

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

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА-
УГЛЕРОДА-МЕДИ ПО ТЕХНОЛОГИИ САМОВОСПЛАМЕНЯЮ-
ЩИХСЯ СМЕСЕЙ**

Выпускная квалификационная работа
по направлению подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по от-
раслям)
профилю подготовки Металлургия
профилизации Технология и менеджмент в металлургических производ-
ствах

Идентификационный код ВКР: 166

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 профессионального обучения

К ЗАЩИТЕ ДОПУСКАЮ:

Зав. Кафедрой МСП

_____ Б.Н. Гузанов

« _____ » _____ 2017г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ИЗГОТОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА-
УГЛЕРОДА-НИКЕЛЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ САМОВОСПЛАМЕНЯ-
ЮЩИХСЯ СМЕСЕЙ**

Исполнитель:
студент группы МП-402

(подпись)

_____ Ударцев Д.А.

(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

Объем дипломной работы составляет 55 страниц, на которых размещены 11 рисунков и 2 таблицы. При написании диплома использовались 13 источников

Ключевые слова: Самовоспламеняющиеся смеси, СВС, Титан, Порошки, Медь, Смесь

Цель работы: Исследовать возможность использования отходов титанового производства для изготовления готового товара

Основные задачи:

Исследовать процесс САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ СМЕСЕЙ порошков оксидов и нитридов титана

					44.03.04. 166. ПЗ			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		Ударцев Д.А.			Изготовление материалов на основе титан-углерод-медь по технологии самовоспламеняющихся смесей	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Провер.</i>		Категоренко					3	55
<i>Реценз.</i>						ФГАОУ ВО РГПУ ИИПО Каф.МСП гр.МП-402		
<i>Н. Контр.</i>		Категоренко						
<i>Утверд.</i>		Гузанов Б.Н						

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Развитие работ в бывшем СССР.....	7
Мировое развитие СВС	8
1 ТЕОРИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС).....	9
1.1 Классификация процессов СВС по агрегатному состоянию компонентов.....	15
1.2 Химия процесса СВС	18
1.3 Изготовление порошков	23
1.3.1 Дробление и размол	24
1.3.2 Распыление и грануляция жидких металлов.....	30
1.3.3 Обработка металлов резанием	33
2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	35
2.1 Введение.....	35
2.2 Ожидаемые результаты	35
2.3 План проведения эксперимента.....	36
2.4 Материалы и оборудование	36
2.4.1 Материалы	36
2.4.2 Оборудование	38
2.5 Ход эксперимента	45
2.6 Результаты	45
3 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	54

ВВЕДЕНИЕ

В 1967 г. в результате фундаментальных исследований механизма горения конденсированных систем в Отделении Института химической физики АН СССР (ОИХФ) был найден незнакомый класс реакций горения и на его базе основан высокоэффективный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких неорганических соединений и материалов, состоящий в проведении экзотермических реакций синтеза в режиме теплового распространения волны горения. При этом реакция локализуется в зоне, самопроизвольно перемещающейся по смеси реагентов и переводящей ее в целевые продукты горения. 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. Продукты горения представляют собой простые или композиционные материалы в виде порошков, спёков, слитков или пленок — в зависимости от химической природы реагентов и условий горения.

Большой потенциал использования метода СВС в технологии неорганических материалов для решения разных сложных задач, очевидная продуктивность его применения (не нужны печи и высокотемпературное оборудование, нет затрат электроэнергии, малое время синтеза) представили большой практический интерес и стимулировали исследования в этом направлении.

Однако, практические работы по СВС начались не сразу. Определенное количество лет ушло на обнаружение принципиального потенциала метода, изучение специфических особенностей механизма горения СВС-систем, нахождение лучших условий синтеза, химическую аттестацию продуктов. Эти работы, проведенные в ОИХФ, подтвердили целесообразность и производительность использования процессов горения в целях

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

синтеза тугоплавких неорганических материалов, показали актуальность применения нового метода в народном хозяйстве.

Важным начальным шагом в работах по практическому применению нового метода стало создание в ОИХФ в 1971 г. опытной установки. Отличаясь простотой конструкции, она в то же время позволяла получать различные продукты СВС в количестве нескольких сот килограммов в неделю. Продукты для подробных исследований их структуры и свойств отдавали в различные научные организации. ОИХФ не имело собственной материаловедческой базы и опыта материаловедческих исследований (здесь проводилась лишь аттестация продуктов по химическому и фазовому составу), и поэтому творческие связи с такими организациями, как Институт проблем материаловедения АН УССР (ИПМ), Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, Институт ядерной физики АН УзССР, отраслевые НИИ ряда министерств, были крайне необходимы и полезны. В этих организациях с интересом брали продукты СВС для исследований — новые материалы позволяли легко получать на имеющихся приборах с помощью известных методик принципиально новую информацию.

Проведенные исследования подтвердили предварительные данные о высокой чистоте полученных продуктов, выявили их специфические особенности, а также позволили определить некоторые направления их практического использования. Так, например, в работах ОКТЬ ИПМ АН УССР было показано, что карбид титана, синтезированный новым методом, имеет аномально высокие абразивные свойства, что позволило рекомендовать его (и в дальнейшем широко использовать) в качестве нового абразивного материала. Важные результаты получены при исследовании нитридов кремния и алюминия, кубической модификации нитрида тантала, сложного титан-хромового карбида и других соединений. Почти каждый продукт СВС, который подвергался подробному исследованию, оказывался в чем-то необычным и интересным.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

конструкторско-технологические и производственные организации) во главе с Институтом структурной макрокинетики Академии наук СССР (ИСМАН), создан ряд научно-технических центров СВС в разных городах.

Главный результат деятельности - организация промышленных СВС-производств по Единому плану МНТК.

На III-м этапе (1992 - по настоящее время) в связи с распадом СССР государственная поддержка работ прекратилась, МНТК "Термосинтез" перестал существовать, централизованного руководства работами не стало. Организации стали работать в условиях рыночных отношений по специальным заказам, контрактам, грантам.

Мировое развитие СВС

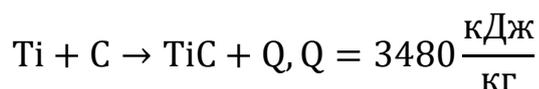
Международное признание СВС как научно-технической области началось в начале 80-х годов. В США инициатором работ выступали исследовательский Центр Армии США и Национальная Ливерморская лаборатория им. Лоуренса. Толчком в организации работ в США явился обзор Joe Crider "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез - советский метод получения керамических материалов". На начальном этапе работы проводились в рамках Государственной программы DARPA. Почти одновременно начались работы в Японии, которые были стимулированы советскими патентами. В дальнейшем работы стали развиваться в разных странах по "самораспространяющемуся" механизму - Польше, Корее, Италии, Испании и др. Наибольшие темпы развития демонстрирует Китай. По данным ИСМАН-информ, в мировой литературе зафиксированы работы из 47 стран. [2]

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

1 ТЕОРИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – технологический процесс получения материалов, основанный на экзотермической химической реакции взаимодействия реагентов в форме горения. СВС – синтез материалов горением. Для организации такого процесса горения твердые реагенты практически всегда приходится использовать в виде порошков. Здесь горение является не обычной реакцией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих газообразных оксидов, а сильноэкзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реагентов между собой или порошкообразных реагентов с жидкими или газообразными реагентами, например, сжиженным или газообразным азотом, с образованием твердых химических соединений. Чаще всего это тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, нитриды, бориды и т.п.), которые не разлагаются при горении, и материалы на их основе.

Типичной реакцией СВС является реакция синтеза карбида титана:



$$T_{\text{ад}}=3290\text{К при } T_0= 300\text{К, } (T_{\text{ад}}=T_0+Q/c),$$

где Q – тепловой эффект реакции;

$T_{\text{ад}}$ – температура продукта реакции в адиабатических условиях;

T_0 – начальная температура реагентов, c – теплоемкость продукта.

