Самарский государственный технический университет

На правах рукописи

Яценко Игорь Владимирович

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИКО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

Специальность 01.04.17. - "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества"

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. А.Р. Самборук

## ОГЛАВЛЕНИЕ

В	ВЕДІ	ЕНИЕ	. 6
1	ЛИ	ТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
	1.1	Состав, свойства и области применения композиционных порошков	И
	мате	риалов на основе карбида титана с металлической связкой	13
	1.2	Способы получения композиционных порошков и материалов на	
	осно	ве карбида титана и железа 1	19
	1.3	Теоретические основы и применение СВС	28
	1.4	Способы восстановления железа из его оксидов	31
	1.4	.1 Металлотермия	31
	1.4	.2 Восстановление железа неметаллами	37
	1.5	Закономерности протекания СВС в системе Ті-С	14
	1.6	Гранулирование в СВС-процессах	18
	1.7	Выводы	50
2	ИС	ХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	53
	2.1	Характеристика исходных материалов для синтеза керамико-	
	мета	ллических композиционных порошков	53
	2.2	Приготовление смесей для получения порошков композитов	59
	2.2	.1 Приготовление смесей для получения порошков композитов с	
	исі	ользованием реакции восстановление железа алюминием	59
	2.2	.2 Приготовление смесей для получения порошков композитов с	
	исі	пользованием реакции восстановление железа углеродом	59
	2.3	Грануляция исходной шихты	50
	2.4	Методика проведения синтеза	52
	2.5	Измерение температуры горения СВС-процесса	53
	2.6	Размол и просев продуктов реакции	55

2.7	Оборудование для исследования абразивных свойств порошков 66
2.8	Оборудование для газотермического напыления покрытий 67
2.9	Методы анализов продуктов реакции 68
2.10	Выводы
3 TE	ЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ 70
3.1	Цель и методика проведения термодинамических расчетов
3.2	Термодинамический анализ процесса образования композита при
восс	становлении железа алюминием71
3.2	2.1 Термодинамический анализ реакции восстановления железа
ал	юминием из гранулированной шихты71
3.2	2.2 Термодинамический анализ реакции образования карбида титана
ИЗ	гранулированной шихты72
3.3	Термодинамический анализ процесса образования композита при
восс	становлении железа углеродом74
3.4	Подтверждение термодинамических расчетов реакции образования
ком	позита при восстановлении железа углеродом при помощи программы
The	rmo
3.5	Выводы
4 ИС	ССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА
KOMI	ПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КАРБИДА ТИТАНА С
ИСПС	ОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
АЛЮ	МИНИЕМ
4.1	Теоретическая основа разрабатываемого способа. Постановка задач
для	проведения эксперимента85
4.2	Влияние состава шихты на протекание реакции и формирование ее
прод	дуктов

	4.3	Влияние размера исходных гранул на протекание реакции и
	форм	лирование ее продуктов94
	4.4	Сжигание больших масс гранулированной шихты
	4.5	Измельчение и размол продуктов реакции для получения порошка
	комп	103ита
	4.6	Выводы 102
5	ИС	ССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА
K	ОМГ	ІОЗИТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КАРБИДА ТИТАНА С
V	ІСПО	ЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
У	ГЛЕ	РОДОМ 104
	5.1	Теоретическая основа разрабатываемого способа. Постановка задач
	для і	проведения эксперимента104
	5.2	Влияние состава шихты на протекание реакции и формирование ее
	прод	уктов
	5.3	Влияние дисперсности порошка титана и различных модификаций
	углеј	рода на протекание реакции и формирование ее продуктов 110
	5.4	Влияние давления формования реакционной шихты на процесс
	горе	ния и формирование продуктов118
	5.5	Сжигание больших масс порошковой шихты 120
	5.6	Исследование возможности использования железной окалины в
	каче	стве источника железа122
	5.7	Выводы 126
6	ИС	ССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО
Γ	ІРИМ	ЕНЕНИЯ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОРОШКОВ 128
	6.1	Сравнение характеристик синтезируемых порошков между собой и с
	изве	стными материалами128
	6.1	.1 Исследование абразивной способности

6.1.2 Исследование магнитной способности						
6.1.3 Сравнение синтезируемых материалов с композитом Fe-TiC,						
получаемым из элементных порошков130						
6.1.4 Сравнение синтезируемых порошковых материалов 137						
6.2 Напыление порошков для получения износостойких покрытий 137						
6.2.1 Режимы напыления. Обзор результатов 137						
6.2.2 Анализ микроструктуры покрытий 140						
6.3 Выводы						
ЗАКЛЮЧЕНИЕ						
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ155						
ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТЫ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ						
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ						

## **ВВЕДЕНИЕ**

## Актуальность работы

Композиционные порошки на основе тугоплавкой составляющей с металлической связкой находят широкое применение во многих сферах промышленности: в качестве износостойких покрытий, абразива при абразивной и магнитно-абразивной обработке изделий, лигатур, для получения твердых сплавов и других керамико-металлических материалов методами порошковой металлургии.

В зависимости от целей применения порошков их состав и свойства могут быть различны. Например, наиболее распространены твердые сплавы карбида вольфрама. основе Однако перспективным на выглядит использование в качестве тугоплавкой составляющей карбида титана, имеющего высокую твердость и малый удельный вес. Особенно актуальным становится применение карбида титана на фоне ограниченного ресурса и высокой стоимости вольфрамового сырья в виде карбида вольфрама, используемого для производства твердых сплавов, а также порошков для износостойких покрытий и абразивной обработки. Цена на вольфрам ежегодно повышается, и такое повышение может достигать 20...50 % в год. Необходимость экономии вольфрама приводит к поиску альтернатив порошкам и твердым сплавам на его основе.

Для данных материалов перспективно использование связки на основе железа, которая в свою очередь обладает рядом преимуществ перед применяемыми кобальтом и никелем: доступность и низкая стоимость сырья, близость коэффициентов термического расширения стали и покрытия на основе железа, обладание магнитными свойствами, обуславливающими возможность применения порошка для магнитно-абразивной обработки, возможность получения карбидосталей, обладающих известным комплексом полезных свойств, методами порошковой металлургии.

Дополнительным преимуществом композиционных порошковых материалов на основе карбида титана является возможность их получения способом самораспространяющегося энергосберегающим синтеза (CBC) высокотемпературного за счет известного высокоэкзотермического процесса взаимодействия титана и углерода. Используемые сегодня промышленные способы получения композиционных керамико-металлических материалов и их порошков являются длительными и энергозатратными и включают в себя стадии прессования, спекания, размола спеченных брикетов.

Получением композиционных материалов на основе Fe-TiC методом CBC занимаются исследователи ПО всему миру. В исследованиях итальянских и японских ученых описано получение композита ИЗ элементных порошков Fe, Ti, C. C целью получения экономического эффекта в работах индийских и украинских исследователей для получения композита на основе Fe-TiC использованы СВС с восстановительной стадией в сочетании с термитным процессом. В таком случае в качестве исходных веществ используются более дешевые порошки оксидов вместо чистых элементов. Продуктом в описанных выше исследованиях являются спеки и слитки композиционных материалов, процесс измельчения которых в порошок достаточно трудоемок.

Принципиальная возможность получения композита состава Fe-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC сразу в виде гранул определенного размера с целью облегчения размола продукта показана в исследованиях специалистов СамГТУ путем совместного сжигания гранул составов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) и (Ti+C). Однако закономерности горения данной системы в широком диапазоне соотношений, исследование продуктов, способы измельчения и применения порошка композита подлежат дальнейшему изучению.

Также перспективным выглядит исследование возможности использования твердого углерода различных модификаций вместо алюминия для восстановления железа из его оксида в режиме СВС. В данном случае

интерес представляет, во-первых, использование более дешевого восстановителя, во-вторых, реализация эндотермической реакции восстановления железа углеродом в режиме сопряжения с СВС-процессом образования карбида титана. Теоретическая и практическая возможность организации подобного процесса ранее не изучена и в литературных источниках не описана.

## <u>Цель работы</u>

Целью настоящей работы является экспериментально-теоретическое исследование закономерностей горения и формирования продуктов в гранулированной системе (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) и порошковой системе (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) для получения композиционных порошковых материалов на основе карбида титана и железа методом CBC.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Анализ результатов исследований отечественных и зарубежных ученых, постановка задач для выполнения расчетов и экспериментов.

2. Выполнение термодинамических расчетов с целью определения теоретической возможности проведения синтеза композиционного порошка при восстановлении железа твердым углеродом в режиме СВС.

3. Исследование процесса получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием реакции восстановления железа алюминием.

4. Исследование процесса получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием реакции восстановления железа углеродом.

5. Разработка рецептур реакционных смесей для получения композитов.

6. Исследование состава, структуры и свойств получаемых материалов.

7. Исследование возможности применения синтезируемых порошков в качестве абразивного материала и покрытий методами газотермического напыления.

#### Структура диссертации

Материал диссертации изложен в 6 главах.

В первой главе приводится обзор литературных данных по свойствам, применению, способам получения композиционных материалов на основе железа и карбида титана, а также процессам металлотермии и СВС в металлургии.

Во второй главе приведен выбор материалов и описаны методы исследований.

B третьей главе представлены термодинамические расчеты, выполненные для определения возможности восстановления железа из его оксида углеродом в процессе СВС за счет энергии, выделяемой при синтезе карбида титана. На основании расчетов определен равновесный фазовый продуктов определены соотношения состав реакции И исходных компонентов для проведения экспериментальных исследований.

Четвертая глава посвящена исследованию процесса получения порошка композита на основе железа и карбида титана из гранулированной шихты с использованием реакции восстановления железа алюминием. Приведены основные параметры протекания СВС-процесса, представлены анализы продуктов реакции.

Пятая глава посвящена исследованию процесса получения порошка композита на основе железа и карбида титана из порошковой шихты с использованием реакции восстановления железа углеродом.

В шестой главе описаны результаты исследования абразивных свойств синтезируемых порошков и показаны результаты применения полученных порошковых материалов в качестве покрытий методом газотермического плазменного напыления.

В заключении сделаны общие выводы по выполненной работе.

## Научная новизна

В работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Исследован процесс синтеза гранул композита состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, определен механизм процесса, оптимальные размеры гранул и оптимальный состав реакционной шихты, защищенный патентом РФ № 2015 113 673, 2015. Бюл. № 31.

2. Теоретически и экспериментально подтверждена возможность восстановления железа из его оксида твердым углеродом в виде сажи и графита в режиме сопряжения с СВС-процессом синтеза карбида титана, определены закономерности и пределы горения, оптимальный состав реакционной шихты, представлены анализы продуктов реакции.

