

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский государственный профессионально-педагогический университет»

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА-УГЛЕРОДА-
НИКЕЛЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ
СМЕСЕЙ**

Выпускная квалификационная работа
по направлению подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отрас-
лям)
профилю подготовки Металлургия
специализации Технология и менеджмент в металлургических производствах

Идентификационный код ВКР: 160

Екатеринбург 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский государственный профессионально-педагогический университет»
Институт Инженерно-педагогического образования
Кафедра Металлургии, сварочного производства и методики профессиональ-
ного обучения

К ЗАЩИТЕ ДОПУСКАЮ:

Зав. Кафедрой МСП

_____ Б.Н. Гузанов

« ____ » _____ 2017г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ИЗГОТОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА-УГЛЕРОДА-
НИКЕЛЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ
СМЕСЕЙ

Исполнитель:
студент группы МП-402

(подпись)

Завьялов В.О.

(Ф.И.О.)

Руководитель:
Ученое звание, степень, должность

(подпись)

Категоренко Ю.И. к.т.н доцент

(Ф.И.О., ученая степень, звание)

Нормоконтролер:
Ученое звание, степень, должность

(подпись)

Категоренко Ю.И. к.т.н доцент

(Ф.И.О., ученая степень, звание)

Екатеринбург 2017

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа выполнена на 52 страницах, содержит 11 рисунков, 7 таблиц, 9 источников литературы.

Ключевые слова: СВС – порошки, титан, никель, шихта, СВС – реакция.

Цель работы: Использование в качестве Ti отходов титанового производства, которые состоят из нитридов, оксидов титана и частично металлического титана.

Основная задача: Исследование протекания процессов самораспространяющихся высокотемпературных смесей порошков оксидов и нитридов титана с различными металлическими порошками.

44. 03. 04. 160. ПЗ

| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | | |
|-----------|------|------------------|---------|------|---|--|------|--------|
| Разраб. | | Завьялов В.О. | | | Изготовление материалов на основе титана-углерода-никеля по технологии самовоспламеняющихся смесей. | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | Категоренко Ю.И. | | | | | 3 | 52 |
| Реценз. | | | | | | ФГАОУ ВО РГПУ ИИПО Каф. МСП гр.МП-402 | | |
| Н. Контр. | | Категоренко Ю.И. | | | | | | |
| Утверд. | | Гузанов Б.Н. | | | | | | |

Содержание

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| 1. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. | 10 |
| 1.1. История создания СВС..... | 10 |
| 1.2. Технологические типы СВС. | 15 |
| 1.2.1. ТТ-1. СВС – порошки | 19 |
| 1.2.2. ТТ – 2. СВС – спекание | 23 |
| 1.2.3. ТТ – 3.Силовое СВС – компактирование. | 25 |
| 1.2.4. ТТ-4. СВС – металлургия..... | 27 |
| 1.2.5. ТТ-5. СВС – сварка | 30 |
| 1.2.6. ТТ – 6. Газотранспортная СВС – технология..... | 32 |
| 2. ЭКСПЕРИМЕНТ. | 34 |
| 2.1.Способы получения порошков для СВС | 34 |
| 2.1.1. Грубое дробление..... | 35 |
| 2.1.2. Мелкое дробление..... | 37 |
| 2.1.3. Окончательный размол..... | 38 |
| 2.2.Оборудование и материалы | 40 |
| 2.3.Ход эксперимента. | 40 |
| 2.4. Результаты эксперимента..... | 43 |
| 3. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 44 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 51 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 52 |

ВВЕДЕНИЕ

Первая технологическая установка для получения порошков методом СВС была создана в 1972 г. в России в Научном центре Академии наук в Черноголовке. Главное звено в этой установке составлял «универсальный» СВС - реактор объемом 20 литров. Он позволял проводить синтезы в вакууме, а также в инертном или химически активном газе под давлением до 15 МПа. Первой продукцией этой установки были порошки TiC абразивного назначения. Установка оказалась довольно производительной в 1973 г. на ней было получено 10 тонн порошка TiC при спокойном, академическом темпе работы.

В дальнейшем этот простейший способ производства СВС – порошков (подготовка реагентов - СВС в реакторе - переработка продукта горения в порошок) был освоен на ряде промышленных предприятий в республиках бывшего СССР для производства карбида титана, дисилицида молибдена, β-модификации нитрида кремния, технического бора, ниобата лития и других порошков. Производительность таких технологических процессов, основанных на ручном труде с элементами механизации некоторых стадий, была относительно высока и удовлетворяла все практические запросы.

Высшим достижением в технологии СВС - порошков следует считать разработки автоматических технологических линий и создание на их основе фирмы «SHS Ceramicas» в Испании, специализирующейся на выпуске СВС - порошков нитрида бора и α-модификации нитрида кремния. Производство полностью автоматизировано, управляется центральным роботом, который "руководит" загрузкой и разгрузкой СВС – реакторов без участия людей. Автоматизированы и другие операции. Порошковый метод СВС смело шагает в производственное будущее. Мы имеем на сегодняшний день:

Во-первых, это три структурных типа порошков:

- 1) монокристаллы;
- 2) агломераты;

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| | | | | | | 5 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | |

3) композиты.

Во-вторых, несколько химических способов их получения:

- 1) синтез из элементов;
- 2) магниетермия ;
- 3) алюмотермия;
- 4) получение сложных оксидов;
- 5) азидный способ.

В-третьих, несколько способов организации процесса

- 1) в вакууме;
- 2) под давлением активного газа- азота или водорода;
- 3) на открытом воздухе.

Все эти типы порошков и процессов развиваются и модифицируются. Не будем здесь разбираться в их тонкостях, а попытаемся отметить лишь некоторые принципиально важные направления технологических приемов для производства наноразмерных СВС - порошков. Здесь нам представляются реальными два направления.

Первое- это горение порошковых смесей с образованием промежуточных газообразных продуктов, реакцией в газовой фазе. В таких процессах образуется поликристаллический материал с наноразмерными кристаллитами. Выделение кристаллитов (т. е. превращение поликристаллического материала в порошок) производится методом химического диспергирования.

Второе- осуществление газофазного СВС, т. е. горения газов с образованием конденсированных продуктов. При гомогенном механизме конденсации частицы продукта образуются в результате реакции горения, растут в ходе процесса(по мере удаления от фронта горения в сторону продукта), но не успевают сильно вырасти, оставаясь наноразмерными.

Важное направление связано с использованием терморреагирующих порошков, содержащих в одной частице и горючее, и окислитель. Примером таких порошков являются порошки алюминия, плакированные никелем.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 6 |

При использовании таких порошков основное тепловыделение имеет место в условиях эксплуатации порошков, т. е. при их переработке. Например, при нанесении покрытий с помощью термореагирующих порошков часть тепла выделяется в нанесенном слое, что улучшает качество покрытий. Основная задача на данном этапе связана с созданием новых химических классов термореагирующих порошков - плакированных или композитных.

Особо важная задача- создание плакированных нанопорошков, например нанопорошков карбида титана, плакированных никелем (или карбида вольфрама, плакированных кобальтом). Перспективы применения таких порошков в создании твердых сплавов очевидны. Плакированные и композиционные порошки одного и того же состава имеют различия в структуре, но их техническая эффективность может быть одинакова, если плакирующий компонент низкоплавкий. В этом случае плакирование происходит самопроизвольно при нагреве частицы.

Однако получение композитных порошков намного проще и экономически выгоднее. Исследование вопроса, в каких случаях надо обязательно использовать плакированные порошки, а в каких можно использовать композитные, представляет значительный практический интерес. Конечно, технология СВС - порошков нуждается в дальнейшем развитии. После опытной реакторной СВС - технологии со значительными объемами ручного труда, сыгравшей важную роль в становлении СВС как самостоятельной научно-технической области, и новейшей технологии с автоматизированными линиями на повестку дня выходят новые процессы, развитые в химической промышленности, но не освоенные в технологии материалов. Это непрерывные процессы в проточных системах.

Их принцип хорошо известен: соблюдение равенства массовых скоростей подачи реагентов, химических превращений в реакторе и отвода продуктов с обеспечением устойчивости процесса в целом.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| | | | | | | 7 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | |

Неверно было бы думать, что это чисто технологическая задача. Обеспечение устойчивости процесса требует практических исследований и теоретических расчетов. Наличие фронта горения в СВС - процессах, возможность его перемещения под влиянием малых возмущений скорости реакции создает трудности в стабилизации его положения в проточной системе. Несоблюдение условий стабилизации может привести либо к прогару, либо к затуханию процесса.

Иными словами, СВС в проточных системах почти не исследован. Это может создавать трудности в реализации технологических идей, направленных на создание непрерывных технологий.

Технологические схемы для создания непрерывных процессов могут быть различными. Это системы с дозированной дистанционной подачей реагентов при лимитировании скорости подачи («сколько реагента подать, столько и сгорит»). Такая ситуация имеет место в так называемых «шахтных печах». Это системы с непрерывной шнековой подачей реагентов в раструбный объем с автостабилизацией фронта в сходящей части выходного конуса.

Представляет интерес для рассмотрения и горение газов в электрогорелках, горение газозвесей в циклонных топках и др. Здесь процессы протекают всегда в непрерывном режиме, и, что важно, при организации таких процессов можно воспользоваться опытом, накопленным в энергетическом горении по непрерывным процессам в топках и камерным процессам. При этом, конечно, надо учитывать, что в энергетическом горении образуются газы (появление частиц является помехой), а в нашем случае - всегда газозвеси.