Для осуществления этой реакции готовят смесь порошков титана и углерода, которую поджигают раскаленной вольфрамовой спиралью. В месте зажигания под действием высокой температуры спирали начинается реакция взаимодействия между порошком титана и сажей с образованием карбида титана. При этом выделяется большое количество тепла (3480кДж/кг) которое дает высокую температуру продукта (3290 К). Рас-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

каленный продукт прогревает и зажигает соседний слой смеси, в котором проходит синтез карбида титана с выделением большого количества тепла. Этот нагретый слой зажигает следующий слой и т.д. Теперь раскаленная

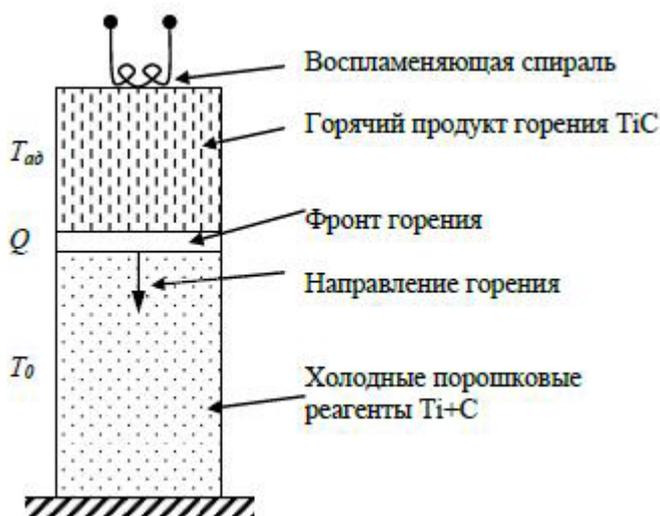
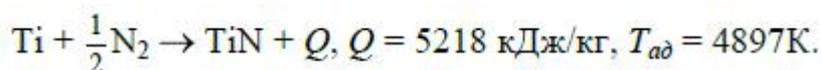


Рисунок 1 Схема процесса СВС карбида титана

спираль не нужна. По исходной смеси порошков начинается самораспространяться реакция синтеза карбида титана в виде ярко светящейся волны горения. За фронтом горения остается раскаленный продукт TiC, который постепенно остывает. После остывания мы получаем спеченную массу карбида титана. Схема процесса представлена на рис. 1.

Другой типичной реакцией СВС, но уже с участием газообразного реагента, является реакция синтеза нитрида титана при сжигании порошка титана в атмосфере газообразного азота:



Здесь порошок титана засыпают в реактор СВС, представляющий собой цилиндрический толстостенный сосуд (рис. 2.). Этот сосуд закрывают герметично крышкой, вакуумируют и заполняют газообразным азотом под повышенным давлением. Затем раскаленной спиралью нагревают локальный участок порошка титана и активируют реакцию синтеза нитрида титана, при которой газообразный азот поглощается порошком.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

Эта реакция является также сильно экзотермической и в форме волны горения начинает самораспространяться по всей массе порошка титана. После прохождения волны синтеза и остывания продукта мы открываем крышку реактора и достаем из него спеченную массу продукта – нитрида титана.

Отметим, что синтез карбида титана, представленный схематически на рис. 1, также ведут в реакторе СВС, подобно синтезу нитрида титана, представленному на рис. 2.

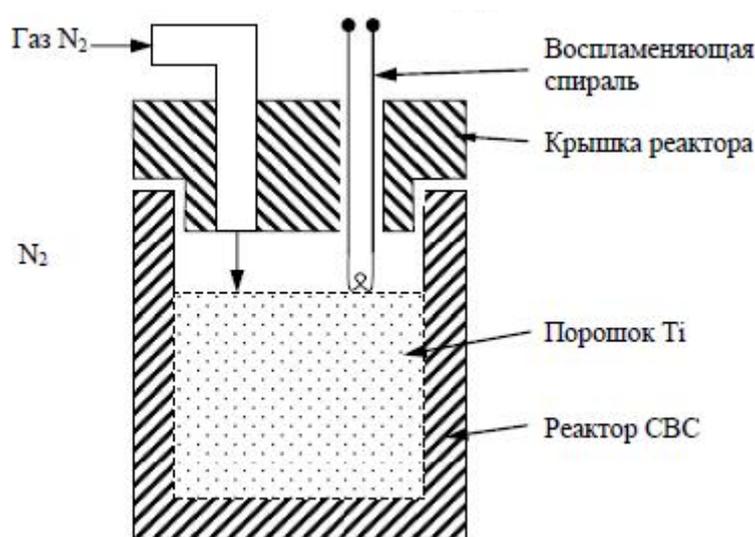


Рисунок 2 Схема организации процесса СВС нитрида титана в реакторе

Из процессов порошковой металлургии известно, что неорганические тугоплавкие соединения TiC и TiN можно получать по технологии порошковой металлургии. По этой технологии исходные порошки не сжигают, а нагревают до высоких температур и выдерживают длительное время при таких температурах. Например, при синтезе карбида титана порошки нагревают до 1370-1450 К и выдерживают 2,5 часа. При синтезе нитрида титана параметры процесса составляют 1370-1470К и 1-2 часа. Синтез ведут в сложных и громоздких нагревательных устройствах. На длительный высокотемпературный нагрев реакционной массы расходуется много энергии от внешних источников.

Из сопоставления процессов получения тугоплавких соединений TiC и TiN методом СВС и методом порошковой металлургии очевидны преимущества метода СВС.

Первое, это малое энергопотребление. Энергии в методе СВС для нагрева воспламеняющей спирали и зажигания исходного порошка нужно немного. Потом процесс синтеза идет за счет собственного внутреннего тепловыделения в результате сильноэкзотермической реакции синтеза, т.е. за счет саморазогрева. Энергия выделяется внутри. Так что после синтеза, ее приходится отводить вовне, охлаждая раскаленные продукты синтеза.

Второе, для метода СВС характерно простое и малогабаритное оборудование. Для реализации процесса СВС нет необходимости в продолжительном высокотемпературном внешнем нагреве, в больших печах с системами нагрева, теплозащиты и регулировки температуры. Саморазогрев порошка при СВС допускает проводить процесс в простых малогабаритных реакторах, а не в печах.

Третье, методу СВС присуща высокая продуктивность. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, гораздо превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии, поэтому скорость реакции синтеза значительно выше. По исходной массе порошка бежит волна синтеза в виде волны горения со скоростью от нескольких мм/с до десятка см/с. Длительность синтеза занимает в реакторе СВС времена от нескольких секунд до нескольких минут, в то время как при печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов.

Четвертое, метод СВС отличается высокой чистотой продуктов и экологической безопасностью. Это также связано с высокими температурами синтеза по сравнению с печным синтезом. При таких высоких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая его повышенную чистоту и экологическую безопасность процесса СВС.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

Пятое, метод СВС дает широкий перечень материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные, наплавки и покрытия. Это достигается изменением состава исходных порошков и условий их сжигания. Изменяя, в первую очередь, их температуру горения и давление, можно получить самые разные продукты синтеза в самом разном виде. В результате метод СВС обладает большой гибкостью, позволяя получать практически на одном и том же оборудовании самую разнообразную продукцию.

Шестое, продукты СВС находят практическое применение во многих отраслях промышленности:

-машиностроение: абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы; металлургия: огнеупоры, ферросплавы;

-электротехника и электроника: нагревательные элементы, ферриты, сверхпроводники, высокотеплопроводные керамики, герметики, электропроводные твердые смазки;

-химическая промышленность: катализаторы; медицина: материалы с памятью формы и т.д.

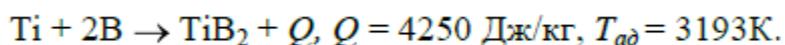
Главный недостаток СВС – требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов, чтобы реакция синтеза продуктов прошла в виде явления горения, чтобы исходный порошок можно было поджечь. Однако достоинства процесса СВС значительно перевешивают его недостатки, и этот новый перспективный процесс привлекает большое внимание как ученых, так и производителей.

Необычные условия СВС, характеризующиеся высокими температурами в конденсированной фазе (до 5000 К), кратковременностью (1 секунда и менее), высокой скоростью внутреннего саморазогрева (до 1 млн К/с), резкими градиентами температур и др., обеспечивают получение новых материалов, часто с новыми свойствами, отличающихся от аналогичных материалов, полученных другими способами. К настоящему времени ме-

тодом СВС синтезировано более тысячи веществ и материалов, создан ряд производств на его основе.



СВС как новый способ синтеза тугоплавких соединений был изобретен, когда для моделирования безгазового горения, при котором исходные твердые реагенты полностью превращаются в твердые продукты, была выбрана смесь порошков титана и бора. При поджигании этой смеси была реализована в форме горения высокоэзотермическая реакция:



В первых же экспериментах исследователи обратили внимание на продукт горения TiB_2 – он сохранял первоначальную форму образца исходной смеси, был подплавленным и очень твердым, резал стекло. Исследователи поняли, что имеют дело с синтезом в волне горения ценного тугоплавкого продукта и назвали процесс "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез", или сокращенно СВС.