3. Показано влияние применяемой модификации углерода и марки порошка титана на скорость и температуру горения в системе (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C), а также на формирование продуктов реакции.

4. Показано, что в результате горения порошковой шихты (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) образуется высокопористая легкоразмольная масса порошка композита Fe-TiC. Отсутствует необходимость в дополнительной операции гранулирования шихты перед сжиганием.

## Практическая значимость

1. В результате проведенных термодинамических расчетов и экспериментальных исследований разработаны рецептуры реакционных шихт для получения композитных порошков на основе карбида титана и железа методом СВС.

2. Разработанные способы получения композитных порошков позволяют получать продукт в виде легкоразделимого агломерата гранул определенного размера или в виде легкоразмольной порошковой массы, что значительно упрощает операцию размола для получения порошка композита.

3. Отсутствует необходимость в операции гранулирования порошковой шихты (Ti+C)+х(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) для получения пористого продукта, что может принести дополнительный экономический эффект при

промышленной реализации данного способа получения порошка композита Fe-TiC.

4. Полученные композитные порошки обладают магнитными свойствами и высокой абразивной способностью, что позволяет использовать их в качестве магнитно-абразивного материала.

5. Полученные композитные применены порошки В качестве покрытий методами газотермического напыления. На учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» СамГТУ организован участок по изготовлению керамикометаллических композиционных порошков на основе карбида титана и железа методом СВС (Приложение 1). Синтезированные композиционные порошки использованы ООО «Технологические покрытия» в процессе износостойких покрытий производства защитных деталей машин (Приложение 2).

6. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и используются на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (MIIMH) при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 - Материаловедение и технологии материалов в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» г. Самара (Приложение 1).

## Основные положения, выносимые на защиту

1. При совместном сжигании гранул (Ti+C) и гранул (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al) происходит пропитка твердых гранул синтезируемого карбида титана жидкими продуктами термитной реакции с образованием отдельных гранул композита состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC.

2. Оптимальным содержанием гранул (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) в исходной шихте является 50 %, оптимальный размер исходных гранул (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) и (Ti+C) в условиях эксперимента 5-6 мм.

3. Твердый углерод в виде сажи (технического углерода) или графита может быть использован для восстановления железа из его оксида в условиях протекания СВС процесса.

4. B результате горения порошковой шихты (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) образуется высокопористая легкоразмольная масса порошка композита Fe-TiC. Отсутствует необходимость В дополнительной операции гранулирования ШИХТЫ перед сжиганием. В случае необходимости получения композитного порошка средней крупности также может быть исключена операция размола в шаровых мельницах \_ достаточно измельчения продукта в конусно- инерционной дробилке.

5. Теоретически и экспериментально показано, что максимальным содержанием (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в порошковой смеси (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) для получения чистых продуктов (Fe-TiC) является 25 %.

6. Полученные композитные порошки обладают магнитными свойствами и высокой абразивной способностью, что позволяет использовать их в качестве магнитно-абразивного материала.

7. Полученные композитные порошки могут быть применены в качестве покрытий методами газотермического напыления.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору технических наук Самборуку А.Р. и заведующему кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов Самарского государственного технического университета доктору физико-математических наук профессору Амосову А.П. за содействие и неоценимую помощь при проведении исследований в рамках настоящей работы.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Состав, свойства и области применения композиционных порошков и материалов на основе карбида титана с металлической связкой

Сегодня промышленность и авторы научных исследований предлагают большой ассортимент композиционных порошков на основе тугоплавкой составляющей и металлической связки [1-5]. Требования к компонентному и фракционному составу порошков, их свойствам различны и зависят от конкретных способов применения материала, перечень которых также значителен:

– применение в качестве износостойких покрытий;

 применение в качестве абразива при абразивной и магнитноабразивной обработке изделий;

получение изделий методами порошковой металлургии;

– применение в качестве лигатур.

Широкое применение находят композиционные порошки на основе карбида вольфрама благодаря его полезным свойствам, таким как постоянство твердости в широком температурном интервале, высокое значение модуля Юнга, низкий коэффициент термического расширения (~ $5,5\cdot10^{-6}$  K<sup>-1</sup>). Однако в настоящее время полное удовлетворение промышленности такими материалами не представляется возможным из-за ограниченного ресурса и высокой стоимости вольфрамового сырья. В настоящее время всё большее значение приобретает вопрос экономии вольфрама. Вольфрам мало распространен земной коре, цена на него постоянно повышается, и такое повышение может достигать 20...50 % в год [6].

Над вопросами разработки альтернативы применяемым твердым сплавам на основе карбида вольфрама работает много организаций в России и за рубежом [2, 6-8]. В промышленности широко распространено

использование износостойких безвольфрамовых соединений тугоплавких карбидов переходных металлов. Среди данных материалов особенно выделяются металлокерамическим соединениям на основе карбида титана [9].

Отличия в свойствах сплавов на основе карбида титана и других карбидов для безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС) показаны в работах Р. Киффера. Физические и механические свойства карбидов металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) схожи, но стоимость гафния значительно выше стоимостей титана и циркония. В свою очередь для карбида циркония затруднен подбор связующего ПО причине плохой смачиваемости расплавами металлов группы железа. Карбиды металлов V группы (Ta, Nb, V) дороже карбида титана, уступают в значениях твердость и модуля упругости. Кроме этого, карбид ванадия дает низкоплавкие эвтектики с металлами группы железа. Карбиды металлов VI группы (W, Mo, Cr) с металлами группы железа образуют сплавы с невысокой твердостью, повышенной хрупкостью, хотя сплавы на основе Сг<sub>3</sub>С<sub>2</sub> хорошо работают в условиях окисления [6, 8].

Карбид титана обладает высокими физическими и химическими свойствами, среди которых можно выделить: микротвердость материала (10 – 31,5 ГПа) в диапазоне температур от 293 до 1500 К, которая почти в два раза превосходит данный показатель для карбида вольфрама [10], устойчивость к воздействию кислот и щелочей до высоких температур (активное окисление начинается при температуре свыше 1373 К [11]), высокие температуры плавления (3413 К) и кипения (4573 К), коэффициент термического расширения 8·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [12].

Одним из основных факторов при выборе материала-связки является краевой угол смачивания карбида металлом. Меньшее значение угла смачивания препятствует росту зерен карбидной фазы и уменьшению прочности композита. В работах [13, 14] показано, что смачивание TiC металлическим расплавом зависит от среды, в которой проводится

эксперимент. Краевые углы смачивания в системе карбид титана – металл приведены в таблице 1.1 [2].

Металл	T, °C	Среда	Ө, град.
Ag	980	Вакуум	108
Bi	600	Вакуум	122
Pb	660	Вакуум	120
Cu	1100	Вакуум	112
Cu	1150	Вакуум	110
Cu	1200	Вакуум	109
Fe	1490	Вакуум	28
Со	1420	Вакуум	25
Со	1450	Вакуум	26±2
Ni	1380	Вакуум	23

Таблица 1.1. Краевые углы смачивания в системе карбид титана – металл

Из таблицы видно, что наименьшие углы смачивания карбида титана характерны для металлов группы железа (Fe, Co, Ni). Также исследования показали, что при добавке к никелю 5-20 % молибдена удается снизить краевой угол смачивания практически до нуля, что дало толчок к развитию сплавов с никель-молибденовой связкой, которые и являются в настоящее время основой безвольфрамовых твердых сплавов [6, 15, 16].

В России производятся БВТС марок ТН (TiC-Ni-Mo) и КНТ (TiC-TiN-Ni-Mo) в соответствии с ГОСТ 226530-85. За рубежом также широко применяются безвольфрамовые твердые сплавы аналогичных составов, однако распространение получила еще одна группа сплавов со связкой на основе железа (сталей), разработанных как термически обрабатываемые твердые сплавы. Промышленное производство таких сплавов начато в 1953 г. в США фирмой Chromalloy American Corp. (торговая марка Ferro-TiC) и в 1963 г. в ФРГ фирмой Thyssen Edelstahkwerke AG (торговая марка Ferro-Titanit). В настоящее время производство сплавов на основе карбида титана и железа (сталей) налажено в США, Германии, Японии [16-18]. Использование в твердых сплавах связки на основе железа актуально в связи с дефицитностью и дороговизной кобальта и никеля.

Как было сказано выше, наибольшее распространение в России получили сплавы марок ТН и КНТ. Так готовый сплав ТН20 имеет предел прочности при изгибе 1100...1300 МПа, НRA 90...91, плотность 5,5 г/см<sup>3</sup>, размер основной массы карбидной фазы 0,8... 1 мкм (> 60 % 1 ...2 мкм). Сплав ТН20 находит широкое применение для изготовления резцов, быстроизнашивающихся деталей, работающих в агрессивных и абразивных средах, различного измерительного инструмента [6].

Сплавы КНТ обладают мелкозернистой структурой (размеры карбонитридной фаза от 1 до 2 мкм) с равномерно распределенной никельмолибденовой фазой, низкой пористостью 0,1...0,2 % (об.), высокими значениями твердости и прочности при изгибе. По своим режущим свойствам инструменты из сплавов КНТ приближаются к инструментам из сплавов ТК. Эти сплавы считаются перспективными для замены режущего инструмента из вольфрамосодержащих сплавов [6].

Безвольфрамовые твердые сплавы обладают высокой окалиностойкостью, имеют низкий коэффициент трения и хорошо сопротивляются износу даже в агрессивных и абразивных средах.

Состав и свойства промышленных безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида и карбонитрида титана и приведены в таблице 1.2. Здесь и далее в работе даются массовые проценты содержания компонентов (если не указано иное).

	1 /1						
N⁰	Марка	Ti (C, N), %	Ni, %	Mo, %	σ <sub>изг.</sub> , МПа	HRA	
1	TH20	79 (TiC)	16	5	1000	88-91	
2	TH30	70 (TiC)	24	7	1300	89	
3	KHT12	88	9,35	2,65	1200-1400	92	
4	KHT16	84	12,4	3,6	1400-1500	91	
5	KHT20	80	15,54	4,44	1600	90	
6	КНТ30	70	23,34	6,64	1800	88-89	-

Таблица 1.2. Состав и свойства промышленных безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана

Состав и свойства твердых сплавов на основе карбида титана с различными связками приведены в таблице 1.3 [8, 15].