Говоря о технологиях СВС, следовало бы обсудить и особенности конкретных процессов. Индивидуальность конечного продукта в каждой конкретной системе может усложнять базовую технологическую схему.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160 ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 8 |

Так, например, получение гидридов требует медленного темпа остывания продукта для обеспечения полноты гидрирования, α -модификации нитрида кремния- регулирования температуры горения, а карбида титана- разбавления шихты конечным продуктом и т. д. Эти вопросы, на наш взгляд, выходят за рамки данной заметки и требуют самостоятельного обсуждения.

Что касается СВС - производств, то очевидно, что производственное освоение любых технологических процессов, которое дает пользующуюся спросом на рынке продукцию, надо приветствовать. Известный лозунг: «Хороша та технология, которая дает продаваемый на рынке продукт», безусловно, справедлив и в проблеме СВС.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| | | | | | | 9 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | |

1. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ.

1.1. История создания СВС.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - экзотермический химический процесс типа горения, протекающий в автоволновом режиме в смесях порошков и приводящий к образованию полезных конденсированных продуктов, материалов и изделий. СВС представляет собой режим протекания экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в узком слое и передается от слоя к слою путём теплопередачи.

В 1967 году в институте химической физики АН СССР г. Черноголовка Московской области академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиров ходе исследований механизма горения конденсированных систем было открыто явление, получившее название «твердое пламя». Это явление вызвало большой интерес в теории горения и привело к развитию новых ее направлений. В результате такого процесса образуются ценные тугоплавкие соединения (карбиды, бориды, силициды, нитриды), интерметаллиды, халькогениды, гидриды и другие неорганические соединения, имеющие большое значение в современной технике, используемые для создания материалов, способных работать в экстремальных условиях. Так возник новый метод их получения, названный самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Главным предназначением СВС является синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов и организация производств.

В 1971 году в Отделении ИХФ АН СССР была создана первая технологическая установка для производства СВС - порошков, что стало началом развития теории горения СВС - систем.

Также были созданы методы математического моделирования безгазового и фильтрационного горения, и было осуществлено первое промышленное внедрение СВС - технологии для производства порошков дисилицида

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 10 |

- Развита идеология и методология структурной макрокинетики твердопламенного горения.
- Синтезировано свыше 500 химических соединений разных классов (тугоплавкие бескислородные соединения, простые и сложные оксиды, интерметаллиды, халькогениды, гидриды, фосфиды и др.).
- Созданы новые материалы - однородные, функционально-градиентные, композиционные - для различных применений.
- Разработан комплекс СВС - технологий:
 - 1) синтез порошков;
 - 2) СВС – спекание;
 - 3) силовое СВС – компактирование;
 - 4) технология высокотемпературных СВС – расплавов;
 - 5) СВС – сварка;
 - 6) газотранспортная СВС – технология.
- Обосновано использование СВС – материалов:
 - в машиностроении (абразивы, твердые сплавы, износостойкие наплавки);
 - в металлургии (огнеупоры, ферросплавы);
 - в электротехнике и электронике (нагревательные элементы, ферриты, высокотеплопроводные электроизоляторы, сверхпроводники).
- Организованы малотоннажные производства ряда СВС - порошков и изделий.

Наибольшее применение СВС-процессы получили в технологии материалов. Также представляет большой интерес развитие и других направлений использования в областях:

- пиротехнике (создание безгазовых тепловыделяющих элементов и систем огнепередачи);
- металлургии (пиролигатуры, специальные шихты для плавки металлов);

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 13 |

- The Center for Commercial Application of Combustion in Space, Colorado Schools of Mines, Golden CO, USA
- Department of Chemical Engineering and Materials Science Associate Dean, College of Engineering, University of California Davis, Davis CA, USA
- University of Notre Dame, Notre Dame, USA
- Department of Engineering Science & Applied Mathematics, Northwestern University, Evanston, IL USA
- Department of Chemistry Chemical Engineering South Dakota School of Mines and Technology, USA
- University of Science and Technology, Beijing, China
- Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, University of Cagliari, Piazzad 'T Armi, Italy
- Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
- Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sun moon University, Korea
- SHS CERAMICAS, Spain

1.2. Технологические типы СВС.

Порошковая технология СВС предназначена для получения и обработки различного рода материалов и изделий на основе использования процессов горения порошкообразных реагентов. Общая схема технологии СВС представлена ниже. Она включает в себя такие основные технологические стадии, как приготовление шихты из порошкообразных реагентов, проведение собственно процесса СВС (сжигание шихты) и переработка продуктов горения. Там же приведены конкретные технологические операции на каждой основной стадии технологии СВС.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 155 |



Рисунок 1. Общая схема технологии СВС.

В настоящее время разработано около 100 технологических разновидностей СВС объединенных, согласно классификации А.Г. Мержанова, в 6 технологических типов:

- ТТ – 1: СВС - технология порошков;
- ТТ – 2: СВС - спекание;
- ТТ – 3: силовое СВС - компактирование;
- ТТ – 4: СВС - металлургия или СВС - технология высокотемпературных расплавов;
- ТТ – 5: СВС - сварка;
- ТТ – 6: газотранспортная СВС - технология.

ТТ – 1. Реакторная технология СВС-порошков. Горение проводят в реакторах (вакуумных, открытых, с газом под давлением). Обычно при этом образуются продукты горения в виде пористых спеков, форма которых не имеет значения. Эти спеки затем подвергают механической или химико-

термической обработке с целью измельчения порошков различного назначения (тугоплавких соединений, металлических, композиционных).

ТТ – 2. СВС-спекание. Шихта для СВС формируется в виде конечного изделия заданной формы. Горение организуется таким образом, чтобы образующийся спек продуктов горения сохранял форму и размеры шихтовой заготовки. В итоге продукт горения с пористостью обычно 5-50% представляет собой готовое спеченное изделие: пористое (фильтр, носитель катализаторов, заготовка для пропитки), огнеупорное или высокоплотное керамическое. Виды технологии различаются установками и условиями для проведения СВС – спекания: в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС – газостатах.

ТТ – 3. Силовое СВС – компактирование. Не успевший остыть пористый продукт горения подвергается уплотнению до беспористого состояния. При этом может быть организовано формообразование. Виды технологии различаются способами уплотнения: одноосное прессование, всестороннее сжатие, экструзия, прокатка, действие взрыва. Наибольшее развитие силовое СВС – компактирование получило для изготовления изделий из твердых сплавов: режущих пластин, фильер, штампов, валков, электродов, мишеней для распыления и т.д.

ТТ – 4. СВС – металлургия (или СВС – технология высокотемпературных расплавов). Используется высококалорийная шихта (главным образом, алюминотермического типа), позволяющая получать продукты горения в виде высокотемпературного расплава, который может быть использован для реализации металлургических литейных процессов: кристаллизации слитка, получения отливки в форме наплавки, центробежного литья труб и других изделий из тугоплавких соединений, твердых сплавов, оксидных и композиционных материалов. Эти процессы и определяют соответствующие виды СВС – технологии высокотемпературных расплавов.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 17 |

ТТ – 5. СВС – сварка. СВС – процесс осуществляется в зазоре между свариваемыми деталями, причем продукты горения являются сварочным материалом, а сам процесс горения – источником высоких температур, необходимых для сварки. Получение качественной сварки часто требует вводить в шихту дополнительную энергию извне, вид которой и определяет вид СВС – сварки (если в виде джоулевого тепла, то СВС – электросварка). Позволяет сваривать детали из самых тугоплавких материалов.

ТТ – 6. Газотранспортная СВС – технология. Используется для нанесения тонких (5-150 мкм) защитных покрытий на детали, чаще всего износостойких и коррозионностойких покрытий на режущие пластины, фильеры, кондукторные втулки и другие малогабаритные детали. Обрабатываемые детали и газотранспортный агент (йод) вводятся в порошковую шихту. В ходе прохождения волны горения по шихте реализуется газотранспортный процесс и детали покрываются тонким слоем конечного продукта газотранспортных химических реакций. Существуют реакторные и открытые виды технологий газотранспортных СВС–покрытий

Технология СВС характеризуются:

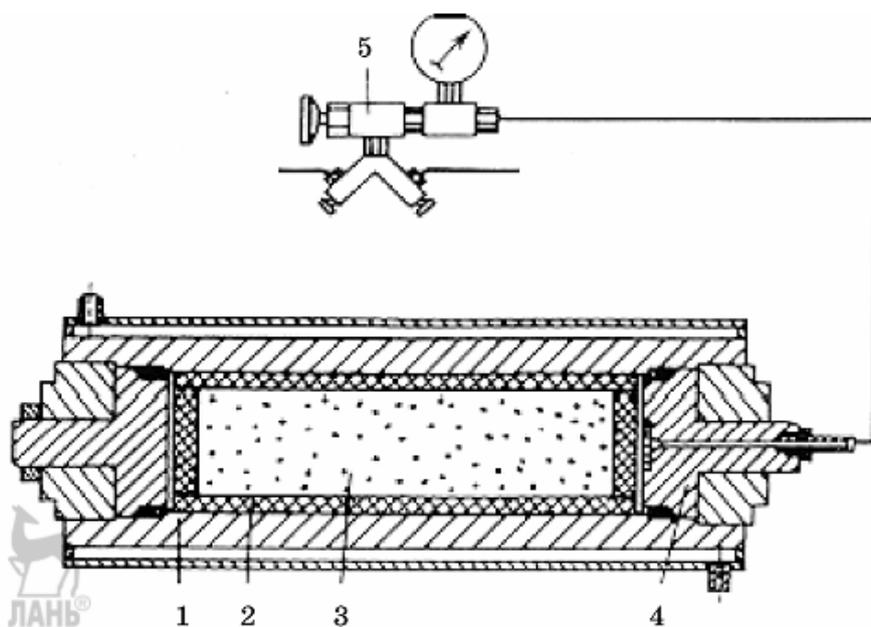
- низкими затратами электроэнергии;
- простотой технологического оборудования;
- высокой производительностью;
- способностью сохранять экологическую чистоту;
- снижением числа технологических стадий по сравнению с традиционными технологиями;
- возможностью создания гибких производств, легко переходящих от получения одних материалов к получению других на одном и том же оборудовании и поддающихся механизации и автоматизации;
- возможностью замены дорогих сырьевых материалов при производстве одних и тех же продуктов более дешевыми;

– высокими техническими и экономическими показателями по целому ряду ценных материалов и изделий для современной техники.