В дальнейшем методом СВС стали получать не только тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, бориды, интерметаллиды, нитриды и т.п.), но и неорганические соединения с более низкой термической стабильностью (халькогениды, гидриды, фосфиды и т.п.), и даже органические соединения. В качестве исходных реагентов стали использовать порошки не только элементов (Ti, C, B и т.п.), но и некоторых соединений (оксидов, гидридов, углеводородов и т.п.). В результате понятие СВС расширилось и под ним стал пониматься самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию ценных в практическом отношении твердых продуктов (материалов). Можно сказать, что СВС – это пограничная область между теорией горения и материаловедением.

При первом знакомстве с СВС нередко возникает ложное представление о том, что при помощи СВС просто получить желаемый результат, например, материал – достаточно приготовить смесь необходимых реагентов и поджечь. Но при подобном подходе тяжело рассчитывать на получение

									Лист
									14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04. 166. ПЗ				

ние требуемого продукта, причем высокого качества, так как СВС является очень сложным физико-химическим процессом и его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава и структуры исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера и температуры образцов, состава и давления окружающего газа и др. Чтобы получить требуемый продукт высокого качества, необходимо знать процесс СВС и уметь им управлять. Для этого нужно знать теорию процессов СВС, понимать механизм протекания, влияние разных параметров. Необходимо уметь подбирать оптимальные технологические режимы, использовать приемы регулирования скорости, температуры и полноты горения, а также состава и структуры продуктов горения. Необходимо знать и правильно выбирать оборудование для реализации процесса СВС. Мы должны знать виды и особенности материалов, получаемых методом СВС, уметь правильно определять их свойства, аттестовывать конечные СВС-продукты. Наконец, мы должны правильно оценить техническую и экономическую эффективность конкретной технологии СВС, чтобы принять верное решение о создании производства на основе этой технологии СВС, которое было бы рентабельным в условиях рыночной экономики. [3]

1.1 Классификация процессов СВС по агрегатному состоянию компонентов

В зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции процессы СВС делят на безгазовые, малогазовые, фильтрационные и металлотермические.

Безгазовые системы. Исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии. При этом газовыделение практически отсутствует (давление паров компонентов даже при максимальной температуре горения пренебрежимо мало, и газовыделение, если имеется, связано с само-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

очисткой от примесей). Состав продуктов и параметры горения слабо зависят от внешней атмосферы, поэтому процесс синтеза можно проводить в вакууме или в атмосфере инертного газа при разных давлениях. Основными факторами, управляющими синтезом, являются: состав смеси порошков, соотношение и размер частиц реагентов, плотность смеси, диаметр брикета и др. По схеме безгазовых синтезов получают бориды, карбиды, силициды, интерметаллиды и другие соединения, состоящие из термически устойчивых при высоких температурах элементов. На основе метода СВС решаются задачи синтеза твердых растворов, нестехиометрических карбидов, карбоборидов, твердых сплавов, пористых изделий.

Малогазовые системы. К этому классу относятся системы с легколетучими компонентами – серой, фосфором, селеном, теллуrom. Основная трудность в проведении таких синтезов связана с потерями реагента в окружающую среду. Наиболее простое решение заключается в использовании герметичных сосудов, полностью заполненных шихтой. В этом случае испаряющийся реагент не покидает реакционный объем, а заполняет лишь поровое пространство. Потери реагента можно регулировать давлением внешнего газа. Таким образом получают качественные сульфиды, селениды, теллуриды, фосфиды и другие халькогениды.

Фильтрационные системы. Если один из реагентов находится в исходном газообразном состоянии, то синтез происходит в режиме фильтрационного горения. Фильтрационные синтезы проводят в гибридных системах твердое–газ. Их главная особенность – сильная зависимость состава продуктов и параметров горения от давления и состава газовой среды, от диаметра брикета и его проницаемости. Важное значение имеет способ доставки газового реагента к зоне горения: самопроизвольная фильтрация (при этом зона горения выполняет роль насоса, всасывающего газ-реагент), принудительная продувка (в том числе сверхадиабатический режим). Особенностью фильтрационных синтезов является то, что уменьшение температуры и скорости горения приводит как к увеличению количества связан-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

ного газа в продукте, так и к равномерности его распределения по объему образца. Эта особенность вызвана возможным расплавлением полупродуктов реакции, ухудшением проницаемости образца и отсутствием процессов догорания. Избежать этих нежелательных процессов и улучшить качество продуктов можно разбавлением шихты или реагирующего газа инертными продуктами и газами. Качество синтезированных продуктов в процессах данного класса зависит от соотношения характерных времен фильтрации (t_f), химической реакции (t_R) и тепловой релаксации продукта (t_0). В случае малого времени фильтрации ($t_f \ll t_R \ll t_0$) до начала основной реакции в зоне прогрева газ успевает продиффундировать на всю глубину пористого брикета. При этом процессы догорания успевают завершиться до полного охлаждения продуктов. Условию $t_f \ll t_R$ соответствует так называемый послыйный режим горения. Напротив, при соотношении $t_f \gg t_R$ горение протекает в поверхностном режиме, когда центральная часть образца остается недогоревшей.

Важное значение для фильтрационных синтезов имеет процесс догорания. Поскольку для самопроизвольного распространения волны горения достаточно 30...50%-ного превращения, то последующее дореагирование возможно лишь при существовании стадии догорания. Ввиду высоких температур, развиваемых в зоне горения, может быть реализовано условие $T_r > T_m$ (T_r – температура горения; T_m – температура плавления продуктов), при котором полупродукты расплавляются и проницаемость образца существенно снижается. Газообразный реагент по механизму реакционной диффузии насыщает лишь поверхностные слои образца, а внутренняя часть остается недореагировавшей. В практике фильтрационных синтезов к исходным компонентам добавляют некоторое количество конечных продуктов горения (например, при синтезе нитрида титана по реакции $2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$ к титану добавляют TiN), что позволяет избежать плавления полупродуктов синтеза и сохраняет достаточную для догорания проницаемость.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

Фильтрационные факторы, важные при синтезе нитридов, играют менее существенную роль в процессах синтеза гидридов: из-за высокой диффузионной подвижности водорода условие однородности практически всегда выполняется.

Металлотермические системы с восстановительной стадией.

Горение в таких системах имеет две принципиально различные химические стадии: восстановление элементов из оксидов, взаимодействие элементов между собой и с добавками. Различают магниотермические и алюминотермические процессы СВС. Испарение легкоплавких металлов-восстановителей, а также испарение и диссоциация некоторых оксидов приводят к значительному газообразованию и разбросу реагентов. Особенность металлотермических процессов состоит в том, что температура горения большинства систем значительно превышает температуру плавления продуктов реакции. В связи с этим продуктом горения является многокомпонентный высокотемпературный расплав. Под действием гравитации в расплаве происходит фазоразделение: легкий оксид алюминия всплывает, а тяжелое тугоплавкое соединение тонет. Поэтому в отличие от магниотермических процессов проблема выделения целевого продукта решается. Напротив, в ряде случаев стоят задачи получения литых керамик типа $Al_2O_3-Me_xC_y$, $Al_2O_3-Me_xV_y$. При этом затормаживают процесс фазоразделения либо уменьшают характерное время тепловой релаксации, ускоряя кристаллизацию расплава продуктов химической реакции до завершения фазоразделения.

1.2 Химия процесса СВС

Реагенты в СВС процессах используются в виде тонкодисперсных порошков, тонких пленок, жидкостей и газов. Наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпные) и гибридные системы газ-порошок. Известны СВС-процессы и в системах: по-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

рошок-жидкость, газ-взвесь, пленка-пленка, газ-газ. Основные требования к структуре начальной системы - обеспечение условий для результативного взаимодействия реагентов. Шихта в СВС-процессах может находиться в вакууме, на открытом воздухе, в газе под давлением.

В создании СВС системы могут участвовать все химически активные при высоких температурах вещества в качестве реагентов (химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры) и инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей.

Наиболее распространены реагенты: H_2 , В, Al, С, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , NiO и др.

В качестве реагентов используется также минеральное сырье и промышленные отходы.

Условия подбора компонентов СВС-системы:

- экзотермичность взаимодействия реагентов
- образование полезных твердых продуктов
- техническая и экономическая целесообразность.

Горение в СВС-процессах оно получило название «твердое пламя».

Рассмотрим процессы при СВС более подробно и начнем с основного способа инициирования – это локальное инициирование реакции на поверхности системы путем подвода кратковременного теплового импульса (электрическая спираль, электроискровой разряд, лазерный луч и др.) с формированием волны горения и ее распространением по не нагретому исходному веществу. Длительность инициирования обычно намного меньше времени сгорания шихты.