Таблица 1.3. Состав и свойства твердых сплавов на основе карбида титана с различными связками

Состав сплава, %	HRA	σ <sub>изг.</sub> , МПа
90TiC, 10Ni	89-91	650
90TiC, 10Fe	89-91	500
85TiC, 15Fe	89	550
90TiC, 10Co	91-92	800-900
80TiC, 10Co, 10Cr	92	700-800

Другая разновидность сплавов на основании TiC и железа – карбидостали – являются видом инструментальной стали, и представляют собой композиты, состоящие из карбидов с массовой долей от 10 до 70% и металлической связки из, как правило, легированной стали [16,19]. В некоторых источниках нижнюю границу содержания карбидов в карбидосталях указывают равной 20 % [20].

Свойства карбидосталей зависят от содержания тугоплавкой фазы, состава стальной связки, дисперсности и химического состава карбидов, макро- и микроструктуры. Такие свойства карбидосталей, как плотность, коэффициент линейного расширения, прочность, электропроводность, коррозионная стойкость и некоторые другие, занимают промежуточное положение между свойствами тугоплавкой фазы и связующего сплава [19].

Физико-механические свойства карбидосталей различных химических составов даны в работе [19]. В отожженном состоянии твердость HRC составляет от 28 до 55 единиц, предел прочности при сжатии – от 1300 до 2650 МПа, удельная электропроводность – от 20850 до 25800  $\frac{10^{-2}}{0 \text{ м} \cdot \text{м}}$ , теплопроводность – от 23,9 до 42,0  $\frac{10^{-2} \text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с}^{\circ} \text{C}}$ .

Одним из важных свойств карбидосталей является их способность подвергаться механической обработке в отожженном состоянии. При этом не происходит изменений формы заготовок, отсутствуют поводки, коробления изделий, что позволяет обрабатывать заготовку до необходимых размеров. Отжиг не оказывает вредного влияния на структуру карбидостали, закалка после отжига возвращает карбидостали все необходимые свойства.

Карбидостали в виду своей высокой твердости, износостойкости (в том числе при высоких температурах) широко используются для изготовления режущих и измерительных инструментов, изделий, подвергающихся сильному износу, работающих в условиях агрессивных сред и сухого трения, например, пуансоны, штампы, седла клапанов, зубчатые колеса, ролики, валки и др. [7, 19].

Изделия из карбидбсталей являются качественным аналогом более дорогостоящих и дефицитных изделий из сплавов на основе карбида вольфрама. Причем, если композиционные алмазосодержащие сплавы на основе карбидостали не уступают по основным свойствам твесалам [21], то в ряде случаев изделия из композита сталь-карбид титана превосходят вольфрамсодержащие.

Благодаря магнитным свойствам железной связки возможно использование материалов на основе Fe-TiC для изготовления размольных тел вихревых магнитных аппаратов, что позволит интенсифицировать размол, уменьшить износ размольных тел и загрязнение материала по сравнению с применяемыми размольными телами из стали.

Весьма перспективно использование композиционных керамикометаллических порошковых материалов на основе карбида титана и железа в качестве износостойких защитных покрытий. Известно, что износостойкие покрытия на основе карбида титана является одними из самых эффективных [7], а благодаря наличию железа (стали) в составе композита достигается близость коэффициентов линейного теплового расширения подложки и покрытия, что обеспечивает прочную связь между ними [19].

Материалы с износостойкими покрытиями из TiC - металлы группы железа, полученными плазменным напылением, применяются в производстве деталей ковшей землеройных машин, буров для добычи нефти, сельскохозяйственных машин, молотов в молотковых мельницах, установок для подачи руды и т.д., т.е. в тех областях, где имеется сильный абразивный износ, эрозия и коррозия в самых различных сочетаниях [7].

Рекомендуемые составы и режимы плазменного напыления порошков Fe+TiC, обеспечивающие получение относительно твердых и плотных композиционных покрытий представлены в таблице 1.4. Пористость их не превышает 5—15 %, а структура представляет собой пластичную железную матрицу с распределенными в ней оксидами и карбидом титана [22].

		Down ( Horn Hornig				
	Гежим напыления					
Состав порошка			Расход			
Состав порошка	Сила тока, А	Дистанция, мм	плазмообразующего			
			газа, дм <sub>3</sub> /с			
Fe + 30% TiC	280-320	100-150	0,75-0,92			
Fe + 50% TiC	300-350	100-140	0,75-0,92			
Fe + 70% TiC	320-360	100-130	0,75-0,92			

Таблица 1.4. Рекомендуемые составы порошков и режимы их напыления

В Германии разработана серия композиционных материалов на основе TiC-Fe для нанесения в качестве покрытий методом газотермического плазменного напыления. При этом прочность таких покрытий превышает прочность покрытий на основе карбида вольфрама [7].

Порошки керамико-металлических композиционных материалов признаны наиболее производительными и перспективными материалами для магнитно-абразивной обработки [23]. Первоначально композиты на основе железа или ферритов имели массовую долю ферромагнитной составляющей 30%, но впоследствии доля железа была доведена до 80%, при этом производительность полирования возрастала. С увеличением массовой доли железа с 30 до 70% трудоемкость получения 11-го класса шероховатости (при исходном 8-м классе) снизилась более чем в пять раз.

# 1.2 Способы получения композиционных порошков и материалов на основе карбида титана и железа

В данном разделе представлены способы получения материалов, путем измельчения и перемалывания которых возможно получение

композиционных керамико-металлических порошков на основе карбида титана и железа.

Изделий из безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС), как правило, традиционным методом порошковой металлургии, включающим стадии приготовления шихты из порошков исходных компонентов, прессование (формование) смеси с пластификатором, спекание и дополнительную обработку [7].

Также возможно получение изделий из БВТС методом пропитки пористого карбидного каркаса расплавом металлической связки. Спекание спрессованного каркаса из ТіС чаще всего проводят при остаточном давлении ~  $10^{-1}$  МПа при температуре 1400 °C в течение 0,5 ч. С целью увеличения прочности каркаса рекомендуется вместо чистого карбида титана использовать его смесь с 6 % никеля. При спекании происходит образование легкоплавкой эвтектики и предел прочности при сжатии увеличивается более чем в два раза [24].

Способы промышленного производства деталей из карбидосталей аналогичны методам получения БВТС. Три основные технологические цепочки получения карбидосталей показаны на рисунке 1.1 [7].

Наиболее перспективным из представленных на схеме способов получения карбидостали является метод пропитки пористого спеченного каркаса из карбида титана жидкой сталью (левая технологическая цепочка на рисунке 1.1). Метод пропитки позволяет получать изделия сложной формы, так как для уплотнения порошков не требуется высоких давлений. Недостатком горячего прессования (правая технологическая цепочка на рисунке 1.1) является невозможность качественного получения беспористых заготовок. В случае получения карбидостали методом жидкофазного спекания (центральная технологическая цепочка на рисунке 1.1) на основе быстрорежущих сталей Р18 и Р9К9 выявлено обеднение стальной связки легирующими элементами и растворение титана в ней, что приводит к негативным последствиям [7].



Рис. 1.1 Технологические схемы производства изделий из карбидостали

более Альтернативой указанным технологиям служить может экономичная технология горячей штамповки [17]. В данном случае исключается длительная операция термической обработки и обеспечивается получение размерами, близкими заготовок К готовому С изделию, необходимой плотностью и характеристиками прочности.

В работе [25] описан новый подход к синтезу высокоизносостойких мелкозернистых композитов состава карбид титана – сплав на основе железа. Суть способа в формировании карбидной фазы в процессе перекристаллизации при термическом синтезе из смесей состоящих из

порошков титана, железа (стали) и углерода, т.е. в данном случае карбидная фаза не вводится в исходную шихту в виде порошка карбида титана. Продукты спекания представляют собой разделенные на прослойки, но достаточно прочные спеки. Полученные образцы размалываются для получения порошка, или поддаются горячей обработке давлением для получения беспористой заготовки из синтезированного композитного материала.

В работе [26] описан еще один способ получения композита Fe-TiC. В растворе жидкого железа протекает реакция образования TiC за счет взаимодействия между чистым титаном и углеродом, содержащимся в железе. Реакция данного процесса запишется в следующем виде:

 $Ti + C \xrightarrow{\mathcal{K}u\partial\kappaoe\ Fe} Fe-TiC$ 

Таким образом получали образцы с содержанием карбида титана от 4,88 до 17,2%.

Другой способ получения композита Fe-TiC заключается в том, что заготовка Ti+C, помещенная в специальный реактор, заливается жидким железом, которое может быть получено любым известным способом [27, 28]. Расплав железа заливается в реактор через отверстие и инициирует процесс CBC-синтеза Ti+C=TiC. После завершения синтеза смесь застывает с образованием композита Fe-TiC. Схематично установка получения композита показана на рисунке 1.2.



Рис. 1.2. Установка для получения композита Fe-TiC

Аналогичный метод получения композита приведен в работе [29]. Но в данном случае имеют место некоторые отличия в конструкции установки (рисунок 1.3).



Рис. 1.3. Установка для получения композита Fe-TiC

В работе [30] авторами предложен способ получения композита по следующей схеме:

 $Ti + C + xFe \rightarrow TiC + xFe.$ 

Для проведения синтеза реакционная шихта, предварительно спрессованная (350 МПа), нагревается в печи до температур 1380 - 1400 °С.

При этом массовое содержание компонентов Ti, C, Fe в шихте составляет 28%, 7,2%, 64,8% соответственно.

Еще одним способом получения композитного порошка Fe-TiC является взаимодействие ильменита и углерода:

 $FeTiO_3 + 4C \rightarrow Fe + TiC + 3CO.$ 

Процесс проводится при температуре 1100-1400<sup>0</sup>С в среде аргона или в вакууме. Возможна модификация данного способа путем добавления диоксида титана в смесь исходных компонентов [31]. Тогда протекает следующая реакция:

 $FeTiO_3 + 3TiO_2 + 13C \rightarrow Fe + 4TiC + 9CO.$ 

Сегодня высокий интерес вызывают методы получения композита карбидом железа С титана, так или иначе связанные С самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). К СВС относятся процессы, в которых химическое превращение протекает в режиме фронтального горения, а конечные продукты – тугопавкие неорганические соединения [32, 33]. СВС является на сегодняшний день наиболее дешевым, быстрым и энергосберегающим способом получения композиционных материалов на основе карбида титана и железа. Во всем мире отмечается высокая активность исследований в данной области.

В работе [34] описан способ получения порошков Fe-TiC методом CBC. Синтезированные порошки использовали для газотермического напыления. Материал получали по реакции:

Ti+C+xFe = TiC+xFe.

В данном случае исходные компоненты использованы в форме порошков. Также в данной работе описаны и другие методов получения композита Fe-TiC в соответствии с реакциями:

 $FeTi + Ti + 2C \rightarrow 2TiC + Fe$ ,

 $FeTiO_3 + 4CH_4 \rightarrow TiC + Fe + 3CO + H_2$ .