Сейчас с помощью СВС синтезировано свыше 1000 различных неорганических соединений, материалов и изделий. Опыт применения СВС – технологий показывает, что разнообразие приемов и широкий спектр параметров позволяют получать практически любые известные в настоящее время ценные тугоплавкие, жаростойкие, твердые, износостойкие порошки, материалы и изделия, а также целый ряд композиций, обладающих новыми эксплуатационными свойствами.

1.2.1. ТТ – 1. СВС – порошки

Технология основана на сжигании исходных смесей реагентов (шихт) в специальных реакторах емкостью от 1 до нескольких десятков литров в среде инертного или реагирующего газа, а также в вакууме или на воздухе.



1 – корпус; 2 – графитовая футеровка; 3 – реакционная шихта;
4 – грибовый затвор; 5 – газораспределительный узел

Рисунок 2. Реактор

Реактор представляет собой толстостенный сосуд из стали 12Х18Н10Т с водоохлаждаемой рубашкой и затворами. Внутреннее устройство реактора отвечает специфическим требованиям, зависящим от вида синтезируемых СВС-продуктов.

Для синтеза карбидов, боридов и силицидов внутренняя поверхность реактора футеруется графитом.

Для синтеза нитридов, карбонитридов и гидридов реактор комплектуется специальным устройством, позволяющим обеспечить фильтрацию реагирующих газов в зону реакции. В случае синтеза халькогенидов, фосфидов и магнийтермических процессов оснастка позволяет исключить испарение компонентов шихты и конденсацию на внутренней поверхности реактора.

После загрузки шихты реактор закрывают и в зависимости от целевой задачи вакуумируют либо заполняют инертными или реакционными газами. Локальное инициирование СВС осуществляют с пульта управления подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, касающуюся исходной шихты. Протекание СВС контролируют по изменению давления газа в реакторе и температуре охлаждающей воды. Продукты горения получают в виде порошка, спека или слитка, затем эти продукты подвергаются механической или химико-термической переработке и расसेву.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 20 |

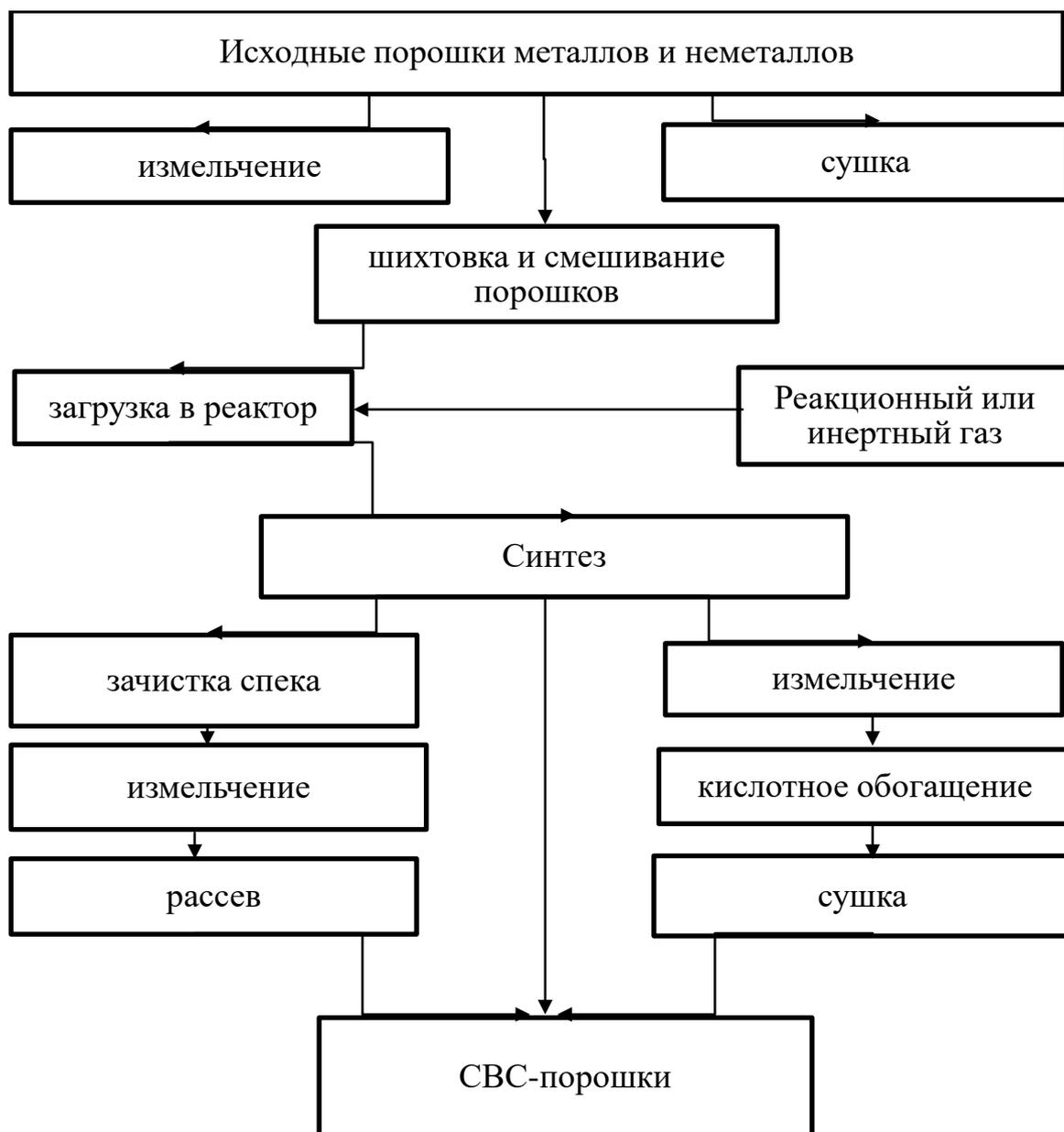


Рисунок 3. Технологическая схема получения порошков

СВС – порошки отличаются по своей структуре и чистоте от порошков, полученных в печи, благодаря своеобразным условиям получения. Различают 3 основных вида СВС – порошков:

- Монокристалльные;
- Агломератные;
- Композитные.

Монокристалльный порошки состоят из отдельных монокристаллов. Размер их частиц находится в пределах от 0,5 до 3 мкм. Эти частицы являются отличным сырьем для спекания.

Агломератные СВС – порошки представляют собой частицы, которые состоят из прочно сцепленных кристаллов. Размер этих частиц варьируется от 10 до 200 мкм. Примером может служить порошок СВС – карбида титана, на основе которого изготавливаются высокоэффективные абразивные материалы(пасты).

Композитные СВС – порошки обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, по сравнению с порошками того же состава из механических смесей. Например, керметные СВС – порошки. Такие порошки используются для газотермического нанесения защитных покрытий на детали, работающие при высоких температурах (до 900°С).

СВС-технология порошков является самой востребованной из аналогичных и имеет широкое распространение не только в России, но и за рубежом. В настоящее время производится около 50 различных марок порошков, которые отличаются от аналогов как по структуре, так и по чистоте. Важная особенность СВС – порошков – высокая химическая чистота, пониженное содержание примесей обеспечиваются высокой полнотой превращения в оптимальных условиях синтеза и отсутствие загрязнения продуктов горения контейнерными материалами. Процентное содержание основного вещества в СВС – порошках обычно составляет 99 - 99,5%.

Основное назначение СВС-порошков – сырье для порошковой металлургии. Как правило, порошки используют в зависимости от их крупности, или среднего размера частиц: порошки с размером частиц менее 3 мкм – в технологиях спекания, от 3 до 10 мкм – горячего прессования, от 20 до 60 мкм – детонационного нанесения покрытий, от 40 до 100 мкм – плазменного нанесения покрытий, от 500 до 1000 мкм –электродуговой наплавки и от 1 до 500 мкм – для изготовления абразивных паст.

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 22 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 44. 03. 04. 160. ПЗ | | | | | |

1.2.2. ТТ – 2. СВС – спекание

Основными преимуществами СВС - технологии ВТСП являются:

- высокая производительность (до 20 кг материала за один синтез);
- отсутствие энергозатрат и сложного оборудования;
- удовлетворительное качество порошков.

СВС – спекание проводится в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС – газостатах. Исходная смесь для синтеза формуется в виде изделий заданной формы. Горение организуется таким образом, чтобы в ходе процесса форма и размеры заготовки не изменялись. Продукт горения представляет собой готовое изделие с пористостью 5-50%

СВС – газостатирование эффективно применяется для синтеза нитридной керамики. Эта технология совмещает процесс синтеза с высоким газовым давлением (до 500Мпа). В качестве газообразного реагента и среды газостатирования используется азот. СВС – газостатирование в одну стадию синтезирует простое целевое соединение или сложную композицию и формирует геометрию и структуру материала или изделия.