При этом режимы распространения фронта горения в простейшем и наиболее важном стационарном режиме все точки фронта движутся с постоянной во времени и одинаковой скоростью. Когда стационарный режим теряет устойчивость, могут возникнуть неустойчивые режимы распространения фронта:

- плоские автоколебания скорости фронта горения (пульсирующие горение)
- локализация реакции горения в очагах, движущихся по винтовой траектории (спинновые волны),
- беспорядочное движение множества очагов горения (хаотические твердые пламена).

Волна горения не распространяется по шихте в случае сильных теплотерь в окружающую среду (малые диаметры шихтовых образцов, низкие адиабатические температуры взаимодействия реагентов).

В волне горения протекают различные химические, физические и физико-химические процессы, обеспечивающие в своей совокупности необходимое тепловыделение. Волна имеет определенную протяженность и состоит из ряда зон:

- зоны прогрева или предпламенной зоны (в ней реакции горения еще не протекают, а только осуществляется теплоперенос и нагрев шихты);
- зоны реакции (в ней протекают основные реакции горения, обеспечивающие необходимое тепловыделение);
- зоны догорания (в ней продолжаются химические реакции, но они уже не влияют на скорость распространения фронта);
- зоны (стадии) вторичных физико-химических превращений, определяющих состав и структуру конечных продуктов.

Распространение зоны химических реакций называют волной горения. Фронт - это условная поверхность, разделяющая зоны прогрева и реакции (передний край высокотемпературной зоны волны). Прохождение волны горения является основной стадией СВС. Популярная формула:

СВС = горение + структурообразование,

вторичные физико-химические превращения составляют вторую стадию СВС.

Процесс распространения волны характеризуют:

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
						20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

- пределом погасания (связь между параметрами системы, разделяющие две ситуации: распространение волны и отсутствия горения при любых условиях инициирования)
- пределом потери устойчивости (связь между параметрами системы, разделяющими режимы стационарного и неустойчивого горения)
 - скоростью распространения фронта,
 - максимальной температурой и
 - темпом нагрева вещества в волне стационарного горения,
 - в неустойчивых процессах - частотой пульсаций, скоростью движения очага по винтовой траектории, величиной сверхадиабатического эффекта и др.
- глубиной химического превращения исходных реагентов в конечные продукты (полнота горения)
 - зависимость недогорания от размеров частиц металла
 - зависимость недогорания от относительной плотности образца
 - неравновесностью продукта горения, характеризующую незавершенность фазовых и структурных превращений в процессе; темпом остывания продуктов горения (редко).

Благодаря высоким значениям скорости и температуры горения и скорости нагрева вещества в волне СВС относят к категории экстремальных химических процессов.

Для процессов СВС химическая природа реагентов непосредственного значения не имеет - важны лишь величина теплового эффекта реакции и законы тепловыделения и теплопередачи, агрегатное состояние реагентов и продуктов, кинетика фазовых и структурных превращений и другие макроскопические характеристики процесса.

Поэтому химия СВС-процессов разнообразна. Наибольшее распространение получили - реакции синтеза из элементов

вать влияние возникающих свободно-конвективных течений на автоволновой процесс. Представляются перспективными (но пока совсем не проанализированными) и технологические приложения.

В последние годы появилась возможность создания тонких многослойных пленок с наноразмерными слоями. Исследование горения в таких пленках вызывает большой интерес, т.к. позволяют изучать гетерогенные особенности СВС-процессов в простейших (модельных) условиях, а также использовать этот процесс для нанесения тонких покрытий.

Требует большего внимания так называемый газофазный СВС - горение газовых смесей с конденсацией продукта как в виде мелких, наноразмерных частиц (гомогенная конденсация), так и в виде пленок (гетерогенная конденсация на введенных в смесь поверхностях). Несмотря на ограниченный круг объектов (газовых смесей, реагирующих с тепловыделением и образующих твердый продукт, не так уж много), такой процесс представляет теоретический интерес и может занять достойное место в технологической практике.

Большой интерес вызывает создание детонационных СВС-процессов, в которых передача энергии от продуктов реакции в исходную смесь происходит путем ударного сжатия вещества, а не благодаря теплопередаче, как в обычных СВС-процессах. [4]

1.3 Изготовление порошков

Существующие методы получения металлических порошков можно подразделить на две группы:

- 1) получение порошков из металла в твердом, жидком или газообразном состоянии (механические, физико-механические и физические методы);
- 2) получение металлических порошков из соединений металлов (физико-химические методы)

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

К наиболее важным методам первой группы относятся:

а) различные способы механического измельчения в порошок компактных или грубо измельченных твердых металлов;

б) способы распыления в порошок расплавленных металлов.

Наиболее распространенным методом второй группы является получение порошков восстановлением окислов металлов. Менее распространены электролиз и термическое разложение карбонильных соединений металлов.

К механическим способам получения порошков относят:

-дробление и размол;

-распыление расплавленного металла;

-грануляция;

-обработка металлов резанием.

1.3.1 Дробление и размол

Метод наиболее эффективен, когда в качестве сырья для получения порошка используют отходы производства (обрезки, стружки). Этим способом можно получать порошок любого металла. Однако на практике он в основном используется для превращения в порошок губчатых осадков металлов, полученных электролизом или восстановлением газами, а также для измельчения хрупких металлов и сплавов.

С наибольшей эффективностью методы механического измельчения применяются, когда в качестве сырья для размола используются отходы производства (стружка, обрезки, скрап). Однако, иногда механический размол наиболее приемлем, даже если исходное сырьё не является отходами производства. Например, получение порошков из хрупких материалов (кремний, бериллий), порошков бронзы или легированных сплавов заданного химического состава.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

В основе измельчения лежит ударное, скалывающее и истирающее действие мелющих тел, стенок измельчающих устройств и самой размалываемой массы. При дроблении твердых тел происходят упругие и пластические деформации, в процессе которых зарождаются и накапливаются микротрещины, приводящие к образованию новых поверхностей раздела и разрушению тел. Размолу легко поддаются хрупкие непластичные материалы (кремний, марганец, различные тугоплавкие соединения). Значительно хуже поддаются размолу пластичные металлы (медь, цинк), которые при размоле расплющиваются и даже слипаются.

Общая схема получения порошков механическим измельчением обычно состоит из следующих операций:

- подготовка шихты, состоящая в предварительном грубом дроблении, получении стружки, приготовлении сечки (малых кусков проволоки);
- измельчение шихты в различного вида мельницах;
- отжиг порошка для снятия наклёпа.

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

Окончательный размол и получение металлического порошка проводится в шаровых, вибрационных, вихревых, планетарных мельницах.

Простейшим аппаратом, используемым для получения тонких порошков, является шаровая мельница, которая представляет собой металлический цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела, чаще всего стальные или твердосплавные шары, и измельчаемый материал. При вращении барабана с различной скоростью возможно различное движение шаров и, следовательно, несколько режимов измельчения.

При небольшой скорости вращения барабана происходит скольжение шаров по поверхности вращающегося барабана. В этом случае матери-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

ал 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.

При дальнейшем увеличении вращения барабана центробежная сила возрастает, и шары начнут вращаться вместе с барабаном. При этом материал перестаёт измельчатся. Такая скорость вращения называется критической ($V_{кр}$).

Рассмотренные выше режимы измельчения характеризуются следующими оборотами барабана:

- режим скольжения при $0,2 V_{кр}$;
- режим перекачивания при $0,4 - 0,6 V_{кр}$;
- режим наиболее интенсивного измельчения при $0,75 - 0,8 V_{кр}$.

Приведённые соотношения справедливы при загрузке мельницы размалывающими телами в объёме 40 – 50% от объёма мельницы.

Соотношение между истирающим и дробящим действием шаров определяется отношением диаметра барабана (D) к его длине (L):

- при отношении $D/L = 3 - 5$ преобладает дробящее действие размольных тел;
- при отношении $D/L \leq 3$ – истирающее.

На процесс измельчения большое влияние оказывает общая масса размольных тел. Оптимальным является 1,7 – 2,0 кг. размольных тел на 1 л. объёма барабана мельницы.

Количество загружаемого на размол материала влияет на интенсивность измельчения и должно быть таково, чтобы заполнить объём зазоров между размольными телами. Если материала будет больше, то часть его, не вмещающаяся в зазоры, измельчается менее интенсивно, так как в этом случае она не подвергается истирающему действию размольных тел. Кроме этого, уменьшается объём свободного пространства в барабане и затрудняется свободное падение размольных тел, что также снижает интенсивность измельчения. Практически соотношение между массами размольных тел и измельчаемого материала составляет 2,5 – 3.