В работе [35] также представлен способ получения композита Fe-TiC из порошков элементов Ti, C, Fe методом CBC. Отличие, от способа,

описанного в работе [34] состоит в том, что реакция проводится в вакууме. Аналогичный способ получения порошка для магнитно-абразивной обработки приведен в работе [36]. При этом принято следующее соотношение исходных компонентов Fe:TiC=50:50.

Еще один способ получения композита на основе железа и карбида титана методом СВС описан в работе [37]. Исходные вещества были взяты в виде порошков, а сам процесс протекал по следующей реакции с образованием композита аустенитной стали и карбида титана:

 $Fe_2O_3 + 3TiO_2 + 3C + 3MnO_2 + 10Al \rightarrow 2Fe + 3TiC + 3Mn + 5Al_2O_3$ .

В работе [36] представлен способ получения порошка для магнитноабразивной обработки методом СВС с восстановительной стадией совместно с термитным процессом по реакции:

 $Fe_mO_n + TiO_2 + Al + C + Fe \rightarrow TiC + Al_2O_3 + Fe.$ 

Добавление в исходную шихту железного порошка обусловлено тем, что алюминотермитная реакция восстановления оксида железа и титана не позволяет получить в конечном продукте 50 % ферромагнитной составляющей.

Способ получения градиентных литых труб из карбидостали на основе карбида титана представлен в работе [38]. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.4, а процесс протекал по реакциям:

1. Для ферритной стали:

 $Fe_2O_3 + 3TiO_2 + 3C + 6Al \rightarrow 2Fe + 3TiC + 3Al_2O_3.$ 

2. Для аустенитной стали аналогично [37].



Рис. 1.4. Схема экспериментальной установки для получения градиентных литых труб из карбидостали

В результате опыта получены трубы с переменным содержанием карбида титана по толщине.

В исследовании [39] представлен способ получения композита состава Fe-TiC методом CBC из порошковой и гранулированной шихты состава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-Ti-C.

В случае использования порошковой шихты и при содержании Ti+C не более 10 % процесс горения почти не отличается от горения термита. Отмечается бурное протекание реакции, существенные выбросы продуктов реакции, которые составляют порядка 30 %, однако среди опытов были отмечены случаи, когда выбросы составили 50 % и более. Количество выбросов и скорость горения снижаются при уменьшении содержания термитной шихты в смеси. Проведенные опыты показали необходимость разработки мероприятий для уменьшения количества выбросов при горении смеси порошков термита и Ti+C. Продукт реакции представляет собой слиток композита состава Fe-Fe<sub>3</sub>Al-TiC.

В случае использования гранулированной шихты, наилучшие результаты получены при поджиганиии снизу в разработанной авторами установке [40, 41]. Эскиз установки приведен на рисунке 1.5.

Установка позволяет сжигать гранулированные смеси составов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al+x(Ti+C) и 3FeO+2Al+x(Ti+C) с получением литой карбидостали с невысоким содержанием TiC (до 13%).



Рис. 1.5. Установка для сжигания гранулированной термитной смеси с поджиганием снизу засыпки.

1 – форма из огнеупорного материала (глина, шамот и др.); 2 – реактор из термостойкого материала (графит, кварцевое стекло и др.) с отверстием в нижней части; 3 – подающая емкость из нетермостойкого материала; 4 – гранулированная шихта; 6 – инициирующая смесь для поджигания шихты; 7 – спираль для запала; 8 – шибер; 9 – направление движения шибера во время слива металла; 10 – направление движения металла после сдвигания шибера; 11 – сливная трубка.

Как представленного анализа, способов получения видно ИЗ композиционных материалов на основе карбида титана и железа достаточно много. Однако, кроме производства сплавов КТ и КНТ по классической технологии, ни один из описанных способов не получил промышленного применения в России, отсутствует производство сплавов состава Fe-TiC и в том числе карбидосталей. Более того, постоянный поиск новых способов получения композиционных керамико-металлических материалов может говорить об определенных недостатках известных методов. Наблюдается тенденция к поиску энергосберегающих способов, когда композиционный материал получают из исходных компонентов при помощи химических реакций, реакций самораспространяющегося В числе том высокотемпературного синтеза (CBC). Особый интерес представляет поиск способов получения материала сразу в виде порошка или легкоразрушимого

агломерата, что позволит снизить затраты на операцию измельчения продукта в порошок.

## 1.3 Теоретические основы и применение СВС

В 1967 году российскими учеными академиком Мержановым А.Г. и профессорами Боровинской И.П. и Шкиро В.М. в академгородке Черноголовка под Москвой при изучении безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов был изобретен новый способ синтеза тугоплавких соединений - самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) [1, 33].

Этот процесс основан на проведении экзотермической реакции химического взаимодействия исходных компонентов в режиме горения, где целевым продуктом горения являются твердые химические соединения (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т.п.) и материалы на их основе.

В теоретическое и практическое развитие СВС в России внесли большой вклад такие ученые, как Юхвид В.И., Левашов Е.А., Горшков В.А., Сеплярский Б.С., Санин В.Н., Рогачев А.С., Мукасьян А.С., Максимов Ю.М., Зиатдинов М.Х., Анциферов В.Н., Евстигнеев В.В. и другие ученые ИСМАН, МИСиС, СамГТУ, ТНЦ РАН, ПНИПУ, АлтГТУ и др.

Для CBC типичной является реакция синтеза карбида титана (TiC):

 $Ti + C \rightarrow TiC + Q, Q = 3480$  кДж/кг,  $T_{ad} = 3290$ К при  $T_0 = 300$ К,

где Q - тепловой эффект реакции, T<sub>ад</sub> - температура продукта реакции в адиабатических условиях, T<sub>0</sub> - начальная температура реагентов, с - теплоемкость продукта.

Исходные компоненты используют в виде порошков, реакционную смесь инициируют при помощи раскаленной вольфрамовой спирали. В месте зажигания начинается процесс взаимодействия между порошком титана и сажей в режиме горения с образованием карбида титана и выделением большого количества тепла.

При сопоставлении процессов получения тугоплавких соединений методом СВС и методом порошковой металлургии очевидны преимущества метода СВС:

- низкое энергопотребление;

- простое и малогабаритное оборудование;

- высокая производительность;

- высокая чистота продуктов и экологическая безопасность;

- широкая гамма материалов, получаемых методом CBC: композиционные, пористые, беспористые компактные, порошки, наплавки и покрытия, литые материалы;

 продукты CBC находят практическое применение во многих отраслях промышленности:

a) машиностроение: абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы;

б) металлургия: огнеупоры, ферросплавы;

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

г) химическая промышленность: катализаторы;

д) медицина: материалы с памятью формы и т.д.

Производство порошков и изделий и изделий методом СВС распространено в России и в мире, однако в основном такие производства сосредоточены в университетах, национальных лабораториях и академиях, а продукты выпускаются ограниченными партиями [3]. Крупномасштабное азотированные промышленное применение нашли ферросплавы, организовано России (ΗΤΠΦ ЭТАЛОН, производство которых В г. Магнитогорск) по результатам исследований Зиатдинова М.Х. - впервые CBC создана технология промышленного производства методом азотсодержащих легирующих сплавов хрома, кремния, ванадия и других металлов, а также титансодержащих комплексных лигатур и огнеупоров [42].

В случае синтеза композиционных материалов, в том числе для получения экономического эффекта, CBC-процессы часто используют в сочетании с термитным процессом, что позволяет использовать в качестве исходных веществ оксиды металлов вместо чистых порошков элементов. Такие способы получения описаны в работах российских, итальянских, индийских исследователей и приведены в п.1.2 настоящей работы. Также высококалорийные алюминотермические шихты находят применение в CBCметаллургии для получения продукта горения в виде высокотемпературного расплава. Значительный вклад в данной области исследований принадлежит ученым ИСМАН Юхвиду В.И., Горшкову В.А., Санину В.Н. [43-45]. В целом металлотермические способы восстановления железа описаны в п.1.4.1 данной работы.

В работах последних лет [46-49] отмечается возможность управления процессами СВС с помощью термически-сопряженных реакций, сочетая друг с (или эндотермические низкоэкзотермические) другом И высокоэкзотермические процессы. Идея организации такого взаимодействия А.Г. Мержанову [46]. академику Простейшая принадлежит схема термически-сопряженных реакций представлена на рисунке.

Донорная реакция

 $R_1 + R_2 \rightarrow P_{1,2} + Q_{1,2}$ 



 $R_3 + R_4 \rightarrow P_{3,4} + Q_{3,4}$ Акцепторная реакция

Рис. 1.6. Схема термически-сопряженных реакций

Здесь R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> – реагенты, P<sub>1,2</sub>, P<sub>3,4</sub> – продукты, а  $Q_{1,2}$  и  $Q_{3,4}$  – тепловые эффекты реакций.

В работе [48] показана возможность реализации слабоэкзотермического процесса образования TiAl за счет тепла реакции

высокоэкзотермической системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al. В таком случае реакция Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al  $\rightarrow$  2Fe+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является донорной, а Ti+Al  $\rightarrow$  TiAl акцепторной. В результате сопряженного CBC-процесса был получен продукт, преимущественно состоящий из фазы TiAl с включениями Ti<sub>3</sub>Al и Al.

При получении композиционных материалов на основе железа и карбида титана применение сопряженных реакций открывает перспективы использования в качестве восстановителей железа неметаллов путем реализации таких эндотермических реакций за счет тепла образования карбида титана. Применение неметаллов для восстановления железа из его оксидов описано в п.1.4.2 настоящей работы.

## 1.4 Способы восстановления железа из его оксидов

## 1.4.1 Металлотермия

#### 1.4.1.1 Открытие и виды металлотермии

Открытие метода металлотермии можно отнести к началу второй половины XIX века, когда были опубликованы систематические исследования Н.Н. Бекетова о получении чистых металлов бария, калия и рубидия при восстановлении их кислородных соединений алюминием, а также о восстановлении алюминия из криолита магнием. Открытые Бекетовым реакции восстановления оксидов и других соединений металлов алюминием и магнием впоследствии стали основой металлотермии. Однако данные эксперименты проводились не в режиме горения, а путем нагревания всей реакционной смеси в тигле в течение длительного времени [3, 50]. Впервые отказался от нагреваемого тигля немецкий ученый Г. Гольдшмидт, который показал возможность инициации процесса путем зажигания в одной точке [3]. Приоритет промышленного использования внепечной металлургии также принадлежит Г. Гольдшмидту, организовавшему в начале XX века ферросплавов при получение некоторых использовании В качестве восстановителей алюминия или кремния [51].