После завершения СВС – процесса спек размалывают в вибромельнице до удельной поверхности порошка не менее 1,0 м²/г. В качестве среды помола используют дистиллированную воду. После измельчения шликер прессуют в магнитном поле напряженностью от 350 до 400 кА/м до относительной влажности 20 %. В качестве связующего при формовании заготовок применяют поливиниловый спирт. Температура и продолжительность спекания формованных заготовок в зависимости от необходимых свойств изделий изменяется в пределах от 1180 до 1230 °С и от 1,5 до 4 ч соответственно. Во избежание растрескивания полученных магнитов их не рекомендуется извлекать из печи при температуре выше 300 °С.

Объектами синтеза являются материалы и изделия с пористостью от 1 до 80%, в том числе:

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 23 |

- Конструкционная неметаллическая нитридная, нитридно – карбидная, нитридно-боридная керамика без добавок, активирующая спекание;
- Жаростойкая, коррозионно-устойчивая керамика на основе сиалонов, нитрида алюминия и его композиций с боридами переходных металлов;
- Керамика из нитрида бора и его смесей с оксидами;
- Функциональная керамика на основе неметаллических нитридов кремния, алюминия;
- Триботехническая керамика с высокими эксплуатационными свойствами на основе нитридов и карбидов кремния, нитрида бора;
- Новые оригинальные многокомпонентные композиции из неметаллических нитридов, карбидов кремния, алюминия, бора с тугоплавкими металлоподобными соединениями.

Синтез с помощью СВС – газостатирования придает уникальные свойства материалам и изделиям:

- Высокую коррозионную устойчивость пористых изделий из СВС – керамики в расплавах металлов;
- Повышенную стойкость многих изделий к термоударам;
- Высокую твердость.

Наиболее важную роль в использовании для современной техники начинают играть такие изделия из неметаллической СВС – керамики, как:

- Тигли, лодочки для испарения, трубы для плавки и транспортировки цветных и черных металлов;
- Детали керамических двигателей;
- Фильтры, сотовые структуры, носители катализаторов;
- Жаростойкие, огнеупорные кирпичи, плиты, детали и устройства для их крепления;
- Подложки для микросхем.

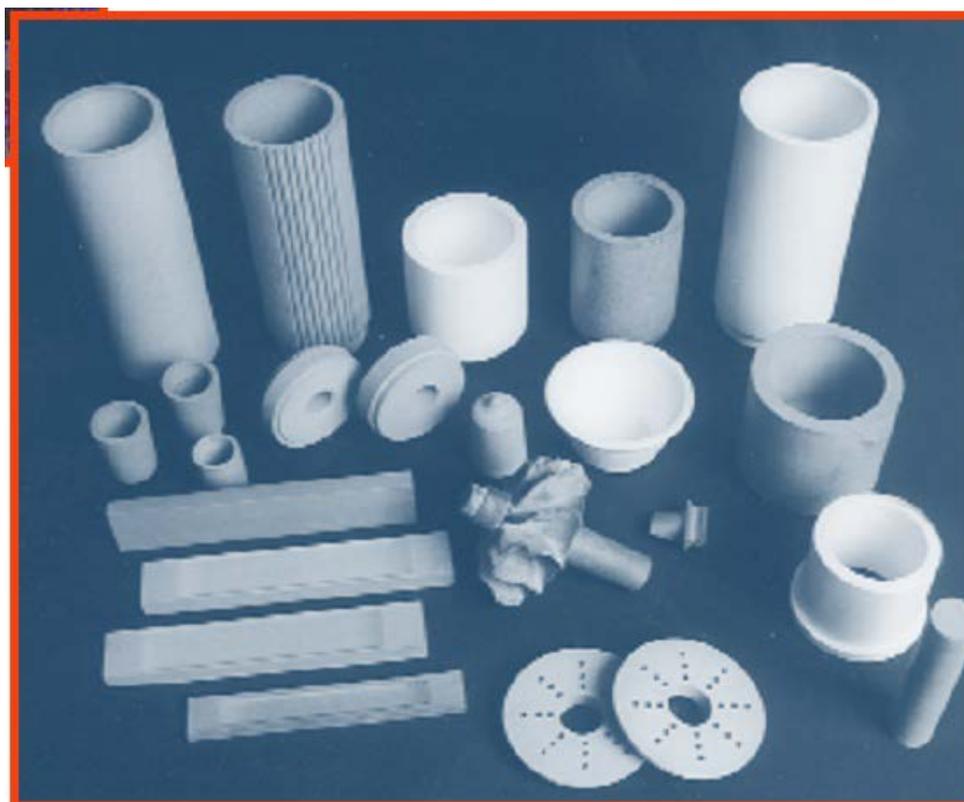


Рисунок 4. Керамические изделия

1.2.3. ТТ – 3. Силовое СВС – компактирование

Это тип технологии, в котором процесс синтеза совмещен с обработкой неостывшего продукта давлением (прессование, эструзия, прокатка, обработка взрывом). Технология силового СВС - компактирования успешно применяется сегодня для получения уникальных ответственных изделий:

- Режущих пластин;
- Штампов;
- Фильтер;
- Крупногабаритных валков;
- Волок для прокатки металлов;
- Износостойких деталей машин;
- Длинномерных электродов для наплавки и электроискрового легирования;
- Мишеней для магнетронного и катодного распыления.

Основу безвольфрамовых твердых сплавов с общим названием СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал) составляют карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды и другие соединения тугоплавких металлов (Ti, Zr, Na, Ta и другие).

Твердые сплавы СТИМ разнообразны и представляют собой как высокотвердые (твердость 90-110 HRA), так и высокопрочные материалы (прочность на изгиб достигает 800-1300 МПа). Некоторые из них обладают уникальными свойствами. Например, СТИМ-5 имеет высокую режущую способность. Отличными режущими свойствами обладает и СТИМ-1Б/3, работающий на уровне лучших керамических непоретачиваемых пластин на высоких скоростях резания. Твердый сплав СТИМ-4 имеет высокую коррозионную и термоциклическую стойкость и обладает хорошими технологическими свойствами. На его основе методом СВС получены крупные твердосплавные изделия – валки для прокатки цветных металлов.

Крупногабаритные заготовки и изделия, полученные по технологии силового СВС – компактирования, отличаются высокой однородностью и равномерным распределением прочности и твердости по объему. В технологии силового СВС – компактирования крупногабаритных изделий важное значение имеет конструкция реакционной пресс-формы, внутри которой происходят горение, структурообразование и формообразование.

Конструкция должна выполнять несколько функций:

- выдерживать воздействие высоких температур,
- предусматривать отвод выделяющихся газов,
- обеспечивать тепловую изоляцию горячих продуктов синтеза для увеличения времени тепловой релаксации,
- эффективно передавать давление для деформирования горячих продуктов синтеза до беспористого состояния.

Крупногабаритные твердосплавные СВС - изделия практически не имеют аналогов в порошковой металлургии. Экономический анализ ситуации по производству крупногабаритных твердосплавных изделий свидетельствует о несомненном преимуществе в этом случае СВС – технологии.

Одно из направлений в СВС – технологии силового компактирования – это получение функционально – градиентных материалов (ФГМ), т.е. материалов по объему составом. На сегодняшний день уже получены твердосплавные градиентные пластины двух типов: с симметричным и асимметричным распределением связующего (СИГМА – 1 и СИГМА – 2).

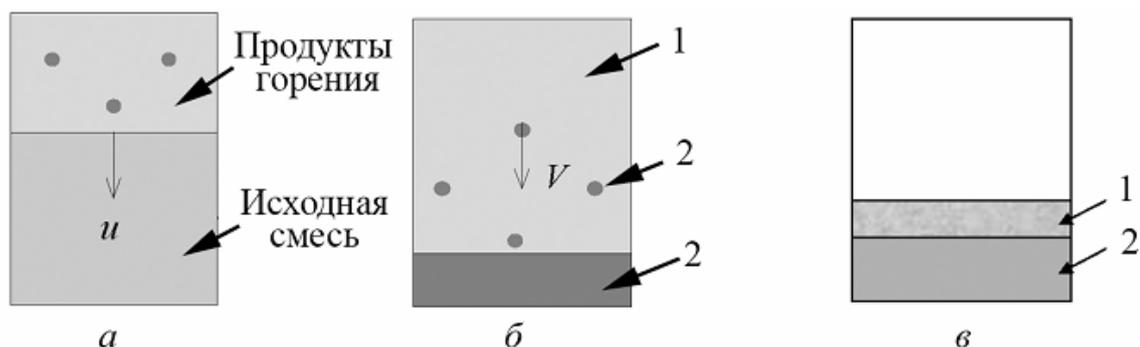
Градиентные твердосплавные СВС – продукты могут применяться в качестве ударостойких и износостойких материалов.

Таблица 1. Характеристики СТИМ - материалов

| марка сплава | основной состав | плотность, г/см ³ | средний размер зерна, мкм | твёрдость, НРА | предел прочности на изгиб, МПа | области применения |
|--------------|---|------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------------------|------------------------|
| СТИМ- 1Б/3 | (TiC–TiB ₂) +Cu | 4,94 | 5-7 | 93,5 | 700-800 | Режущие пластины |
| СТИМ-2 | TiC+Ni | 5,50 | 5-7 | 90 | 1000-1100 | бронепластины |
| СТИМ-2А | TiC + (Ni–Mo) | 6,40 | 1-2 | 87 | 1600-1800 | штампы, фильеры |
| СТИМ-3Б/3 | (TiC–Cr ₃ C ₂)+Ni | 5,37 | 3-4 | 92,5 | 800-1000 | режущие пластины |
| СТИМ-3В | (TiC–Cr ₃ C ₂) + сталь | 5,40 | 2-4 | 92,5 | 700-800 | окалиностойкие изделия |
| СТИМ-4 | TiB+Ti | 4,20 | 1-2 | 86 | 700-800 | термостойкие изделия |
| СТИМ-5 | (TiC–TiN) +(Ni–Mo) | 5,70 | 1-2 | 90 | 1000-1200 | режущие пластины |

1.2.4. ТТ-4. СВС – металлургия

Этот тип СВС основан на горении высококалорийных смесей окислов металлов с восстановителем (Al, Mg, Ti и другие) и неметаллами (C, B, Si, B₂O₃, SiO₂ и другие). Температура горения таких смесей превышает температуру плавления исходных, конечных и промежуточных компонентов и достигает 3000-4500°С.