Чтобы интенсифицировать процесс размола, особенно при измельчении хрупких материалов, его проводят в жидкой среде, которая препятствует распылению материала и обратному слипанию образующихся тонких частиц. Кроме того, проникая в микротрещины, жидкость создаёт большое капиллярное давление, что способствует измельчению. Количество жидкости при размоле должно составлять 0,4 л. на 1 кг. Размалываемого материала.

Длительность размола составляет от нескольких часов до нескольких суток.

В порошковой металлургии в большинстве случаев используются шаровые мельницы с периодической загрузкой и разгрузкой. Могут использоваться мельницы с центральной разгрузкой через полуцапфу, с торцевой разгрузкой через диафрагму, представляющую собой поперечную решетку, установленную у разгрузочного конца барабана, или с периферической разгрузкой через щели в барабане и окружающее его цилиндрическое сито. Иногда применяются шаровые мельницы, работающие по замкнутому циклу совместно с классификатором, отделяющим недоиз-

мельчённый продукт после выхода из мельницы и возвращающим его на повторное измельчение.

За последнее время в порошковой металлургии всё чаще стали использоваться вибрационные мельницы (рисунок 49), обеспечивающие тонкое измельчение при минимальной затрате энергии посредством очень частых, но сравнительно слабых ударов по частицам материала. При этом возникают ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины, приводящие к усталостному разрушению частиц.

Дебалансный вал вибратора при вращении вызывает круговые колебания корпуса мельницы, загруженного на 75 – 90% размольными телами и измельчаемым материалом. Корпус мельницы опирается на пружины, амортизирующие действия инерционных сил. Частота колебаний корпуса соответствует числу оборотов вала, которое составляет 1000 – 3000 об/мин. Размольные тела и измельчаемый материал, получая частые импульсы от стенок корпуса, совершают сложное движение. Под воздействием соударений, вращений и скольжений размольных тел материал интенсивно измельчается. При работе мельницы происходит непрерывная циркуляция размольных тел и измельчаемого материала.

Вибрационные мельницы могут работать периодически и непрерывно. Эффективность размола в них в несколько раз выше, чем в шаровых вращающихся мельницах.

Для тонкого измельчения трудноразмалываемых материалов в настоящее время широко применяют планетарные центробежные мельницы, в которых в качестве размольных тел используются шары. Основными элементами конструкции мельницы являются корпус-шкив с обоймами, основание и кожух. Корпус-шкив представляет собой сварную конструкцию с центральной осью, вокруг которой расположены шесть гнезд для подшипников обойм и три для крепления осей промежуточных зубчатых колёс. На концах осей обойм расположены зубчатые колёса, соединенные с промежуточными зубчатыми колёсами, и противовесы, обеспечивающие

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

более равномерное распределение нагрузки на подшипники. Ось корпуса-шкива вставлена в седение на неподвижном стакане центрального подшипника. На шпонке этого стакана укреплено неподвижное зубчатое колесо. Оси промежуточных зубчатых колёс в корпусе-шкиве закреплены неподвижно. Каждое промежуточное колесо соединено с зубчатыми колёсами двух соседних обойм и передаёт им вращение от центрального неподвижного колеса.

Разлом материала осуществляется следующим образом. Приводится во вращение корпус-шкив, оси промежуточных зубчатых колес и обоймы. Закреплённые в обоймах барабаны вращаются вместе с корпусом-шкивом и одновременно вокруг своей оси. Во время вращения масса размольных шаров располагается около стенки барабана по сегменту, форма и положение которого не меняется во вращении. Кроме того, каждый шар движется по окружности, центром которой является ось барабана. Таким образом сложное движение шаров, сопровождается их перекачиванием, приводит к интенсивному измельчению материала за счет истирания и ударного воздействия сталкивающихся друг с другом шаров и частиц материала. По сравнению с другими шаровыми мельницами размол в планетарных центробежных мельницах осуществляется интенсивней в сотни раз.

Для измельчения в порошок пластичных материалов используются вихревые мельницы, в которых предложен процесс, основанный на том принципе, что разрушающие удары производят сами частицы измельчаемого материала. При этом устраняются обычные загрязнения материалом шаров и стенок мельницы.

Мельница состоит из рабочей камеры, в которой расположены пропеллеры или билы, вращающиеся в противоположных направлениях при высоких, но обязательно равных скоростях. При этом создаются два противоположно направленных воздушных или газовых потоков, которые увлекают за собой частицы порошка. Сталкиваясь друг с другом, частицы измельчаются. Измельчаемый материал загружают в бункер, откуда он по-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		29

стует в рабочую камеру, где размалывается. В рабочую камеру насосом также подается под давлением воздух или газ, с помощью которого измельченные частицы удаляются в приемную камеру. Скорость воздушного потока регулируется с таким расчетом, чтобы из рабочей камеры удалялись частицы определенных размеров. В приемной камере крупные частицы оседают на днище и возвращаются вновь в рабочую камеру, где подвергаются повторному измельчению. Мелкие частицы направляются в отсадочную камеру, откуда производится выгрузка.

В результате вихревого измельчения могут получаться очень тонкие и пирофорные порошки. В целях предохранения порошка от самовозгорания в рабочую камеру вводят инертный газ, к которому добавляют до 5% кислорода для образования на частицах защитных оксидных пленок.

1.3.2 Распыление и грануляция жидких металлов

Распыление и грануляция жидких металлов является одним из наиболее производительных методов получения порошков. Распыление расплава является относительно простым и дешевым технологическим процессом производства порошков металлов с температурой плавления до 1600 °С.

Сущность измельчения расплавленного металла состоит в дроблении струи расплава газом или водой при определённом давлении (распыление), либо ударами лопаток вращающегося диска (центробежное распыление), либо сливанием струи расплава в жидкую среду, например воду (грануляция).

Принципиально процесс распыления металлической струи потоком газа возможен по нескольким схемам. Распыление может осуществляться потоком газа, соосно обтекающим струю расплава, обтекающим потоком газа, направленным под некоторым углом к оси струи, и газовым потоком, направленным к оси струи под прямым углом.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		30

Наиболее распространено распыление газовым потоком, при котором на свободно истекающую струю металлического расплава направлен под углом 60° к её оси кольцевой газовый поток, создаваемый соплами, охватывающими струю металла. В месте схождения всех струй газового потока происходит разрушение струи расплава в результате отрыва от неё отдельных капель.

Механизм разрушения струи металла очень сложен и полностью ещё не изучен. На размер и форму образующихся частиц влияют мощность и температура газового потока, диаметр струи, температура, поверхностное натяжение и вязкость расплава. Кроме того, большое влияние оказывает конструкция форсуночного устройства. Например, установлено, что размер образующихся частиц уменьшается с повышением скорости истечения газа – энергоносителя из форсунки с расширяющимся соплом или при повышении давления дутья в форсуночных устройствах с сужающимся соплом.

При повышении температуры дутья возрастает кинетическая энергия газового потока, что способствует дроблению струи расплава на мелкие частицы. Наиболее эффективно распыление при температуре газового потока, совпадающей с температурой расплава, так как вязкость и поверхностное натяжение при этом не претерпевают изменений в процессе дробления струи из-за отсутствия переохлаждения расплава. Однако создать такие условия при распылении расплавов, имеющих высокую температуру плавления ($1500 - 1700^\circ\text{C}$), очень сложно из-за трудностей нагрева газового дутья и значительного усложнения и удорожания распылительных установок.

На размер частиц, получаемого порошка, влияет и диаметр струи расплава. Увеличение диаметра струи приводит к снижению количества мелких частиц в порошке, что связано с возрастанием массы расплава, поступающего в зону распыления в единицу времени. На практике, для расплавов с температурой плавления до 1000°C диаметр струи выбирают в

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		31

пределах 5 – 6 мм, с температурой плавления до 1300 °С – 6 – 8 мм и при более высокой температуре плавления – 8 – 9 мм.

При заливке в металлоприёмник расплав должен иметь температуру на 150 – 200 °С выше температуры его плавления, что обеспечивает стабильное истечение струи, так как понижение температуры расплава в металлоприёмнике приводит к повышению его вязкости и поверхностного натяжения, в результате чего снижается выход мелких фракций порошка. В современных установках распыления металлоприёмники выполняются с обогревом, позволяя поддерживать оптимальную температуру струи расплава.

Распыление струи расплава водой широко применяют в промышленности. Этот процесс отличается от распыления расплавов газом более высокой плотностью воды, что влияет на увеличение импульса и кинетической энергии потока воды. Высокая плотность воды обеспечивает также сохранение высоких скоростей энергоносителя на больших расстояниях от среза сопла, чем в случаях использования газовых потоков. Это позволяет в широких пределах изменять взаимное расположение струй расплава и воды, облегчая конструирование устройств для распыления.