В первой половине XX века в связи с развитием техники и необходимостью производства стали с повышенными прочностными характеристиками применявшиеся для производства высококачественных сталей ферросплавы, выплавляемые по обычной технологии с использованием угля в качестве восстановителя, оказались непригодными, так как содержали углерод [52, 53]. Эту проблему решали путем развития и усовершенствования металлотермических процессов, в первую очередь алюмино- и силикотермических.

В качестве металлов-восстановителей наиболее широкое применение получили алюминий, магний, кальций и затем редкоземельные металлы. От металлов-восстановителей произошло название металлотермических процессов, например, алюминотермические, магниетермические и т.п. Большое распространение в металлотермической практике в качестве восстановителя нашли кремний и бор. Хотя они не являются типичными металлами, силикотермические и боротермические процессы во многом подобны металлотермическим и по сложившейся традиции относятся к ним [52].

Металлотермический процесс восстановления какого-либо вещества активным металлом в общей форме выражается уравнением химической реакции [51-53]:

 $aMe + Me'_bX_c \rightarrow bMe' + Me_aX_c$ 

где Me - металл-восстановитель; Me' -восстанавливаемый металл; Xнеметалл.

В зависимости от применяемого восстановителя различают три основных способа металлотермического восстановления железа из его оксидов: алюминотермия, магниетермия, силикотермия [52, 54].

### 1.4.1.2 Алюминотермия

Алюминотермия – это отрасль металлургии, основанная на восстановлении алюминием металлов из их кислородных или иных

соединений. Алюминотермия наиболее распространена среди процессов металлотермии. Основными преимуществами, благодаря алюминотермические процессы получили широкое распространение, являются:

– высокую восстановительную способность алюминия, позволяющую получать алюминотермическими методами сплавы большинства технически важных металлов;

 возможность получения более низких содержаний вредных примесей, особенно углерода, чем при использовании других металлургических процессов;

 несложное производство, хранение и использование порошка алюминия по сравнению с порошками других восстановителей, таких как магний или кальций;

 относительно небольшие затраты на аппаратурное оформление процесса и легкость моделирования промышленной плавки в экспериментальных условиях.

Также давно известна и широко применяется смесь алюминия и оксидов железа, получившая название железного термита.

В случае алюминотермического восстановления железа возможны следующие реакции в зависимости от используемого оксида:

 $2Al+Fe_2O_3 = Al_2O_3+2Fe+Q_1;$ 

 $2Al+3FeO = Al_2O_3+3Fe+Q_2;$ 

 $8Al+3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3+9Fe+Q_3$ .

Тепловые эффекты представленных реакций определяются на основании следствия из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты. При этом термодинамические свойства исходных веществ и продуктов реакции принимаются в соответствии со справочными данными [55].

Исходя из значения теплового эффекта реакции может быть рассчитана температура протекания реакции. Простейшие расчеты можно вести по формуле [33]:

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

где T<sub>0</sub> – начальная температура исходной смеси реагентов, Q – тепловыделение химической реакции, с – теплоемкость продуктов реакции, усредненная по температурному диапазону T<sub>0</sub>-T<sub>ад</sub>.

Более точные и сложные расчеты ведут при учете фазовых переходов и зависимости теплоемкости продуктов от температуры с(T) [33].

В зависимости от применяемой методики расчетов, используемой справочной литературы, понимания физики процесса алюминотермического восстановления железа в различных источниках приводятся отличающиеся данные о тепловом эффекте реакций и адиабатической температуре горения (таблица 1.5).

Адиабатическая температура			Тепловой	эффект	реакции,	Источник
реакции, К			кДж/моль		_	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al	FeO+Al	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al	FeO+A1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Al	
2943	2533	-	751,5	775,0	-	[56]
3622	-	-	852,9			[38]
3233	2773	3361	759,9	783,4	3012,0	[57]
-	-	2967	-	-	-	[58, 59]
3135	-	3135	845,3	-	3347,0	[60]
-	-	3060	-	-	-	[33]
3134	3038	-	853,7	859	-	[61]

Таблица 1.5. Температуры горения и тепловой эффект термитной реакции

Для осуществления реакции между алюминем и оксидом железа шихта должна быть нагрета до температуры инициации, которая составляет 1573-1633 К [56, 58]. Однако медленно протекающие термохимические процессы начинаются при нормальной температуре непосредственно после смешения шихты [56].

Установлено, что скорость горения смеси  $Al+ Fe_2O_3$  увеличивается с повышением давления инертного газа [52]. Закономерность представлена на рисунке 1.7.



Рис.1.7. Зависимость скорости горения термитной смеси от давления

После инициирования процесса горения реакция протекает очень бурно с большим тепловыделением и образованием жидких продуктов реакции. При остывании и затвердевании происходит процесс фазоразделения продуктов на слиток металла и стеклообразный с газовыми раковинами шлак, который в основном состоит из оксида алюминия. Слиток металла довольно легко отделяется от шлака [52].

Наиболее широкое применение железо-алюминиевый термит получил следующих отраслях [56]:

термитная сварка рельсовых стыков, железнодорожных пересечений и крестовин;

– термитная сварка крупногабаритных деталей;

термитная сварка арматурных стержней;

сварка стыков труб высокого давления термитно-прессовым способом;

- приварка стыковых соединений к рельсам;

- приварка элементов заземления к металлоконструкциям;

- пайка;
- термитная сварка стыков узкоколейных рельсов;
- термитное стальное литье;
- художественное антикоррозийное стальное литье;
- пиротехника [62].

## 1.4.1.3 Магниетермия

Магниетермическое восстановление железной окалины протекает в соответствии со следующим уравнением реакции:

 $4Mg+F_3O_4 = 3Fe+4MgO+Q$ 

Шихта такого состава имеет название магниевый термит и применяется для сварки стальных проводов. При сгорании магниевый термит не образует жидких продуктов. Спрессованная цилинлрическая шашка магнитного термита сгорает за несколько секунд, выделяя большое количество теплота, при этом размеры шашки после окончания реакции остаются неизменными. [56]. Также магниевые модификаторы применяются при выплавке сталей [51].

## 1.4.1.4 Силикотермия

Металлотермитное восстановление оксида железа (III) кремнием происходит по следующей реакции:

 $3Si+2F_2O_3 = 4Fe+3SiO_2+Q$ 

Реакция в таблетированной шихте, инициированная от дуги графитовых электродов, проходит очень медленно в пульсирующем режиме. Форма брикетированного образца после прохождения реакции почти не изменяется, поверхность оплавлена, имеет металлический черный цвет. Образец хрупкий, излом пористый, мелкие корольки металла распределены по всему объему [52].

Силикотермические процессы осуществляют в дуговых печах, так как выделяющейся при восстановлении теплоты не хватает для плавления и требуемого перегрева продуктов плавки (для подвода недостающей теплоты
используется электронагрев). Кремний применяется в этих процессах преимущественно в виде высококремнистых сплавов (ферросилиции, силикомарганец, силикохром), которые содержат тем меньше углерода, чем выше содержание в них кремния. Силикотермия используется для получения ферросплавов и лигатур с низким содержанием углерода, применяемых для выплавки высококачественных сталей.

#### 1.4.2 Восстановление железа неметаллами

#### 1.4.2.1 Использование газообразных восстановителей

В качестве газов-восстановителей железа из его оксидов могут быть использованы монооксид углерода, водород или их смеси. [63-65].

В общем виде реакции восстановления запишутся следующим образом:

 $Fe_nO_m + mCO \rightarrow nFe + mCO_2$ 

 $Fe_nO_m + mH_2 \rightarrow nFe + mH_2O$ 

В соответствии с принципом последовательности превращений А.А. Байкова восстановление железа происходит последовательно с переходом от высших оксидов к низшим по следующим схемам:

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  FeO  $\rightarrow$  Fe – при температурах выше 560 °C (833 K);

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Fe – при температурах ниже 560 °C (833 K).

Температурная граница в 560 °С обусловлена известным переходом FeO  $\rightarrow$  Fe + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при более низких температурах в соответствии с диаграммой состояния «железо-кислород» (рисунок 1.8).



Рис.1.8. Диаграмма состояния «железо-кислород»

В некоторых источниках для данного перехода указываются значения температуры 843 К [66], 840 К [63].

В соответствии с вышесказанным уравнения химических реакций по восстановлению железа при помощи угарного газа и водорода представлены в таблице 1.6. Таблица 1.6. уравнения химических реакций по восстановлению железа при помощи угарного газа и водорода

Восстановление при помощи СО	Восстановление при помощи Н <sub>2</sub>			
При температурах более 833 К				
$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 + 37,25 MДж$	$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O - 4,2 MДж$			
$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2 - 20,96 MДж$	$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$ - 62,41 МДж			
FeO + CO $\rightarrow$ Fe + CO <sub>2</sub> + 13,65 МДж	$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O - 27,80 MДж$			
При температурах менее 833 К				
$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$	$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$			
$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + CO_2$	$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + H_2O$			

Тепловые эффекты реакций приведены в соответствии с [66, 67].

В работах [63, 67] на основании анализа диаграмм равновесия систем Fe-O-CO и Fe-O-H<sub>2</sub> установлено, что при температурах менее 810 °C угарный газ является более сильным восстановителем, чем водород, при а °C 810 температурах более более водород становится сильным восстановителем.

#### 1.4.2.2 Восстановление твердым углеродом

Как было описано выше восстановление оксидов железа происходит последовательно и в случае твердофазного восстановления углеродом протекание процесса возможно по следующим реакциям:

$$3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO - 129,07 MДж,$$

 $Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO - 187,28 MДж,$ 

FeO + C  $\rightarrow$  Fe + CO - 152,67 МДж.

Тепловые эффекты реакций приведены в соответствии с [66, 67].

Исследования и описание процессов твердофазного восстановления оксидов железа углеродом представлены в ряде работ [54, 63, 65-70].