Основные стадии СВС-металлургии:
a – горение и химическое превращение; *б* – гравитационное фазоразделение; *в* – остывание и формирование кристаллической структуры; 1 – оксидная фаза; 2 – металлическая фаза

Рисунок 5. Основные стадии СВС – металлургии

Процесс СВС - металлургии протекает постадийно. Можно выделить 3 основные последовательные стадии. На первой стадии происходит горение, продуктом которого является двухфазный расплав (рис. 7.1, а). На второй стадии, вследствие различия в плотностях, под действием силы тяжести осуществляется сепарация (фазоразделение) металлической и оксидной фаз (рис. 7.1, б). На третьей стадии продукты горения остывают и кристаллизуются (рис. 7.1, в)

Это единственная реальная возможность получать расплавы самых высокотемпературных композиций для того, чтобы сформировать изделия заданной формы без затрат электроэнергии, только за счет внутреннего тепла реагирующих сред.

Оборудование для СВС – литья представляет собой:

- Оригинальные СВС – реакторы;
- Наплавочные камеры;
- СВС – центрифуги различной конструкции;
- Поточные автоматизированные линии для нанесения износостойких покрытий.

В процессе горения смесей оксида металла с восстановителем и неметаллом происходит химическое превращение исходной смеси, формируется двухфазный высокотемпературный расплав продуктов горения, состоящий из металлической (карбидной, боридной или силицидной) фазы и оксида металла-восстановителя.

Жидкофазное состояние продуктов синтеза после горения позволяет решать три класса практических задач:

- 1) получать слитки тугоплавких неорганических материалов;
- 2) формировать изделия с различной структурой и формой;
- 3) наносить защитные покрытия на поверхность изделий.

Литые карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды, твердые сплавы, металлокерамика, градиентные пластины, трубопроводы и другие изделия успешно применяются в качестве:

- Износостойких покрытий на детали сельскохозяйственных, землеройных и буровых машин;
- Деталей металлургического оборудования для разливки сталей и сплавов;
- Трубопроводов для агрессивных сред;
- Абразивного инструмента.

Износостойкие покрытия получают методами плазменного и детонационного напыления, газотермической и электродуговой наплавки. Для плазменного напыления используют порошки с дисперсностью 40 – 80 мкм, а для наплавки – до 300 мкм. Измельчение литых СВС – материалов осуществляют в две стадии.

На первой стадии слитки пропускают через щековую дробилку и получают крупные гранулы, а на второй – измельчают гранулы на установке в шаровых мельницах с последующей классификацией. Покрытия имеют высокий уровень свойств и могут существенно повысить ресурс деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания.

Таблица 2. Результаты промышленных испытаний изделий с СВС – наплавками

| Наименование изделия | Состав литого СВС - покрытия | Промышленный аналог | Повышение ресурса, % |
|--------------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| лопатка смесителя | Ti–Cr–Ni–Mo | Сталь Г35Л | 2000 |
| долото | Ti–Cr–C–Fe | Сормайт | 200-500 |
| лемех предплужника | Ti–Cr–C–Fe | Сормайт | 270 |
| полевая доска | Ti–Cr–C–Fe | Сормайт | 240-280 |
| запорный клапан криогенной установки | Ti–Cr–C–Ni | Сталь 40Х | 300 |

Таблица 3. Характеристики газотермических покрытий из литых СВС - порошков

| Материал покрытия | Прочность сцепления $P \times 10^{-7}$, Н/м ² | Пористость, % | Микротвердость $H \times 10^{-7}$, Н/м ² | Толщина покрытия, мкм |
|---------------------------------------|---|---------------|--|-----------------------|
| Cr ₃ C ₂ –Ni | 1,5 | 8-10 | 1500 | 350 |
| Cr ₃ C ₂ –Ni–Al | 5,6 | 5-10 | 2500 | - |

1.2.5. ТТ-5. СВС – сварка

Используется сварочный стержень из стали, покрытый СВС - смесью (обмазкой) с воспламенительным составом. При горении обмазки получается расплавленная сталь, которая формирует сварочный шов.

Основные преимущества сварки с использованием стержней марки СВС – простота, оперативность, дешевизна, широкая область применения.

Технология СВС – сварки позволяет получать неразъемные соединения высокотемпературных материалов и деталей.

СВС – сварка необходима для создания конструкций, в которых требуется сочетание противоречивых свойств: жаростойкость – прочность, износостойкость – прочность и т.п.

Область применения:

- Инструмент из твердых сплавов быстрорежущей и конструкционной стали

1.2.6. ТТ – 6. Газотранспортная СВС – технология

Большое внимание современная техника уделяет тонким износостойким и коррозионно – стойким покрытиям. СВС – технология позволяет решать эти проблемы с помощью горения специально подобранных порошковых смесей, осуществляя перенос целевого продукта (нитрида, бориды, силицида и другие) через газовую фазу к поверхности детали, таким образом нанося тонкие покрытия размером 5 – 150 микрон.

В настоящее время реализованы два способа нанесения покрытий в режиме горения: реакторный и открытый.

- При реакторном способе детали укладывают в реактор, засыпают шихтой, и шихта поджигается. После прохождения фронта горения и остывания реактора покрытые детали извлекают. Реактор обычно представляет собой цилиндрическую вертикальную трубу с отверстием внизу для подачи инертного газа. Инертная среда необходима для предотвращения окисления нанесенного покрытия.

- При открытом способе используют системы, которые не требуют инертной среды и могут быть реализованы на воздухе. К ним относятся, в первую очередь, алюминотермические и магнийтермические системы.

При нанесении газотранспортных СВС - покрытий применяют различное сырье. Условно его можно разбить на три класса:

- 1) элементы в виде смеси металлов и металла с неметаллом (Ni – Al, Ti – Al, Ti – B, Zr – Si);
- 2) оксидные системы (Cr₂O₃–Al, B₂O₃–Al);
- 3) руды и отходы производства.

Форма покрываемых изделий обычно значения не имеет. Размеры и материал деталей более существенны. Особенность покрытий состоит в том, что в основном проблемы адгезии покрытия к подложке не существует.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 32 |

Данная технология обеспечивает формирование прочных покрытий из TiN, нитридов металлов IV–VI групп, CrB₂. Наиболее перспективными являются покрытия из борида хрома.

Они в 4–6 раз увеличивают износостойкость стальных подложек. Толщина этих покрытий составляет 30-60 мкм, а микротвердость – 21-25 ГПа.

Таблица 5. СВС – покрытия.

| Изделие, на которое наносится покрытие | Материал изделия | Цель нанесения покрытия | Состав покрытия | Толщина покрытия, мкм | Степень роста эксплуат. свойств |
|--|-------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------------------|
| Втулки кондукторные | Сталь 45 | Повышение износостойкости | Fe–Cr–B | 60 | 6 – 8 |
| Прессформа | Сталь ХВГ | - | Fe–Cr–B–Al | 40 | 3 – 4 |
| Твердый сплав | ВК – 6, ВК – 8 | - | TiC, TiCN, TiN | 12 | 3 – 3,5 |
| Матрица горячего прессования | Графит | - | Cr–Ni–Al–Y | 70 | 2 – 3 |

2. ЭКСПЕРИМЕНТ.

Цель работы: Использование в качестве Тi отходов титанового производства, которые состоят из нитридов, оксидов титана и частично металлического титана.

План проведения эксперимента:

- Подготовка сырья путем дробления и истирания материалов;
- Смешивание подготовленных материалов в мельнице;
- Помещение в тигель перемешанных материалов с дополнительной подпрессовкой и засыпкой запальной смеси;
- Загрузка тигля в реактор, нагрев реактора и инициирование смеси путем нагрева спирали.

2.1.Способы получения порошков для СВС

В качестве сырья для получения металлического порошка методом дробления (измельчения) используются отходы производства (обрезки и стружки). Таким способом можно получать порошок любого металла. Поэтому для получения нужных порошков (Ti, Ni, Cu, Al, Cr, Mn, Si) использовался этот метод.

В основе метода измельчения лежит ударное, скалывающее и истирающее действие мелющих тел, стенок измельчающих устройств и самой размалываемой массы. Метод дробления в основном используется для измельчения хрупких металлов и сплавов. При дроблении твердых тел происходят упругие и пластические деформации, в процессе которых появляются микротрещины, приводящие к разрушению тел. Размельчению легко поддаются хрупкие непластичные материалы (Si, Mn и различные тугоплавкие соединения). Намного тяжелее поддаются размолу пластичные металлы (Cu, Zn), которые расплющиваются и даже слипаются, а не разрушаются.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 34 |

Общая схема получения порошков механическим измельчением обычно выглядит следующим образом:

- подготовка шихты (грубое дробление), получение металлической стружки, приготовление сечки (малых кусков проволоки);
- измельчение шихты в различных аппаратах (мельницах);
- отжиг порошка в печи для снятия наклёпа.