Кроме того, при контакте водяной струи с расплавом неизбежен процесс интенсивного парообразования как вокруг струи расплава, так и вокруг каждой распылённой частицы. По этой причине распыление струи расплава осуществляется фактически не водой, а перегретым сжатым паром, образующимся в зоне контакта поверхностей воды и расплава.

В установках с центробежным распылением струя металла разрушается ударами лопаток вращающегося диска.

Образующийся порошок вместе с водой, подаваемой под определенным давлением и по специальной кольцевой трубке, создающей из воды форму воронки, внутри которой находится струя жидкого металла, поступает в приёмник. Воронкообразное оформление водяного узла установки

позволяет предохранить струю жидкого металла от преждевременного разрушения (грануляции) водой.

Величина частиц порошка зависит от числа ударов лопаток о струю, удельной подачи металла в камеру распыления и вязкости расплава. Изменяя число оборотов крыльчатки, которое может достигать 4000 об/мин, регулируют набор частиц в порошке по размерам.

Грануляция, как способ измельчения жидких металлов, издавна применяется для изготовления свинцовой дроби. При грануляции струю расплава сливают в воду, получая грубые порошки с размером частиц 0,5 – 1,0 мм и выше. Более мелкие фракции можно получать, если применять интенсивное размельчение струи расплава при помощи движущейся конвейерной ленты с последующим охлаждением капель металла в воде.

В любом из рассмотренных вариантов распыления порошок содержит обычно кислород в виде оксидов. Поэтому порошки, полученные распылением, подвергаются восстановительному отжигу, целью которого является не только восстановление оксидов, но улучшение технологических свойств порошка (прессуемость, спекаемость и т.д.).

В настоящее время все шире используются методы бесконтактного распыления с использованием мощных импульсов тока, когда через твердый (в виде проволоки) или жидкий проводник (распыляемый материал) пропускается мощный импульс тока, и проводник мгновенно нагревается и распыляется, или воздействием электромагнитных полей, когда при пропускании электрического тока по струе расплава распыление осуществляется в виде взрыва проволок.

1.3.3 Обработка металлов резанием

Производство порошков обработкой металлов резанием на практике используются очень редко. Порошки получают при станочной обработке

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

компактных металлов, подбирая такой режим резания, который обеспечивает образование частиц, а не сливной стружки.

При этом образующиеся отходы в виде крупной стружки целесообразно использовать для дальнейшего измельчения в шаровых, вихревых и других аппаратах, а мелкую стружку и опилки с величиной частиц порошка около 1 мм можно использовать для изготовления изделий без дополнительного дробления. В некоторых случаях применение этого метода для получения порошка является почти единственным. Прежде всего, это относится к тем металлам, которые очень активны по отношению к кислороду, особенно в состоянии высокой дисперсности. Например, по этому способу получают магниевый порошок. [5]

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Введение

Актуальность темы. Научно-технический прогресс сопровождается появлением новых способов получения и обработки материалов и изделий. Одним из них является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) неорганических материалов, открытый российскими учеными А.Г Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро (1967 г.). В основе способа лежат реакции экзотермического взаимодействия химических элементов или соединений, протекающих в режиме направленного горения. Процесс идет за счет тепла химических реакций и не требует внешней энергии для высокотемпературного нагрева. Способом СВС получают тугоплавкие соединения, интерметаллиды, керамику и материалы на их основе.

Исходный продукт для проведения СВС представляет собой смесь порошкообразных компонентов насыпной плотности или в виде спрессованного брикета.

Цель работы: исследование закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитрида, оксида титана и самого титана из гранулированной шихты.

2.2 Ожидаемые результаты

Использование в качестве титанов отходов титанового производства, которые состоят из нитридов, оксидов титана и частично металлического титана

Получение твердого спека на основе смеси титан-углерод-медь

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		35

2.3 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

2.4 Материалы и оборудование

2.4.1 Материалы

Исходные порошки и шихтовые заготовки

Шихтовые смеси составляли из следующих экспериментальных порошков: нитрид и оксид титана, никель, медь, алюминий, феррохром, ферромарганец, ферросилий. Фракционный состав используемых порошков указан в таблице 1.

Углерод в технологии СВС карбида титана берется обычно в виде сажи. В случае сухого смешивания исходных порошков титана и сажи большое влияние на качество смешивания оказывает влажность порошков. Увлажненные порошки слеживаются, теряют свойство сыпучести и плохо смешиваются. Кроме того, влага в порошках является источником кислорода, загрязняющим конечный продукт. Поэтому для удаления адсорбированной влаги порошки перед смешиванием необходимо просушивать.

В качестве углерода использовалась сажа марки ПМ15 (П803)

Марка сажи указана по старому ГОСТ 7885–77, а в скобках – по действующему ГОСТ 7885–86

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		36

Таблица 1 – Характеристики порошковых компонентов

Материал	Средний размер частиц, мкм
Оксиды и нитриды титана	16
никель	16
медь	16
алюминий	16
хром	16
марганец	16
кремний	16

Таблица 2 Составы исследуемых смесей

Порошок титана	Углерод	Никель	Медь	Алюминий	Феррохром	Ферромарганец	Ферромарганец
58	17	25					
58	17		25				
58	17			25			
58	17	10			15		
58	17		10		15		
58	17			10	15		
57	17	2	1	8	10	2	3

Порошковые компоненты шихты взвешивали с точностью 0,001 г. Смешивание шихты осуществляли в шаровой мельнице объемом 1 л. Масса шихтовой смеси составляла от 0,065 до 0,13 кг; соотношение масс шаров и шихты – 7:1; время смешивания – 20 часов.

Запальные смеси

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

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

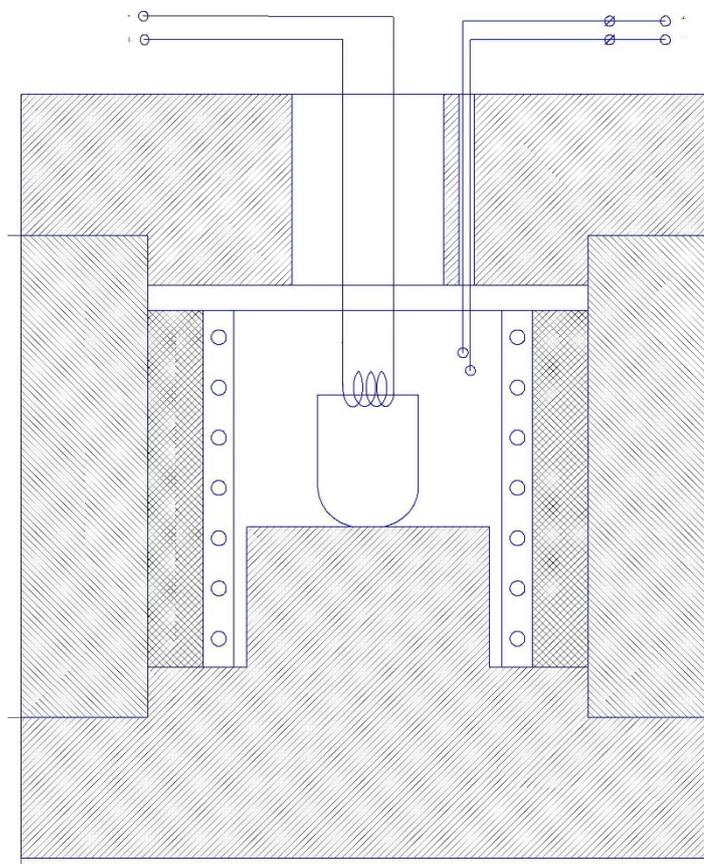
2.4.2 Оборудование

Технология СВС реализуется с использованием определенного оборудования

2.4.2.1 Реактор

Описание

Толстостенный цилиндрический сосуд из графита имеющий отверстия для иницирующей спирали и термопары. Внутреннее устройство представляет собой муфель с намотанной нихромовой спиралью. Подогрев осуществляется до 800 градусов по цельсию.



Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

44.03.04. 166. ПЗ

Лист

38

Рисунок 3 Реактор

Принцип работы

После загрузки шихты реактор закрывают. Локальное инициирование происходит дистанционно, подачей электрического тока на спираль в реакторе, касающуюся исходной шихты. Иницилирующая спираль изготавливается из вольфрама, молибдена или нихрома диаметром 0,2-1,1 мм. Остывание продукта синтеза происходит непосредственно в реакторе в течение 0,5-1 часа, после чего реактор открывают и выгружают материал.

2.4.2.2 Дробилка

Характеристики и описание

Дробилка щековая лабораторная ЩД 6 предназначена для дробления руд, полезных ископаемых, шлаков и иных материалов различной прочности.