Авторы многих исследований полагают, что реакция непосредственного восстановления оксида твердым углеродом является

ведущей лишь на начальном этапе процесса до образования на поверхности оксида твердых продуктов реакции, которые препятствуют твердофазной диффузии реагентов. Дальнейшее восстановление протекает в основном косвенным путем через газовую фазу в соответствии с адсорбционнокаталитической теории Г.И. Чухарова [54, 64, 66, 68]. Процесс можно представить следующими уравнениями реакций:

MeO + C → Me + CO – этап твердофазного восстановления

 $MeO + CO \rightarrow MeO \cdot CO_{(a,dc)}$  $MeO \cdot CO_{(a,dc)} \rightarrow Me \cdot CO_{2(a,dc)}$  $Me \cdot CO_{2(a,dc)} \rightarrow Me + CO_{2}$  $C + CO_{2} \rightarrow 2CO$ 

восстановление через образующуюся газовую фазу

Однако новейшие исследования выявляют ограниченность адсорбционно-каталитической теории. Известно, что адсорбционная способность веществ с ростом температуры снижается. Разработчики адсорбционно-каталитической теории проводили исследования при низких температурах, что не соответствует реальным металлургическим процессам. До сих пор остается недооцененной роль твердофазных процессов. Недостаточно теоретических разработок, И экспериментальных изучение процессов направленных на восстановления твердым восстановителем твердых и жидких оксидов, отсутствует единая теория, позволяющая объяснить полный комплекс явлений, происходящих В процессе восстановления [67, 68].

В работе [71] описан процесс твердофазного восстановления углеродом электропечных шламов железа. При нагреве реакционной смеси в температурном интервале 600-620 °C фиксируется известный переход Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  FeO (см. рис. 1.8). Далее по реакции 3FeO+3C $\rightarrow$ Fe<sub>3</sub>C+2CO<sub>2</sub> образуется цементита, который распадается при последующем нагревании до 900 °C на

железо и монооксид углерода Fe<sub>3</sub>C+ CO<sub>2</sub> → Fe+CO. Для различных шламов температурные интервалы также различны.

В работе [72] в качестве восстановителя использовался графит МПГ6. Результаты исследований показали, что восстановление Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проходит в три этапа:

 $(480-820 \ ^{\circ}C) \ 6Fe_2O_3 + C \rightarrow 3Fe_3O_4 + CO_2,$ 

(820-1000 °C)  $\operatorname{Fe_3O_4} + C \rightarrow 3\operatorname{FeO} + \operatorname{CO}(\operatorname{CO_2}),$ 

(1000-1185 °C) FeO + C  $\rightarrow$  Fe + CO (CO<sub>2</sub>).

Максимальные скорости восстановления достигаются при температурах 780-980 и 1010 °С.

Авторы [68] исследовали процесс восстановления древесным углем окалины легированных сталей 20ХНР, 20ХГТ, 40ХГНМ и гематита. Нагрев смесей проводился в температурном интервале 20-1000 °C со скоростью нагрева 10 °C /мин. Результаты экспериментов для стальной окалины показали, что при температурах 500-600 °C происходит переход  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температурах 800-900 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Восстановление Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходит при температурах 900-1000 °C. По данным исследования восстановление гематита происходит при более низких температурах: 700-800 °C - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 850-950 °C – восстановление Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Полученные в результате экспериментов образцы состояли из смеси оксидов железа, степень металлизации составила 45-65 %.

В работах [66, 69] при проведении исследований в качестве железосодержащего сырья использовали железную руду (Таштагольского железорудного месторождения) и железорудный концентрат, полученный путем обогащения руды. В качестве твердых углеродистых восстановителей применяли коксовый орешек и угли разных технологических марок (уголь бурый марки – Б2; уголь длиннопламенный марки – Д; уголь слабоспекающийся марки – СС; уголь тощий марки – ТО).

Исследования включали термодинамическое моделирование процессов и проведение экспериментов в лабораторных условиях. Реакционные смеси брикетировались, помещались в графитовый тигель и закрывались крышкой. Тигель с брикетами вводили в горячую зону печи сопротивления нагретой до температур эксперимента и оставляли на время изотермической выдержки. Эксперименты проводили применением метода периодического С взвешивания в печи сопротивления при температурах 1273, 1373, 1473 К и 90 продолжительности изотермической выдержки МИН. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.9.



температура выдержки: ---- 1273 К; — - 1373 К; ---- -1473 К; восстановитель: ◆ - коксовый орешек; ▲ - уголь СС; ■ - уголь Д; ● - уголь Б2

Рис. 1.9. Зависимость степени восстановления железной руды от времени выдержки

В работе [54] исследовали процессы восстановления оксидов металлов из шлама радиальных отстойников и окалины цеха обработки проката с помощью углерода. На дно корундового тигля помещали измельченный кокс или древесный уголь и засыпали слоем окалины или высушенного шлама. Сверху засыпали слой угля. Тигель закрывали крышкой и помещали в муфельную печь. Термообработку проводили при температуре 1350 °C и времени выдержки при максимальной температуре 90 минут. В результате работы сделан вывод, что при углеродном восстановлении наибольший эффект достигается при температуре не ниже 1350 °C. При использовании в качестве восстановителей древесного угля и кокса, отличий в составе полученных слитков не выявлено.

В работе [70] изучены процессы углетермического восстановления железорудных концентратов Монголии бурым и тощим каменным углем. Результаты опытов показали, что восстановительная способность бурого угля значительно выше, чем тощего (таблица 1.7).

 Наименование угля
 Время восстановления, мин

 30
 50
 90

 Бурый уголь
 94,3
 96,3
 98,6

 Тощий уголь
 29,6
 47,6
 61,7

Таблица 1.7. Время восстановления железной руды углями различного типа

Также в результате исследования определено, что рост температуры выше 1000 °С не приводит к существенному увеличению степени металлизации, однако резко возрастает прочность восстановленных брикетов.

В работе [64] говорится об очень низкой скорости твердофазного восстановления оксидов железа углеродом. До 900 °С реакция в смеси тонких порошков графита и гематита в вакууме протекает очень медленно и после 20 ч образуются лишь Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO, железо отсутствует. Реакция ускоряется лишь при более высоких температурах при определяющем участии газовой фазы.

Следует обратить внимание, что во всех исследованиях отмечаются довольно низкие скорости реакции, время выдержки во время проведения экспериментов составляет от 30 минут до нескольких часов, скорость подъема температуры также невысока. При этом в работе [73] отмечается зависимость температуры начала восстановления и скорости восстановления

от того, с какой скоростью происходит нагрев образцов. Определено, что при возрастании скорости нагрева от 2,9 до 9,8 °С/мин температура начала восстановления гематита увеличивается на 10-45 °С, а вюстита снижается на 20-60 °С. В случае быстрого нагрева максимальная скорость восстановления вюстита до железа достигает больших значений, чем при медленном нагревании.

Таким образом, особый интерес представляет поведение системы «оксид железа – углерод» в условиях протекания процесса CBC – с мгновенным разогревом реакционной смеси до высокой температуры и большими скоростями протекания процесса.

#### 1.5 Закономерности протекания СВС в системе Ті-С

Как было сказано в разделе 1.3 реакция образования карбида титана является типичной для CBC:

 $Ti + C \rightarrow TiC + Q, Q = 3480$ кДж/кг,  $T_{ai} = 3290$ К при  $T_0 = 300$ К

где Q - тепловой эффект реакции, T<sub>ад</sub> - температура продукта реакции в адиабатических условиях, T<sub>0</sub> - начальная температура реагентов, с - теплоемкость продукта.

Впервые закономерности протекания СВС порошковых смесей титауглерод были описаны в работе [74]. Был выявлен один из основных признаков безгазового горения – отсутствие зависимости скорости горения от давления инертного газа.

Первой моделью, объясняющей закономерности процесса горения смеси титана и углерода, была модель реакционной диффузии. При этом подразумевается, что процесс взаимодействия между титаном и углеродом протекает по механизму диффузии (массообмена) через растущий слой продуктов, а скорость выделения тепла пропорциональна скорости реакционной диффузии реагентов через этот слой [75].

При дальнейших исследованиях горения системы титан-углерод был открыт эффект капиллярного растекания, что сыграло значительную роль в

понимании механизма горения систем с промежуточным слоем в волне горения [76]. Авторы эксперимента обратили внимание на образование в продукте реакции сферических пор, совпадающих по диаметру с исходными частицами титана. Таким образом, был сделан вывод о том, что титан плавится в волне горения, затем фильтруется в поры углеродных слоев, после чего происходит реакция синтеза карбида титана. Благодаря эффекту капиллярного растекания в волне горения происходит гомогенизация шихты, при которой происходит уменьшение размеров частиц металлов (10-200 мкм) до размеров частиц неметаллов (~ 0,1 мкм). Кроме этого, в результате капиллярного растекания существенно увеличивается площадь контакта реагентов. Эти явления приводят к существенному росту скорости тепловыделения в волне горения и увеличению скорости распространения фронта реакции. Именно с эффектом капиллярного растекания связана природа высоких скоростей безгазового горения.

Впервые математическая модель эффекта капиллярного растекания была предложена в работе [77] на основании представлений о механизме реакционной диффузии.

Однако последующие исследования микроструктуры [78-81] и кинетики процесса синтеза карбида титана [82, 83] показали, что взаимодействие между реагентами осуществляется путем растворения углерода в расплаве титана с последующим застыванием продукта.

В работах [84, 85] представлен теоретический анализ различных механизмов капиллярного растекания. По результатам анализа сделан вывод, что механизмы твердофазной диффузии через образующийся слой продукта реакции не в состоянии объяснить фактические скорости реакции в волне горения. При этом показано, что только механизм «растворение-кристаллизация» соответствует экспериментальным данным и в полной мере их объясняет.

В работах [86, 87] представлена математическая модель CBC-процесса в системе Ti+C на основании механизма растворение-кристаллизация.

Полученные при помощи модели зависимости параметров горения (скорости и температуры) от разбавления исходной смеси продуктом реакции согласуются с эмпирическими данными [88].

Для неразбавленной (высококалорийной) смеси Ti+C можно представить следующие механизмы процесса взаимодействия в зависимости от размеров частиц титана. Для мелких частиц Ti (~ 1 мкм) имеет место образование двухфазных (твердожидких) капель, которые могут агломерировать. Для более крупных частиц титана (~ 0,1 мм) наблюдается кинетический режим капиллярного растекания. Для частиц титана с размером ~ 1 мм может иметь место капиллярный режим растекания. Во всех этих случаях протекает экзотермический процесс растворения углерода в жидком металле с последующей кристаллизацией продукта — карбида титана [75].

Для разбавленных смесей уменьшение температуры плавления может перевести процесс взаимодействия в режим реакционной диффузии. Авторы [89] утверждают, что при сильном разбавлении исходной смеси Ti + C конечным продуктом возможен чисто твердофазный режим взаимодействия по механизму реакционной диффузии. Другими исследованиям [90, 91] также подтверждено, что волна горения может распространяться при температуре 600 К, что существенно ниже температуры плавления титана. Такое возможно при значительном (> 50%) содержании нанопорошков карбида титана в исходной смеси. При низких температурах параллельно протеканию процесса реакционной диффузии возможна реализация механизма газофазного переноса углерода в соответствии с реакциями [1, 92]:

 $2C + O_2 \rightarrow CO; Ti + 2CO \rightarrow TiC + CO_2; CO_2 + C \rightarrow 2CO.$ 

Угарный и углекислый газы, обуславливающие действие данного механизма, образуются из-за наличия кислорода в атмосфере сжигания, а также примеси кислорода в порошках титана и углерода.