Для грубого дробления обычно используются молотковые, щековые, валковые и конусные дробилки, которые мало чем отличаются от дробилок, применяемых в горнорудной промышленности. Размер частиц порошка, получаемых после грубого дробления, составляет от 1 до 10 мм.

2.1.1. Грубое дробление.

Для изначального измельчения металла использовалась **щековая дробилка ЩД 6**. Эта дробилка предназначена для дробления руд, полезных ископаемых, шлаков и других материалов различной прочности.

Щековая дробилка ЩД-6 относится к оборудованию лабораторного класса, имеет небольшие габаритные размеры и вес. Щековая дробилка предназначена для дробления хрупких, сыпучих материалов различной прочности и твердости до 7 ед. по шкале Мооса (руда, камень, минералы, бетон, стекло, керамика и многие другие). Это машина среднего и мелкого дробления (минимальный размер материала после измельчения - 2-3 мм).

Щековая дробилка ЩД-6 применяется в различных отраслях промышленности, таких как: горнорудная, химическая, металлургическая, строительная, полимерная, производство строительных материалов, и многих других. Это дробилка со сложным качанием щеки, разрушение материала в которых происходит за счет раздавливания и истирания.

В состав дробилки входят:

- загрузочный бункер;
- корпус, основание и шатун;

Таблица 6. Технические характеристики ШД-6

| | |
|---|----------------------------|
| Размеры загрузочного окна, мм | 60x100 |
| Размер кусков измельчаемого материала, мм | ≤50 |
| Диапазон регулировки выходной щели, мм | 2 – 20 |
| Производительность, кг/ч | ≤200 |
| Мощность эл/дв, кВт | 1,1 |
| Габаритные размеры, мм | 650x330x580 |
| Масса, кг | 130 |
| Напряжение питания, 50 Гц, В | 380 |
| Материал щек | чугун/марганцовистая сталь |

Принцип работы

Материал подается в загрузочный бункер, откуда поступает в рабочее пространство между щеками. Верхняя поверхность щек ребристая, что позволяет увеличить удельное давление на частицы дробимого материала в зоне предварительного дробления. Нижние гладкие поверхности щек образуют параллельную зону – зону доизмельчения, в которой обеспечивается получение продукта требуемой крупности.

При вращении эксцентрикового вала подвижная щека перемещается относительно неподвижной, обеспечивая дробление и разгрузку материала - при сближении щек материал измельчается, при отходе подвижной щеки перемещается в дробилку и разгружается.

Продукт дробления собирается во внешнюю емкость, расположенную под зоной разгрузки.

2.1.2. Мелкое дробление.

Для получения металлического порошка более мелкой фракции использовался **истиратель ЛДИ 65**. Он применяется для регулируемого истирания сухих лабораторных проб горных пород, руд, минералов и других материалов дисками из карбида кремния от 2 до 0,044мм с производительностью до 1.0 кг/ч

В дисковом истирателе измельчение происходит за счет истирания – одновременной деформации сжатия и сдвига. Крупность измельченного продукта регулируется величиной зазора между дисками (щели).

В состав истирателя входят: загрузочная воронка, крышка, истирающие диски, корпус, приемная емкость и электродвигатель.

Рабочими органами истирателя являются два диска: подвижный, закрепленный на приводном валу и неподвижный - на крышке истирателя. Крышка крепится на корпусе, внутри которого расположена приемная емкость. Размер щели задается с помощью регулировочного устройства. Крутящий момент от электродвигателя на приводной вал передается через ременную передачу.

Принцип работы

Измельчаемый материал подается в загрузочную воронку, откуда через отверстие в центре неподвижного диска поступает в рабочую полость между дисками. В результате действия центробежных сил, частицы материала измельчаются.

Предварительное измельчение материала происходит во внутренней конусной зоне, после чего он до конца измельчается между плоскими торцевыми участками дисков, образующими калибровочную зону. Крупность частиц измельченного материала определяется расстоянием между дисками (размером щели).

Поток измельченных частиц, исходящий из щели, попадает в приемную емкость. В процессе работы подвижный и неподвижный диски изнашиваются равномерно. При изменении направления вращения диска эффективность измельчения частиц материала не снижается.

2.1.3. Окончательный размол

Для получения порошков с нужной для эксперимента фракцией 0,016мм был использован аппарат, который называется **шаровая мельница**.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 38 |

Шаровая мельница представляет собой металлический цилиндрический барабан, внутри которого находятся крутящиеся лопасти.

Внутри этого цилиндрического барабана загружаются стальные шары и измельчаемый материал. Барабан может вращаться с различной скоростью в зависимости от разных режимов работы.

При небольшой скорости вращения барабана происходит скольжение шаров по поверхности вращающегося барабана. В этом режиме материал истирается между внешней поверхностью массы шаров, которая ведёт себя как единое целое, и стенкой барабана. Эффективность размола при этом мала. Такой режим часто применяется при смешивании разнородных материалов.

При увеличении числа оборотов барабана шары поднимаются на некоторую высоту вместе с вращающейся стенкой барабана, вследствие трения шаров о стенку, и затем скатываются по наклонной поверхности массы шаров. Измельчение материала в этом случае происходит между поверхностями трущихся шаров. Интенсивность истирания материала увеличивается.

При ещё большем числе оборотов шары поднимаются на значительную высоту и падают вниз, производя дробящее действие, которое дополняет истирающее воздействие на материал. Это положение является наиболее интенсивным режимом размола.

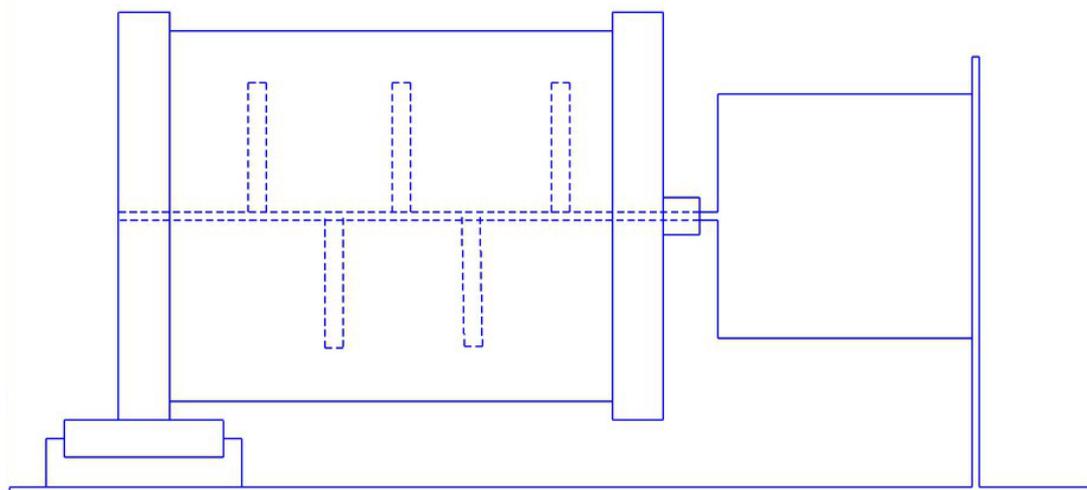


Рисунок 8. Шаровая мельница

На процесс измельчения большое влияние оказывает общая масса металлических шаров. Оптимальным является 1,5 – 2,0 кг. размольных тел на 1 л. объёма барабана мельницы.

Количество загружаемого материала влияет на интенсивность измельчения и это количество должно быть таким, чтобы заполнить объём зазоров между металлическими шарами. Если материала будет больше, то часть его, не вошедшая в зазоры, будет измельчаться менее интенсивно, потому что эта часть не подвергается истирающему действию размольных тел (металлических шаров).

Кроме этого, уменьшается объём свободного пространства в барабане и затрудняется свободное падение размольных тел, что также влияет на снижение интенсивности измельчения. На практике соотношение между массой размольных тел и измельчаемого материала составляет 2,5 – 3.

Длительность размола составляет от 5 часов до суток.

2.2.Оборудование и материалы

- Графитовый реактор
- Керамический тигель ($V = 30\text{см}^3$)
- Металлические порошки (Ti, C, Ni, Cu, Al, Cr, Mn, Si)
- Термопара
- Запальная смесь (Al+Mn)

2.3.Ход эксперимента

Для эксперимента использовались смеси различных металлических порошков с мелкой фракцией (0,016мм). Эти смеси загружались в керамический тигель ($V = 30\text{ см}^3$) для проведения СВС – реакции в процентном соотношении, указанном в таблице.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---------------------|------|
| | | | | | 44. 03. 04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 40 |

Таблица 7. Исходные составы экспериментальных смесей порошков

| № опыта | порошок титана, % | углерод, % | никель, % | медь, % | алюминий, % | ферро-хром, % | ферро-марганец, % | ферро-силиций, % |
|---------|-------------------|------------|-----------|---------|-------------|---------------|-------------------|------------------|
| 1 | 58 | 17 | 25 | | | | | |
| 2 | 58 | 17 | | 25 | | | | |
| 3 | 58 | 17 | | | 25 | | | |
| 4 | 58 | 17 | 10 | | | 15 | | |
| 5 | 58 | 17 | | 10 | | 15 | | |
| 6 | 58 | 17 | | | 10 | 15 | | |
| 7 | 57 | 17 | 2 | 1 | 8 | 10 | 2 | 3 |

Плотность порошков:

$$Ti = 1,36 \text{ г/см}^3$$

$$C = 0,2 \text{ г/см}^3$$

$$Ni = 2,75 \text{ г/см}^3$$

$$Cu = 1,6 \text{ г/см}^3$$

$$Al = 0,96 \text{ г/см}^3$$

$$Cr = 6,8 \text{ г/см}^3$$

$$Mn = 2,7 \text{ г/см}^3$$

$$Si = 3,5 \text{ г/см}^3$$

С учетом плотности порошков их масса, заполняемая в тигель, выглядит следующим образом:

Опыт №1: Ti = 23,7г; C = 1,2г; Ni = 20,6г. **Общая масса** = 45,5г.