Дробилка щековая лабораторная – оборудование лабораторного класса, которое применяется в различных отраслях промышленности.

Описание устройства

ЩД 6 – щековая дробилка со сложным качанием щеки, разрушение материала в которой происходит за счет деформаций сжатия и сдвига. Крупность дробленого материала определяется зазором между щеками в нижней части (разгрузочной щелью) и физическими свойствами материала.

В состав дробилки входят: загрузочный бункер, корпус, смонтированные в нем основание и шатун, приемная емкость и электродвигатель.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		39

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 дробилке и разгружается.

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

Достоинства

Защита футеровочными бронями из износостойкой стали внутренней поверхности стенок корпуса в зоне дробления;

Для дробления пищевого сырья возможна комплектация дробилки загрузочным бункером, разгрузочной емкостью и бронями из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т

Увеличение срока службы щек за счет взаимозаменяемости подвижной и неподвижной щек.

Наличие технологического отверстия для продувки в корпусе дробилки.

2.4.2.3 Истиратель

Истиратель ЛДИ 65 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.

Описание

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

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		41

В состав стирателя входят: загрузочная воронка, крышка, стирающие диски, корпус, приемная емкость и электродвигатель.

Рабочими органами стирателя являются два диска: подвижный, закрепленный на приводном валу и неподвижный - на крышке стирателя. 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 перемещаются от центра к периферии дисков, постепенно измельчаясь.

Предварительное измельчение материала происходит во внутренней конусной зоне, после чего он доизмельчается 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.



Рисунок 6 Истиратель

Преимущества истирателя ЛДИ-65:

- стирание пробы происходит за один цикл;
- конечная крупность (фракция) истертой пробы определяется величиной регулируемого зазора между истирающими дисками;
- истирующие диски из минералокерамики обеспечивают высокую химическую чистоту проб и обладают большой износостойкостью.

2.4.2.4 Мельница лабораторная

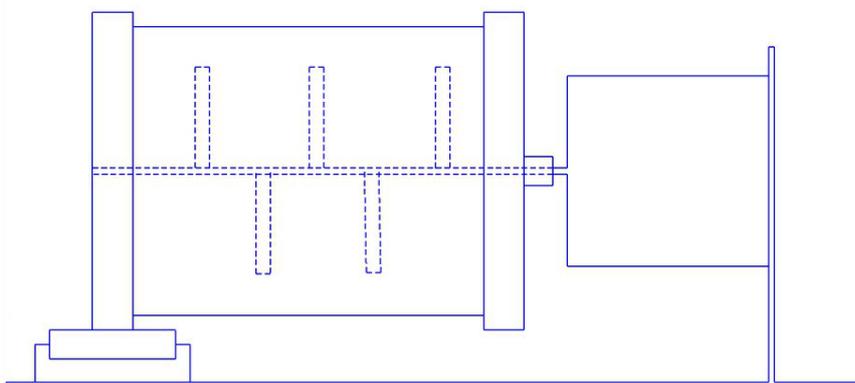


Рисунок 7 Мельница

Описание

Лабораторная мельница представляет собой металлический цилиндр. Ось вращения располагается горизонтально. Корпус установлен на опорные ролики для предотвращения осевого смещения барабана во время вращения. В барабан помещаются стальные размольные (измельчающие) тела и размалываемый материал. Размольные тела имеют, как правило, округлую форму (шары), но могут использоваться и другие формы, например, цилиндры, призмы. Отношение объема размольных тел к объему барабана определяет коэффициент заполнения шаровой мельницы. При этом в зависимости от скорости вращения барабана реализуются различные режимы помола. При малых скоростях помол осуществляется за счет перетирания размалываемого материала размольными телами, скользящими и перекатывающимися по поверхности барабана. При средних скоростях размольные тела, поднимаясь на некоторую высоту и падая, дополнительно оказывают ударное воздействие. При высоких скоростях вращения помол производится за счет центробежных сил. Производительность мельницы зависит от коэффициента заполнения и скорости вращения, и при их определенных значениях достигает максимума. Различают сухой и мокрый помол. При мокром помоле в барабан дополнительно вводится жидкость; он применяется для предотвращения агломерации частиц вещества, уменьшения дефектообразования, а также при измельчении взрывоопасных и сильнопылящих веществ.

Принцип работы

Во время вращения барабана, заполненного мелющими телами (шарами) и перемалываемым материалом, происходит ударно-истирающее воздействие на перемалываемый материал шарами и стенками размольного барабана. Движение шаров во время помола можно разделить на "каскадное", во время которого шары не отрываются от стенок барабана и "водопадное", при котором шары отрываясь от стенок ударяют по материалу.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

При "каскадном" движении материал преимущественно подвержен истирающему воздействию, а при "водопадном" преобладают ударные нагрузки на материал.

2.5 Ход эксперимента

Схема эксперимента вполне традиционна для проведения твердофазного СВС. Подпрессованная шихта из смешанных между собой порошков (реагентов) помещалась внутри тигля. Порошки смешивались в шаровой мельнице для увеличения активации поверхности порошков. В течение 20 часов, затем порошок засыпали и уплотняли в керамических (олундовых) тиглях размером 26 мм. Далее испытуемый образец устанавливали в реактор приведены на рисунке 3 и проводили нагрев испытуемых смесей до температуры 300 и 800 градусов, т.к. реакция при комнатной температуре при данных составах не протекала. При температуре 800 градусов испытывали образцы с запальной смесью реакция начиналась самопроизвольно и протекала до конца. Без запальной смеси с нанесением на поверхность реакция не инициировалась основной смеси после прогорания запальной смеси.

2.6 Результаты

В ходе экспериментов мы получили образцы изделия с достаточной внешней прочностью и плотностью. Образцы уже пригодны для манипуляции и для дальнейшего рассмотрения и корректировки составов для использования в опытно-промышленных образцах и производстве.

Получены экспериментальные составы порошков для получения фасонных изделий свс-технологии.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		45



Рисунок 8



Рисунок 9



Рисунок 10

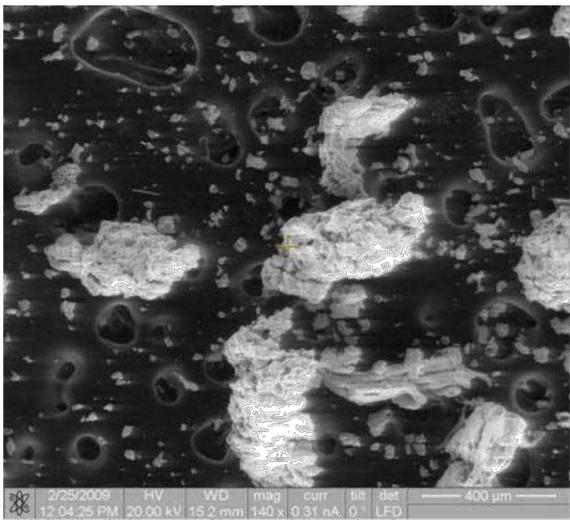
3 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Изучение основных свойств металлических порошков

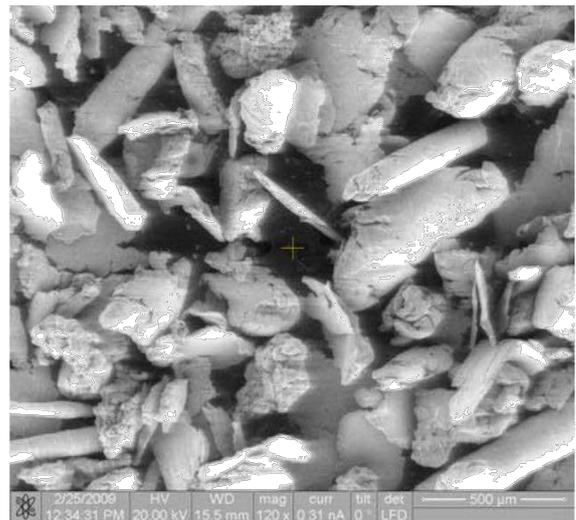
Цель работы - освоение методов определения физических и технологических свойств металлических порошков.

Общие сведения

Влияние методов получения порошков на их физические свойства можно проследить на примере изменения формы частиц. Так, распыление расплава или диссоциация карбониллов позволяют получать порошкообразные частицы сферической формы. Измельчение в шаровых мельницах приводит к получению частиц осколочной формы. Различия в форме частиц титана, измельченного путем механического дробления и размолотом в пружинной мельнице-активаторе, видны на рис. 8



А)



Б)

Рис. 11. Снимки порошков титана:

А) порошок, измельченный механическим дроблением;

Б) порошок, измельченный в пружинной мельнице-активаторе

Форма частиц оказывает влияние на насыпную плотность, пресуемость и формуемость порошка; с ней связана и их поверхностная энергия, возрастающая с увеличением поверхности частиц. Наибольшую прочность при прессовании дают частицы дендритной формы, получаемые путем

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

электролиза. В этом случае наряду с силами сцепления действуют и механические причины, например заклинивание частиц, переплетение выступов и др. Требуемая форма частиц обычно указывается в технических условиях на порошки.