Скорость горения смеси Ti+C зависит от различных экспериментальных параметров. Наибольшее значение скорости распространения волны горения наблюдается в случае стехиометрического соотношения компонентов смеси,

режим горения при этом стационарный. В диапазоне молярных соотношений C:Ti от 0,4 до 0,8 реализуется автоколебательный (пульсирующий) режим горения. Предел горения смеси Ti+C наступает при молярном соотношении C:Ti равном 0,32. С уменьшением размера частиц скорость горения возрастает. Максимальная скорость горения смеси отмечается при плотности шихты около 60 % от теоретической. Падение скорости реакции в связи с увеличением плотности вероятно связано с резким увеличением теплотвода из зоны реакции в исходную реакционню смесь [1]. Изменение диаметра образца в диапазоне 0,5...1,5 см не оказывает влияния на скорость горения [74].

Также стоит отметить расхождение в абсолютных значениях скорости, полученных различными авторами (рисунок 1.10). При этом американскими исследователями использовались более мелкодисперсные порошки, что позволяло ожидать противоположных результатов. Возможная причина такой разницы в скоростях горения заключается в предварительной термовакуумной обработке, которой подвергается смесь перед сжиганием. При проведении термовакуумной обработки из шихты удаляются примесные газы, а исследования [92] показали, что при дегазации исходных порошков скорость горения значительно понижается.



Рис. 1.10.Зависимости скорости горения Ti+C от доли разбавителя, полученные разными авторами

#### 1.6 Гранулирование в СВС-процессах

Процессы гранулирования являются широко распространенными технологическими операциями, применяемыми в настоящее время В металлургической, нефтехимической, химической, а также фармацевтической промышленности. Использование процесса гранулирования объясняется преимуществами гранул по отношению к другим формам веществ (жидкой, пастообразной, порошкообразной). При фасовке и транспортировке гранулы не пылят. Они обладают хорошей подвижностью, при хранении не слипаются и не слеживаются. Применение гранул в металлургической промышленности помогает механизировать производственные процессы, а также повысить их интенсивность за счет увеличения площади контакта взаимодействующих сред [93].

Процессы СВС в большинстве случаев реализуются в порошковых средах, иногда применяется искусственное структурирование, например таблетирование. Одними ИЗ первых прием гранулирования для осуществления СВС использовали специалисты СамГТУ [94, 95]. Также гранулирование широко применяется учеными ИСМАН, в частности описано в работах Б.С. Сеплярского [96-98]. В данных исследованиях отмечается, что грануляция исходных порошковых смесей является эффективным приемом, позволяет влиять на скорость горения, последовательность который протекающих реакций, а так же и на состав продуктов горения. В работе [97] показано, что гранулы композита, полученные в результате горения гранулированной шихты Ti-C-Ni, сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом. Данное наблюдение имеет принципиальное значение для получения порошка композиционного материала на основе карбида титана с металлической связкой, т.к. размол синтезированного продукта представляет большие трудности в виду значительных энергозатрат и длительности процесса. В работе [98] показано, что для порошковых СВС-шихт, горение которых проходит по конвективно-кондуктивному механизму, грануляция

позволяет стабилизировать скорость горения смесей, режимы распространения зоны реакции и состав продуктов синтеза.

Исследования [99-102] показали целесообразность применения гранулированных шихт вместо порошковых при получении методом CBC таких материалов как SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При получении данных соединений гранулирование помогло решить сразу 2 задачи:

- получение конечного продукта в виде порошка;

 исключение избыточного давления в реакционной смеси, что предотвращает выброс шихты и продукта из реактора.

Данные преимущества реализуются за счет свободной фильтрации примесных газов и газов, образованных при выгорании связующего гранул. Примесные газы уносят избыточное тепло, предотвращая спекание продукта горения.

В качестве связки для гранул используется нитрат целлюлозы C<sub>24</sub>H<sub>29</sub> (ONO<sub>2</sub>)<sub>11</sub>O<sub>9</sub>, который растворяется в ацетоне с концентрацией 12-15 %. Смесь сухих порошков увлажняется раствором связки. Полученная масса протирается пластинкой (лопаткой) через металлическую сетку с получением гранул. Размер гранул соответствует размерам ячейки сетки. Полученные влажные гранулы высушиваются и применяются для процесса СВС [94].

Основным преимуществом использования нитрата целлюлозы для гранулирования CBC-шихт является его полное сгорание во время реакции. Таким образом, наличие этого связующего не отражается на составе конечных продуктов.

При сгорании нитрата целлюлозы образуются следующие продукты: азот (45%), углекислый газ (13,3%), оксиды азота (10%), оксиды углерода (31,6%), незначительные количества водорода и закиси азота [104]. Однако в зависимости от условий протекания процесса горения нитрата целлюлозы (давление и температура) продукты сгорания, могут различаться [105]. Поэтому для каждого отдельного СВС-процесса с гранулированной на

основе нитрата целлюлозы шихтой продукты сгорания нитрата целлюлозы будут различны.

Температура горения нитрата целлюлозы составляет 2943 К, а количество выделяющихся газов 860 л/кг [106].

Содержание связующего и размеры гранул влияют на свойства гранул и протекание CBC процесса. При содержании нитроцеллюлозы в количестве 2–3 % полученные гранулы недостаточно прочны, пылят при обращении с ними, при содержании нитроцеллюлозы в количестве более 7 % – влажная шихта становится менее технологичной: налипает, а при протирании через металлическую сетку образует «шнуры» вместо отдельных гранул. Размер гранул оказывает прямое влияние на газопроницаемость шихты. По результатам исследований [94] при размере гранул более 1,5 мм обеспечивается достаточная газопроницаемость реакционной шихты. Для лабораторных исследований размер гранул, как правило, составляет 1-6 мм.

#### 1.7 Выводы

1. Для замены широко применяемых порошков на основе карбида вольфрама и кобальта перспективным выглядят порошки на основе более доступных карбида титана и железа.

2. Керамико-металлические композиционные порошки находят широкое применение во многих отраслях промышленности.

3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез является перспективным способом получения композиционных порошков на основе карбида титана и железа. При этом в качестве источника железа целесообразно использовать его оксид (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а в качестве восстановителей могут быть использованы алюминий и углерод. Применение оксида железа обусловлено не только достижением экономического эффекта, но также и техническими аспектами:

- в случае восстановления алюминием реализуется экзотермическая термитная реакция;

- в случае восстановления углеродом выделяющийся угарный газ должен препятствовать спеканию продукта.

4. Использование модификаций твердого углерода в качестве восстановителя железа из его оксида в процессе СВС представляет особый теоретический и практический интерес. Во-первых, углерод в виде сажи или графита является более дешевым восстановителем, чем алюминий. Вовторых, возможность реализация эндотермической реакции восстановления железа углеродом в режиме сопряжения с СВС-процессом образования карбида титана ранее не изучена и в литературных источниках не описана.

5. Прием гранулирования реакционной шихты может быть использован для предотвращения образования продукта в виде сплошного спека (слитка).

Таким образом, целью настоящей работы является экспериментальнотеоретическое исследование закономерностей горения и формирования продуктов в гранулированной системе (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) и порошковой системе (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) для получения композиционных порошковых материалов на основе карбида титана и железа методом CBC.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Анализ результатов исследований отечественных и зарубежных ученых, постановка задач для выполнения расчетов и экспериментов.

2. Выполнение термодинамических расчетов с целью определения теоретической возможности проведения синтеза композиционного порошка при восстановлении железа твердым углеродом в режиме СВС.

3. Исследование процесса получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием реакции восстановления железа алюминием.

4. Исследование процесса получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием реакции восстановления железа углеродом.

5. Разработка рецептур реакционных смесей для получения композитов.

6. Исследование состава, структуры и свойств получаемых материалов.

7. Исследование возможности применения синтезируемых порошков в качестве абразивного материала и покрытий методами газотермического напыления.

### 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика исходных материалов для синтеза керамикометаллических композиционных порошков

В качестве исходных компонентов для синтеза композиционных порошков в данной работе были использованы следующие порошковые материалы.

1. Оксид железа (III) (пигмент железоокисный красный) по ТУ 2322-166-05011907-98 – состав порошка представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Состав оксида железа (III)

Показатели	Значения		
Массовая доля оксида железа (Fe2O3), %, не менее	96,5		
Химический состав, %			
Железо	69,3		
Кислород	29,8		
Марганец	0,44		
Кремний	0,35		
Углерод	0,11		

Фотографии частиц и анализ гранулометрического состава показаны на рисунках 2.1 и 2.2.



Рис. 2.1. Фотография микроструктуры порошка оксида железа (III)



Рис. 2.2. Результаты гранулометрического анализа порошка оксида железа (III)

2. Алюминий марки АКП по ТУ 1791-99-023-99 - состав порошка представлен в таблице 2.2. Согласно [110], алюминий марки АКП является лучшим восстановителем наряду с порошком алюминия марки ПА-1. Таблица 2.2 Состав порошка алюминия АКП

Показатели	Значения		
Химический состав, %			
Алюминий, не менее	98		
Железо, не более	0,45		
Кремний, не более	0,3		
Медь, не более	0,04		
Титан, не более	0,6		

Фотографии частиц и анализ гранулометрического состава показаны на рисунках 2.3 и 2.4. Размер частиц 50-300 мкм.