Опыт №2: Ti = 23,7г; C = 1,2г; Cu = 12г. **Общая масса** = 36,9г.

Опыт №3: Ti = 23,7г; C = 1,2г; Al = 7,2г. **Общая масса** = 32,1г.

Опыт №4: Ti = 23,7г; C = 1,2г; Ni = 8,25г; Cr = 30,6г. **Общая масса** = 63,75г.

Опыт №5: Ti = 23,7г; C = 1,2г; Cu = 4,8г; Cr = 30,6г. **Общая масса** = 60,3г.

Опыт №6: Ti = 23,7г; C = 1,2г; Al = 2,9г; Cr = 30,6г. **Общая масса** = 58,4г.

Опыт №7: Ti = 23,2г; C = 1,2г; Ni = 1,65г; Cu = 0,5г; Al = 2,3г; Cr = 20,4г; Mn = 1,6г; Si = 3,15г. **Общая масса** = 54г.

После засыпания шихты (металлических порошков) смесь подпрессовывалась, а поверх нее засыпалась запальная смесь.

Запальная смесь необходима для инициирования экзотермической реакции. От тепла сгорающей запальной смеси начинается экзотермический процесс сначала близлежащего слоя шихты, а от нее воспламеняются последующие слои шихты.

В качестве запальной смеси использовалась смесь перманганата калия (марганцовка) и алюминия (две части алюминиевой пудры к одной части алюминиевой стружки) в соотношении 7:3.

Для проведения СВС – реакции был изготовлен графитовый реактор.

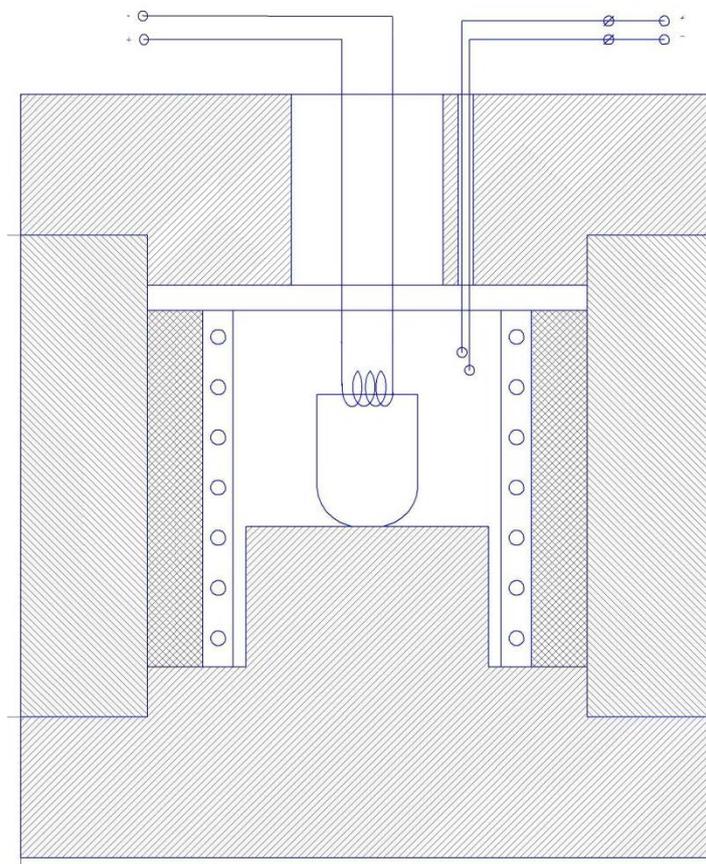


Рисунок 9. Графитовый реактор

Графитовый реактор представляет собой толстостенный цилиндрический сосуд из графита, имеющий отверстия в верхней крышке для инициирующей спирали и термопары. Внутри реактора расположен муфель с намотанной на него нихромовой спиралью ($d = 0,2-1,1$ мм).

В графитовый реактор загружают керамический тигель (шихту), после этого реактор закрывают сверху крышкой. Затем в отверстия в этой крышке вставляют термопару и иницирующую спираль (вольфрамовая нить). Иницирование происходит дистанционно, подачей электрического тока на спираль в реакторе. Нагрев смеси осуществляется до 800°C, так как при этой температуре реакция начиналась самопроизвольно и протекала до конца. Остывание продукта синтеза происходит непосредственно в реакторе в течение 0,5-1 часа, после чего реактор открывают и выгружают получившийся материал.

2.4. Результаты эксперимента.

В ходе эксперимента выяснилось, что без нагревания СВС – реакция порошков не происходит. При нагревании до 800°C самовоспламеняется запальная смесь, а от нее должны воспламеняться последующие слои шихты. Лишь 1 образец из 7 опытных смесей порошков инициировал при данных условиях. В результате только этот образец оказался пригодным для дальнейших испытаний и манипуляций. Это опытная смесь №3 (титановый порошок – 58%, углерод – 17%, оксид алюминия – 25%).



3. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа.

Исследование взаимодействия порошковых реагентов в условиях СВС-процесса

Цель работы –определение температурно-временных параметров СВС-процесса в зависимости от режимов механической активации порошковых реагентов.

Общие сведения

Технологический процесс получения материалов путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза основан на проведении экзотермической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Метод СВС отличается низким энергопотреблением, поскольку реакции проходят за счет собственного внутреннего тепловыделения (саморазогрева). Процессу присуща высокая производительность, а получаемые продукты обладают повышенной чистотой.

В настоящее время в производственных условиях методом СВС получают многие классы передовых материалов: абразивы и твердые сплавы, техническую керамику, азотированные ферросплавы и лигатуры, огнеупоры, керметы, материалы с памятью формы, катализаторы и др. Примеры реагирующих систем для СВС неорганических соединений, материалов и изделий приведены ниже.

Синтез карбидов



Синтез боридов



| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|-------------------|------|
| | | | | | 44.03.04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 44 |



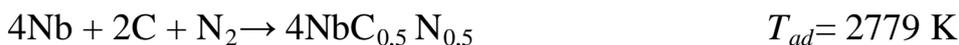
Синтез силицидов



Синтез фосфидов



Синтез карбонитридов



Синтез интерметаллидов



Адиабатическая температура горения T_{ad} (температура горения в адиабатических условиях, т.е. при отсутствии тепловых потерь в окружающую среду), химический и фазовый состав продуктов реакций зависят от соотношения реагентов в исходной шихте, их начальной температуры, величины реакционного объема и давления окружающей газовой среды. Простейшие оценочные расчеты адиабатической температуры можно выполнить по формуле

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q}{c};$$

где T_0 – начальная температура исходной смеси порошковых реагентов, К; Q – тепловой эффект химической реакции, Дж; c – теплоемкость продуктов реакции, усредненная по температурному диапазону $T_0 - T_{ad}$, Дж/моль·К.

Расчет необходимого количества исходных компонентов порошковой СВС-шихты осуществляется по стехиометрическим соотношениям. Число молей (количество вещества) исходных реагентов и продуктов реакции пропорционально стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции. Массовое и молярное количество вещества связаны следующим образом:

$$m_i n_i = M_i$$

$$m_i = n_i M_i$$

где n_i – количество i -го компонента, моль; m_i – масса i -го компонента, г; M_i – молярная масса i -го компонента, г/моль.

Среди известных методов инициации твердофазного взаимодействия в порошковых смесях следует выделить методы механической и термической активации химических реакций. В процессе механической активации порошков в высокоэнергонапряженных мельницах увеличивается число и площадь контактов между компонентами, происходит диспергирование частиц и образование в них различных структурных дефектов, что в итоге повышает реакционную способность порошковой смеси и тепловыделение во время СВС-реакции. Схема активации порошков в шаровой мельнице показана на рис.10.

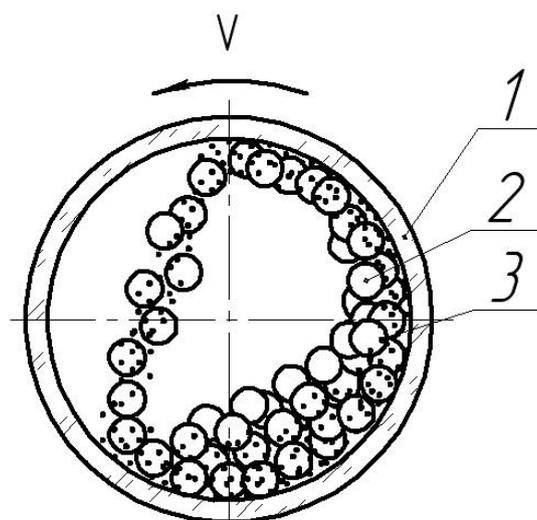


Рис. 10. Схема перемешивания и активации компонентов в шаровой мельнице: 1 – размольный стакан; 2 – мельющие шары; 3 – порошковые компоненты.