Размер частиц порошка является одним из факторов, определяющим удельное давление при прессовании, необходимое для достижения заданной пористости, а также усадку при спекании и механические свойства спеченных изделий.

Гранулометрическим составом порошка называется количественное содержание частиц в определенных фракциях по отношению к общему количеству порошка. Наиболее простым и распространенным методом определения гранулометрического состава металлических порошков средней и крупной дисперсности (размер частиц 40 мкм и более) является *ситовый анализ*.

В соответствии с ГОСТ 18318 – 94 ситовый анализ проводят путем просеивания порошка через набор сит, установленных по возрастающему размеру ячеек одно над другим. Под нижним ситом помещают обечайку со сплошным дном (поддон). Сетки применяемых сит имеют следующие размеры ячеек в свету: 2500, 1600, 315, 250, 200, 160, 63, 40, мкм.

При проведении анализа взвешенную пробу высыпают на верхнее сито набора и закрывают его крышкой. Набор сит помещают на установку LPzE-3e и включают ее. По окончании просеивания отдельные фракции высыпают из сит, начиная с сита с большим размером ячеек. Содержимое сита осторожно стряхивают на одну сторону и пересыпают на бумагу. Порошок, приставший к сетке, осторожно протирают через нее легкой кистью в следующее сито с меньшими ячейками. Фракцию, высыпанную на бумагу, взвешивают на лабораторных весах с точностью 0,05 г. Операцию повторяют для каждого сита и поддона. Содержание отдельной фракции X, %, вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле

$$X = \frac{m_i}{m_0} 100\%,$$

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		48

где m_i и m_0 – массы данной фракции и всей испытываемой пробы соответственно.

По результатам ситового анализа строят гистограмму распределения гранулометрического состава порошка в координатах «номер сита (размер ячейки) – остаток на сите, %».

Благодаря простоте и скорости выполнения ситовый анализ является основным методом контроля гранулометрического состава в порошковой металлургии. Ограничение метода – невозможность его использования для анализа порошков с дисперсностью менее 40 мкм.

Поскольку металлические порошки, получаемые различными способами, могут обладать значительной внутренней пористостью и высокой степенью дефектности кристаллических решеток, фактическая плотность их частиц может отличаться от теоретической. В этой связи определяют *пикнометрическую плотность порошков*.

При этом пробу порошка помещают в тщательно высушенный и взвешенный пикнометр, представляющий собой мерный сосуд с известным объемом. Пикнометр заполняют порошком на 2/3 объема и взвешивают. Оставшийся свободный объем заполняют пикнометрической жидкостью (бензиловый спирт, керосин), которая должна хорошо смачивать порошок и одновременно быть по отношению к нему химически инертной. Пикнометр с жидкостью и порошок снова взвешивают и определяют пикнометрическую плотность γ по формуле:

$$\gamma = \frac{P_2 - P_1}{V - \frac{P_3 - P_2}{\gamma_{\text{ж}}}}$$

где P_1 – масса пикнометра, г;

P_2 – масса пикнометра с порошком, г;

P_3 – масса пикнометра с порошком и жидкостью, г;

V – объем пикнометра, см³;

$\gamma_{\text{ж}}$ – плотность пикнометрической жидкости, г/см³.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		49

Оксиды в порошках существенно понижают пикнометрическую плотность. Поскольку нарушение технологических режимов получения или длительное хранение могут привести к изменению содержания кислорода, измерения проводят на каждой партии порошка.

Насыпная плотность – объемная характеристика, которая определяется как масса единицы объема свободно насыпанного порошка. Насыпная плотность зависит от плотности укладки частиц в данном объеме, их формы и размеров. Наличие выступов и неровностей на поверхности частиц затрудняет их взаимное перемещение, поэтому порошок с негладкой поверхностью частиц обладает меньшей насыпной плотностью. С этой же характеристикой порошка тесно связана усадка при спекании: чем меньше насыпная плотность, тем больше усадка.

В соответствии с ГОСТ 19440 – 94 насыпную плотность определяют путем взвешивания количества порошка, который в свободно насыпанном состоянии полностью заполняет емкость известного объема. Свободно насыпанное состояние получают при заполнении емкости с помощью воронки, расположенной над ней на определенном расстоянии. Избыток порошка снимают стеклянной или металлической пластиной, пробу взвешивают и определяют насыпную плотность по следующей формуле:

$$\gamma_{\text{нас}} = \frac{m_2 - m_1}{V} \text{ г/см}^3$$

где m_1 – масса емкости, г;

m_2 – масса емкости с порошком, г;

V – объем емкости, см³.

Испытания проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее арифметическое.

Текущность порошка характеризует его способность с определенной скоростью вытекать из отверстий. Основные факторы, от которых зависит текущность порошка, – трение и сцепление частиц между собой, затрудня-

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		50

ющие их взаимное перемещение. Увеличение шероховатости, усложнение формы частиц и уменьшение их размеров снижают текучесть.

В соответствии с ГОСТ 20899 –98 текучесть определяют числом секунд, за которое $(50 \pm 0,1)$ г порошка проходит через калиброванное отверстие 2,5 мм конусной воронки, установленной на штативе (прибор Холла). Просушенную пробу порошка засыпают в воронку, выходное отверстие которой закрыто. Запускают секундомер, одновременно открыв отверстие, и останавливают его, как только последние частицы порошка выпадут из отверстия. Испытания проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее арифметическое значение результатов.

Порядок выполнения работы

1. Определить гранулометрический состав порошков титана, полученных различными способами: механическим дроблением и размолотом в пружинной мельнице-активаторе (по ГОСТ 18318 – 94); построить гистограммы распределения порошков по фракциям.
2. Определить пикнометрическую плотность порошков.
3. Определить насыпную плотность порошков по ГОСТ 19440 – 94.
4. Определить текучесть порошков по ГОСТ 20899 – 98.
5. Сделать выводы о влиянии способа получения порошков на их физические и технологические свойства.

Содержание отчета

1. Цель и порядок выполнения работы.
2. Гистограммы гранулометрического состава порошков.
3. Таблица с результатами замеров физических и технологических свойств порошков.
4. Выводы по работе.

Контрольные вопросы

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		51

1. Что такое гранулометрический состав порошка?
2. С какой целью определяют пикнометрическую плотность порошка?
3. Как влияет окисление порошка на его пикнометрическую плотность? Чем объясняется характер такого влияния?

Что такое насыпная плотность?

4. Какие факторы влияют на насыпную плотность порошка?
5. Как влияет размер и форма частиц на текучесть порошка?

В чем состоит методика определения текучести порошка на приборе Холла?

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		52

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен обзор основных свойств, областей применения и различных способов получения готового продукта на основе титан-углерод. Показана перспективность использования процессов СВС. В результате проделанной теоретической и экспериментальной работы можно сделать следующие выводы:

Исследована возможность использования отходов титанового производства для изготовления готового товара.

Разработана технология приготовления и установлены оптимальные параметры.

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		53

Список использованных источников

- 1) Мержанов А.Г. «От академической идеи до промышленного производства»
- 2) О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: Заглавие с экрана. http://www.ism.ac.ru/handbook/_shsr.htm – (Дата обращения: 14.05.2017).
- 3) Амосов, А. П. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов.— Москва, 2007.— 13с.
- 4) Мержанов. А.Г. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы». Физическая химия. М. «Химия» 1983 г.-23с
- 5) Получение металлических порошков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/osnovy-metallurgii/1926-poluchenie-metallicheskih-poroshkov.html>– Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 17.05.2017).
- 6) Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса, 2003.
- 7) Тарасов В. В., Малышко С. Б. Материаловедение: Учебное пособие. Владивосток: Морской государственный университет имени адмирала Г.И. Невельского, 2008.
- 8) Евстегнеев В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы, 2005.
- 9) Амосов А.П., «Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов». А.П.Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов
- 10) Гордополовый Ю.А «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез»,

- 11) А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская «СВС - ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ».
- 12) «Твердый огонь СВС», Литературная газета, выпуск 19, 2003.
- 13) А.Г. Межанов, А.Е. Сычев «О самораспространяющимся высокотемпературном синтезе».

					44.03.04. 166. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		55