидов переходных металлов. В кн.: Карбиды и сплавы на их основе. Киев: Наук. Думка, 1976, с. 9 – 15.

54. Скороход В.В., Паничкина В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка. – 1979. – 172 с.

55. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий: Учебник для техникумов. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1990. 240 с.

56. М.И. Магсумов, А.С. Федотов, М.В. Цодиков и др. Закономерности протекания реакций C1-субстратов в каталитических нанореакторах// Российские нанотехнологии. – 2006. - № 1-2.-С.142-152.

57. Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Вершинников В.И., Сачкова Н.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерных порошков карбида вольфрама // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №10. – С. 1043.

58. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов/ А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский; Моск. гос. ун-т тонк. хим. технологий им М.В. Ломоносова. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. – 248 с.

59. Касимцев А.В., Жигунов В.В. Механизм и кинетика получения монокристаллических порошков карбида титана гидридно-кальциевым методом// Изв. вузов. Цветная металлургия. - 2008. - № 6. - С.42-48.

60. Касимцев А.В., Жигунов В.В., Табачкова Н.Ю. Состав, структура и свойства гидридно-кальциевого порошка карбида титана// Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2008. - № 4, - С.15-19.
61. Касимцев А.В., Корнеев Л.И., Алымов М.И. Мелкодисперсный карбид титана: Тез. I Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2004, Москва, 16-17 декабря 2004 г. С. 60.
62. Стороженко П.А. Нанопорошки – технология сегодняшнего дня// Российские нанотехнологии. 2009. № 1-2. С. 10-15.
63. 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.
64. Нанопорошки: описание мирового рынка - Аналитика – Abercade <http://www.abercade.ru/research/analysis/66.html>.
65. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. - 224 с.
66. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. - М.: Наука, 1993. 187 с.
67. Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение.: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
68. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов. Поверхность. Физика, химия, механика. 1983, № 2, с. 150-154.
69. Кондратьева Т.А., Морозов Ю.Г., Чернов Е.А. Влияние условий получения на свойства ультрадисперсного порошка никеля. Порошковая металлургия, 1987, № 10, с. 19-22.
70. Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И., др. Левитационно-струйный метод конденсированного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур // Физикохимия ультрадисперсных сред: Сборник. М.: Наука. – 1987. – С.151-157.

71. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения. Российские нанотехнологии. 2009. № 1-2. С. 27-39.
72. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders// J. of Nanoparticle Research, 2003, V.5, p.539-550.
73. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки// Российские нанотехнологии. 2009. № 1-2. С. 40 - 49.
74. Багазеев А.В., Котов Ю.А., Медведев А.И. и др. Характеристики электровзрывных нанопорошков ZrO_2 // Российские нанотехнологии. 2010. № 9 - 10. С. 101 - 108.
75. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах// Российские нанотехнологии. 2010. № 9-10. С. 27-39.
76. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов.: Учеб. пособ. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
77. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. – 248 с.
78. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T. and Suenaga K. High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials// Nanostructured Mater., 1995, v. 6, № 1-4, p.115-124.
79. В.Г. Ильвес, Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, С. К. Rhee. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов// Российские нанотехнологии. 2007. № 9-10. С.96-101.
80. В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Получение нанопорошков ZnO и $Zn-ZnO$ методом испарения импульсным пучком электронов в газе низкого давления. Российские нанотехнологии. 2011. № 1 - 2. С.128 - 134.

81. И. П. Боровинская, Т. И. Игнатъева, В. И. Вершинников, О. М. Емельянова, В. Н. Семенова. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерных порошков тугоплавких соединений. Российские нанотехнологии. 2007. № 3-4. С. 114-119.

82. Роман О.В. Теория и практика процессов формирования металлических порошков // Порошковая металлургия. – 1967. – №10. – С.21-28.

83. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / Отв. ред. И.М. Федорченко; АН УССР, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. Киев: Наукова Думка. – 1990. – 248 с.

84. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Наука. - 2001. - 628 с.

85. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1975, 200 с.

86. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н, Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков // Материаловедение. – 1997. - №5. - С.49-55.

87. Филоненко В.П., Хвостанцев Л.Г., Баграмов Р.Г и др. Компактирование порошков вольфрама различной дисперсности гидростатическим давлением до 5 ГПа // Порошковая металлургия. – 1992. - №4. – С. 16-20.

88. Иванов Г.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А. и др. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // ДАН СССР. – 1984. – Т.275, № 4. – С. 873-875.

89. Котенев В.И., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Котенева В.В. Восстановление-карбидизация оксида-титана гидридом и карбидом кальция // Порошковая металлургия. – 1988. - №3. – С. 12-16.

90. Дзидзигури Э.Л. Размерные характеристики и агрегирование нанопорошков // Ядерная физика и инжиниринг. – 2011. - № 3. - т.2. - с.266-271.

91. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K. High-resolution electron microscopy of interface in nanocrystalline materials // Nanostructured Materials. – 1995. – V.6., №1-4. – P. 115-124.

92. Калашников С. В., Номоев А. В., Дзидзигури Э. Л. Использование метода инверсных фигур Хладни для разделения частиц по размерам // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 4. – С. 68 – 73.

93. Дзидзигури Э.Л. Исследование наноматериалов методами рентгеновской дифрактометрии. //Нанотехнология. Наука и производство. Спец. Выпуск. – 2012. – С.91-95.

94. Кивилис С.С. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел – М.: Стандартгиз, 1959, 192 с.

95. Митрохин В.С. Связующее в структуре пористой керамики // Стекло и керамика. – 1987. – №12. – С.14-16.

96. Белоус П.К. Пористая фильтрующая керамика с ангобированными порами // Стекло и керамика. – 2003. – №6. – С. 12-13.

97. Лукин Е.С. Пористая проницаемая керамика из оксида алюминия // Стекло и керамика. – 2003. – №3. – С.17-18.

98. Радченко С.Л. Особенности формирования пористых структур керамических материалов с различными выгорающими компонентами // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2003. – №1. – С.107-110.

99. 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.

100. 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.

101. 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.

102. 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.
103. 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
104. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams// Acta Met., 1974, v. 22, №3, p.275-289.
105. Andrievski R.A. The role of interface in nanomaterials behavior at extremes // Diffusion Foundations. – 2015. – v.5. – pp. 147-170.
106. Novikov V.Y. Microstructure evolution during grain growth in materials with disperse particles // Materials Letters. – 2012. – v.68. – pp. 413-415.
107. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука. - 2001. - 232 с.
108. Грязнов В.Г, Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в монокристаллах // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т.15, вып.2. - С. 39-44.
109. Swart H.C., Jonker A.J., Claassens C.H. et al. Extracting inter-diffusion parameters of TiC from AES depth profiles // Applied Surface Science. – 2003. – V.205. – P. 231-239.
110. Тугоплавкие соединения (справочник). Самсонов Г.В., Винницкий И.М. 2-е изд. - М., Металлургия, 1976. 560 с.
111. Deformation-Mechanism Maps—The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics. Frost H. J., Ashby M. F. New York, Pergamon Press, 1982.
112. L.M.Liu, S.Q. Wang and H.Q. Ye. Adhesion of metal–carbide/nitride interfaces: Al/TiC and Al/TiN // J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003), p. 8103–8114.
113. Dahan I., Admon U., Frage N. et al. Diffusion in Ti-TiC multilayer coatings // Thin Solid Films. – 200. – V.377-378. – P.687-693.

114. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.V. et al. Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel // Scripta Met. – 2001. – v.44, №6. – P. 873-878.

115. М.И. Алымов, В.А. Зеленский, С.С. Бедов, С.А. Тихомиров. Механизмы спекания порошков вольфрама. Сб. статей по материалам первой международной конф. "Деформация и разрушение материалов". - М., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2006. с.235 - 236.

116. 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.

117. Овидько И.А. Зарождение трещин в наноматериалах при высокоскоростном и квазистатическом режимах деформирования // Materials Physics and Mechanics. – 2011. – V.12. – P. 76-101.

118. Способ изготовления многослойного фильтрующего материала // Патент России № 2070873. 1996. / Загнитько А.В., Троценко Н.М., Уваров В.И. и др.

119. Янюшкин А.С., Якимов С.А., Петров Н.П., Архипов П.В. Исследование поверхности безвольфрамового твердого сплава, шлифованного комбинированным методом // Системы. Методы. Технологии. 2009. № 2. С. 70-77.

120. Rotagha R., Langer R., El-Sherik A.M. et al. The corrosion behavior of nanocrystalline nickel // Scr. Metall. Mater. – 1991. – v.25. – p. 2867-2872.

121. Wu X.L., Jang P., Chen L. et al. Extraordinary strain hardening by gradient structure // Proc. NAS 111. – 2014. – P.7197-7201.

122. Лысов Д.В., Дзидзигури Э.Л., Яхиева Ж.Е., Кузнецов Д.В, Исследование процессов окисления нанопорошков кобальта и никеля // Изв. Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 3-6.

123. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28-31.

124. Сидорова Е.Н., Дзидзигури Э.Л., Лёвина В.В., др. Исследование процессов формирования ультрадисперсного порошка никеля // Металлы. – 2007. - №:6. - С.29-33.

125. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия. – 1988. – 192 с.

126. Керамика из высокоогнеупорных окислов, под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. - М., Металлургия, 1977. 304 с.

127. Бакунов В.С., Балкевич В.Д. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. - М. Изд-во литературы по строительству. 1972г. 352 с.

128. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдугин В.И., др. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11-12. – С. 67-99.