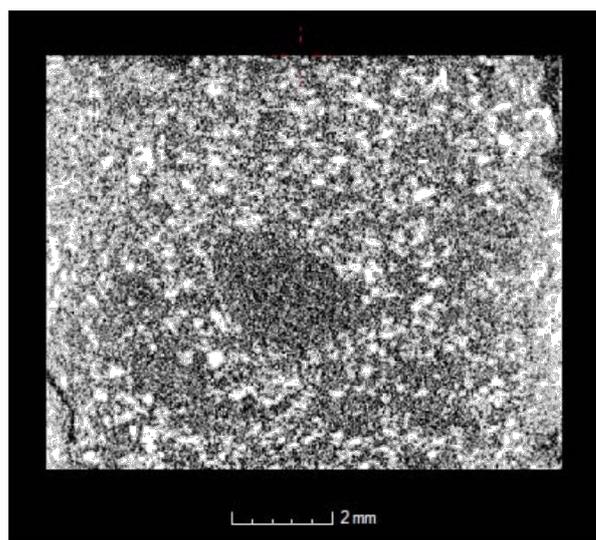
Эффективность механической активации в шаровой мельнице определяется такими параметрами, как скорость вращения, время активации, размер шаров, соотношение массы шаров и порошка, а также объем, заполняемый шарами.

При локальном инициировании экзотермической реакции в механоактивированной порошковой смеси (термическая активация реакции) фронт горения распространяется по объему брикета в самопроизвольном режиме благодаря теплопередаче от горячих продуктов реакции к исходным веществам в соседних слоях смеси, в которых за счет этого также инициируется реакция. Следует отметить, что механическая активация, вызванная высокоэнергетическим перемешиванием, может существенно снижать температуру, требуемую для инициирования реакции. Таким образом, механическая активация при СВС выступает как промежуточный этап, необходимый для повышения кинетики реакции в течение последующей термической инициации реакционного синтеза в режиме самораспространения.

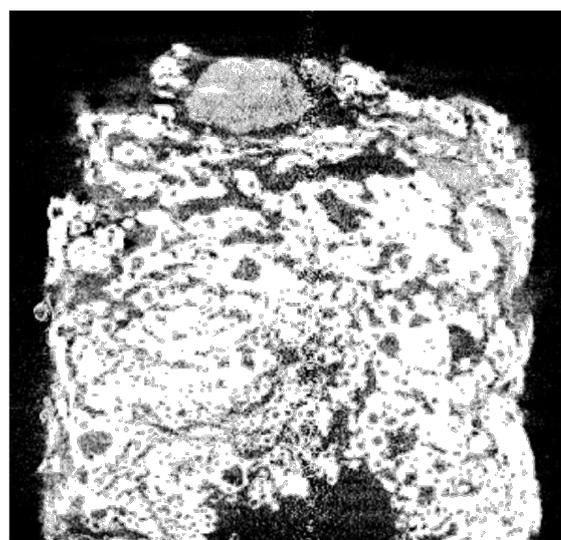
В качестве примера можно привести проведенные авторами работы по оценке влияния механоактивации на реакционную активность порошковых СВС-смесей системы Al-TiO₂-B-Ti-SiC, используемых в качестве *прекурсоров* (соединений-предшественников) при получении алюмоматричных композиционных материалов жидкофазными методами. Термографический анализ реакционной активности смесей позволил определить температурные параметры экзотермических реакций в исследуемой системе при различных способах подготовки порошков. Так, при подготовке смеси в шаровой мельнице температура инициации реакционного взаимодействия составляет 740 °С, а максимальная температура процесса достигает 1610 °С. Активация смеси в пружинной мельнице позволила снизить температуру начала реакции до 710 °С и поднять максимальную температуру до 1800 °С.

Высокий экзотермический эффект при взаимодействии порошковых прекурсоров способствует улучшению смачивания экзогенных керамических частиц в условиях жидкофазной технологии получения алюмоматричных композитов.

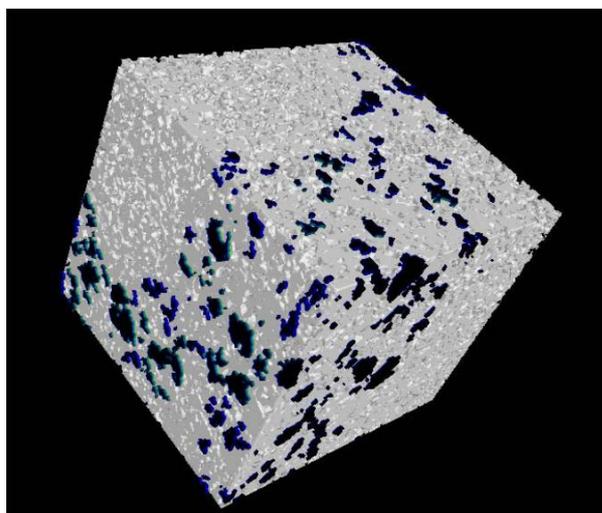
На рис. 11 приведены снимки исходного и прореагировавшего брикетов, полученные с помощью рентгеновской установки с функцией компьютерной



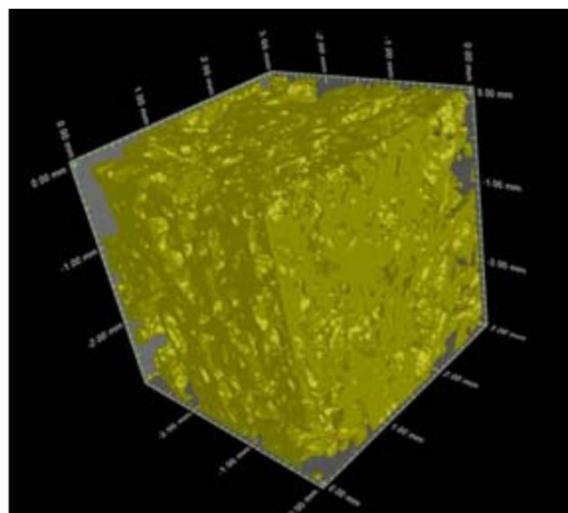
а)



б)



в)



г)

Рис.11. Томографические изображения внутреннего строения порошкового брикета системы $Al-TiO_2-B-Ti-SiC$ до (а,в) и после (б,г) проведения реакционного синтеза.

| | | | | |
|------|------|----------|---------|------|
| | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

44.03.04. 160. ПЗ

Лист

48

Методом *термографии* (термографического анализа) называют метод физико-химического анализа, основанный на измерении температуры системы в процессе нагрева или охлаждения. Фиксация экзотермических и эндотермических эффектов на термограммах (кривые «температура – время») позволяет судить о наличии и интенсивности химического взаимодействия компонентов системы.

Для оценки влияния механической и термической активации на интенсивность реакционного синтеза снимают термограммы процесса объемного нагрева брикетов из механоактивированных порошков смесей до температуры инициации экзотермической реакции горения. В прессованном брикете высверливается отверстие, в которое устанавливается термопара ВР 5/20 ГОСТ Р 8.585 – 2001. Регистрация температуры и запись термограмм осуществляется с помощью электронного потенциометра КСП-4.

Определение качественного и количественного фазового состава продуктов взаимодействия в порошковых смесях при выполнении настоящей лабораторной работы осуществляется с применением рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE.

Порядок выполнения работы

1. Рассчитать по стехиометрическим соотношениям необходимое количество компонентов исходной порошковой СВС-смеси и теоретическое значение адиабатической температуры горения.
2. Подготовить три навески порошковой смеси массой по 5 г.
3. Изменяя время механической активации в шаровой мельнице, получить опытные смеси и спрессовать их в брикеты.
4. Снять термограммы разогрева брикетированных СВС-смесей.
5. Провести рентгенофазовый анализ продуктов реакций с помощью дифрактометра D8 ADVANCE и объяснить полученные результаты.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|-------------------|------|
| | | | | | 44.03.04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 49 |

Содержание отчета

1. Цель и порядок выполнения работы.
2. Расчет СВС-шихты и адиабатической температуры горения.
3. Термограммы разогрева брикетированных СВС-смесей.
4. Результаты рентгенофазового анализа продуктов реакций, включающие в себя рентгенограммы с указанием идентифицированных фаз.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Что такое самораспространяющийся высокотемпературный синтез?
2. Каковы преимущества метода СВС?
3. Какие виды материалов можно получить методом СВС?
4. Приведите примеры систем, в которых возможно осуществление СВС – процесса?
5. От каких факторов зависит адиабатическая температура горения?
6. Как рассчитать адиабатическую температуру горения?
7. Что такое термографический анализ?
8. Как механическая активация влияет на реакционную способность порошковых СВС – смесей?

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|-------------------|------|
| | | | | | 44.03.04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 50 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной дипломной работе был изучен процесс самовоспламеняющихся смесей с добавлением производственных отходов титана (оксид, нитрид и металлический титан) в виде порошка. В ходе эксперимента была определена оптимальная смесь, при которой отход титана (порошок) является основой для получения готового материала. А также были определены оптимальные условия для инициирования ($t = 800^{\circ}\text{C}$) отходов титана.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|-------------------|------|
| | | | | | 44.03.04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 51 |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Левашов Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
2. Амосов А.П., Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
3. Луц А.Р., Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: учеб. пособие / А.Р. Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. университет, 2013. – 82 с.
4. Амосов А. П., Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков: учеб. пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. - Самара: ИздСамар, гос. аэрокосм, ун-та, 2006. - 39 с.
5. Мержанов А.Г., Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. – Черноголовка: Изд. Территория, 2003, - 368с.
6. Федотов А.Ф., Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, В.П. Радченко - М.: Машиностроение - 1, 2005. - 282 с
7. Мержанова А.Г., Твердопламенное горение. - Черноголовка: Изд. Территория, 2000, - 239с.
8. Амосов А.П., Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособие / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М.: Машиностроение–1, 2007. – 567 с.
9. Сычев А.Е., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов. / А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов. - Черноголовка: Изд. Территория, 2004, - 173с.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|-------------------|------|
| | | | | | 44.03.04. 160. ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 52 |