Рис. 2.3. Фотография микроструктуры порошка алюминия АКП

3. Титан марок ТПП-7 по ТУ 1791-449-005795388-99, ПТС по ТУ 14-1-3086-80, ПТМ по ТУ 14-1-3086-80 - составы порошков представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3	Состав	порошков тита	на ТПП-7,	ПТС, ПТМ
-------------	--------	---------------	-----------	----------

Показатели	Значения			
Химический состав, %				
ТПП-7				
Титан, не менее	98			
Железо, не более	1,1			
Азот, не более	0,5			
Хлор, не более	0,45			
ПТС				
Титан, не менее	98,98			
Железо и никель, не более	0,4			
Кремний, не более	0,1			
Водород, не более	0,35			
ПТМ				
Титан, не менее	99,5			
Железо, не более	0,4			
Кремний, не более	0,1			
Водород, не более	0,35			

Фотографии частиц и анализ гранулометрического состава показаны на рисунках 2.4 и 2.5.





a)



B)

Рис. 2.4. Фотография микроструктуры порошков титана: а) ПТМ б) ПТС в) ТПП-7



Рис. 2.5. Результаты гранулометрического анализа порошков титана: а) ПТМ б) ПТС в) ТПП-7

4. Порошок углерода марки П-701 (далее – сажа) по ГОСТ 7885-86 - согласно исследованиям [107] порошок углерода марки П-701 совместно с титаном марки ТПП-7 наилучшим образом подходят для синтеза карбида титана. В соответствии с требованиями п. 2.4 ГОСТ 7885-86 в техническом углероде не допускается посторонних включений. Фотографии частиц и анализ гранулометрического состава показаны на рисунках 2.6 и 2.7.



Рис. 2.6 Фотография микроструктуры порошка сажи П-701



Рис. 2.7 Результаты гранулометрического анализа порошка сажи П-701

5. Порошок графита марки С-3 (далее – графит) по ТУ 113-08-48-63-90 – в данной работе применяется для оценки влияния на протекание процесс

СВС и формирование продуктов реакции по сравнению с сажей П-701. В соответствии с требованиями ТУ 113-08-48-63-90 массовая доля золы в порошке графита составляет не более 2 %. Фотографии частиц и анализ гранулометрического состава показаны на рисунках 2.8 и 2.9.



Рис. 2.8. Фотография микроструктуры порошка графита С-3



Рис. 2.9. Результаты гранулометрического анализа порошка графита С-3

#### 2.2 Приготовление смесей для получения порошков композитов

# 2.2.1 Приготовление смесей для получения порошков композитов с использованием реакции восстановление железа алюминием

Для получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием алюминотермического восстановления железа готовится гранулированная шихта двух составов – (Ti+C) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al).

Соотношение масс исходных компонентов для приготовления термитной шихты (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al) определено на основании уравнения реакции:

 $2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$ 

53,94 159,70 101,94 111,70 – молекулярный вес (г/моль)

25,25% 74,75% 47,72% 52,28% – процентное соотношение

Таким образом, для приготовления реакционной шихты массы порошков оксида железа и алюминия брались в пропорции 74,75:25,25 или 2,95:1.

Соотношение масс исходных компонентов для приготовления шихты синтеза карбида титана (Ti+C) определено на основании уравнения реакции:

Ti + C = TiC

47,88 12,01 59,89 – молекулярный вес (г/моль)

79,95% 20,05% 100% – процентное соотношение

Таким образом, для приготовления реакционной шихты массы порошков титана и углерода брались в пропорции 79,95:20,05 или 3,99:1.

Процесс гранулирования приготовленных шихт описан в п. 2.3 настоящей работы.

# 2.2.2 Приготовление смесей для получения порошков композитов с использованием реакции восстановление железа углеродом

Для получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием углетермического восстановления железа готовятся шихты двух составов - (Ti+C) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C).

Соотношение масс исходных компонентов для приготовления шихты синтеза карбида титана (Ti+C) принимается равным 3,99:1 (Ti:C) как показано в п.2.2.1.

Соотношение масс исходных компонентов для приготовления шихты углетермического восстановления железа принимается на основании реакции:

 $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO\uparrow$ 

159,70 36,03 111,70 84,03 – молекулярный вес (г/моль)

81,59% 18,41% 57,07% 42,93% – процентное соотношение

Таким образом, для приготовления реакционной шихты массы порошков оксида железа (III) и углерода брались в пропорции 159,70:36,03 или 4,43:1.

#### 2.3 Грануляция исходной шихты

При получении порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием алюминотермического восстановления железа предусматривается сжигание исходных веществ в виде гранул двух составов (Ti+C) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al).

В качестве связующего был выбран нитрат целлюлозы  $C_{24}H_{29}$  (ONO<sub>2</sub>)<sub>11</sub>O<sub>9</sub>, который растворяется в ацетоне. При гранулировании количество растворителя не нормировалось, однако избыток ацетона приводит к увеличению времени высыхания гранул. Как было показано в п.1.6 настоящего исследования нитрат целлюлозы при CBC процессе выгорает без остатка, не оказывая влияния на состав продуктов реакции.

В работе использованы гранул размерами 1-2 мм, 3-4 мм, 5-6 мм.

Гранулы готовились двумя способами.

Первый способ заключался в том, что сухая смесь порошков увлажнялась приготовленным раствором связки, раскатывалась слоем требуемой толщины в зависимости от размера гранул и нарезалась на

отдельные гранулы. В таком случае массовая доля связки составляла 6 % от массы смеси.

Второй способ получения гранул размером 5-6 мм заключался в следующем. Раствор связующего с порошковой смесью перемешивается в механическом смесителе до достижения однородной массы (рисунок 2.10).



Рис. 2.10. Смеситель

Полученную массу помещают в установку для экструзии на базе гидравлического пресса (рисунок 2.11)



Рис. 2.11. Установка для экструзии на базе гидравлического пресса

На выходе из установки получается шнур из смеси исходных компонентов на основе связующего из нитроцеллюлозы. Полученный шнур нарезается на гранулы нужного размера (рис 2.12).



Рис. 2.12. Слева – шнур, полученный в результате экструзии. Справа – гранулы, полученные путем нарезки шнура

Следует отметить, что в данном случае для приготовления гранул состава (Ti+C) методом экструзии потребовалось увеличить количество связующего до 12 %. При меньшем содержании связующего внутри установки происходит расслоение состава и процесс экструзии становится невозможен. Для термитной шихты увеличение содержания связующего не потребовалось и составило 6 %.

После приготовления по одному из описанных способов влажные гранулы просушивались в два этапа. Сначала на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов, после этого для удаления остатков ацетона сушка велась в печи при температуре 50 °C в течение 2 часов.

#### 2.4 Методика проведения синтеза

Сжигание гранулированных и порошковых шихт проводилось в установке, показанной на рисунке 2.13.

Форма из огнеупорного кирпича использовалась для придания устойчивости кварцевой трубки, предупреждения ее опрокидывания при выходе газов, образующихся в процессе СВС. В последующем также проводились опыты без использования формы из огнеупорного кирпича с установкой кварцевой трубки непосредственно на предметный столик.

В качестве инициирующей смеси во всех лабораторных опытах использовалась шихта Ti+C стехиометрического состава в количестве 0,5-1 г.



Рис. 2.13. Установка для сжигания гранулированных и порошковых шихт 1 – форма из огнеупорного кирпича; 2 – кварцевая трубка; 3 – реакционная шихта; 4 – инициирующая смесь; 5 – запальная спираль; 6 – прокладка из графита.

Запал инициирующей смеси осуществлялся при помощи спирали из вольфрамовой проволоки толщиной 0,8 мм.

Применение кварцевой трубки для проведения экспериментов позволяют следить за продвижением фронта горения вдоль засыпки реакционной смеси, что позволяет оценить режим горения, момент начала и окончания процесса.

Время горения определялось при помощи секундомера, а также на основании видеозаписей процесса горения.

#### 2.5 Измерение температуры горения СВС-процесса

Измерение температур реакции производилось при помощи контрольно-измерительного оборудования и программного обеспечения марки OBEH. В опытах использовались вольфрам-рениевые термопары и применялись кварцевые трубки со специальным отверстием в боковой поверхности для ввода термопары.

Применение в опытах незащищенных термопар показали заниженные значения температуры реакции. Так, для состава (Ti+C)+25%(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) с расчетным значением адиабатической температуры горения 2158,98 К (см. п. 3) показания составляли 1200-1300 К. Предположительно погрешность измерений вызывается попаданием на термопару жидкого железа, образующегося в процессе синтеза.

Таким образом, были предприняты следующие попытки защиты термопары от влияния продуктов реакции:

- применение керамического изолятора;

- применение в качестве защитного покрытия ткани из углеродного волокна;

- применение покрытия на основе силикатного клея.

Варианты реализации различных защитных покрытий представлены на рисунке 2.14.



a)





Рис. 2.14 Варианты реализации различных защитных покрытий для термопары: а) защита керамическим изолятором; б) защита углеродной тканью; в) покрытие на основе

силикатного клея

Защита термопар керамическим изолятором и тканью из углеродного волокна не принесли положительных результатов вероятно в виду образования прослойки воздуха между защитным покрытием и термопарой, которая играла роль теплоизолятора. Значения измеренных температур остались на прежнем уровне.

Далее была предпринята попытка защита термопары силикатным клеем, который представляет собой водный щелочной раствор силикатов натрия  $Na_2O(SiO_2)_n$  и (или) калия  $K_2O(SiO_2)_n$ . Дополнительно в качестве теплопроводного наполнителя клея использован нитрид алюминия (AlN), известный высоким коэффициентом теплопроводности [33]. Также положительную роль играют диэлектрические свойства нитрида алюминия, за счет которых снижается вероятность замыкания термопары через расплав силикатного клея, образующийся при нагревании в процессе CBC.

Температура, измеренная при помощи термопар, защищенных покрытием на основе силикатного клея, для состава (Ti+C)+25% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) составила порядка 1850-1950 К, что вполне соответствует расчетному значению температуры горения.

#### 2.6 Размол и просев продуктов реакции

Для дробления и измельчения продуктов реакции использовалась лабораторная конусно-инерционная дробилка (рисунок 2.15).

Для размола измельченных продуктов использовалась шаровая мельница (рисунок 2.15). В качестве размольных тел использованы твердосплавные зубки из карбида вольфрама.

Рассев полученного порошка на фракции производился при помощи набора сит с размерами ячеек 315, 100, 40 мкм.



Рис. 2.15. Слева – лабораторная конусно-инерционная дробилка, справа – шаровая мельница

2.7 Оборудование для исследования абразивных свойств порошков

Исследование абразивных свойств синтезируемых порошков проводилось на лабораторной установке типа «Шлиф». Схема установки показана на рисунке 2.16.

Абразивная способность определялась как убыль массы образцов из латуни после проведения испытания.

На диск равномерным слоем наносится суспензия испытываемого порошка, которая готовится путем добавления небольшого количества воды в порцию порошка.

Образцы из латуни крепятся в держателе, над ними устанавливается груз массой 250 г.



Рис 2.16. Схема лабораторной установки типа «Шлиф»

В течение определенного времени образцы шлифуются, затем взвешиваются для определения убыли массы.

Полученное значение абразивной способности сравнивается с абразивной способностью порошка-эталона, который используется для шлифования в промышленности. В данном случае в качестве эталона использовался порошок корунда (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### 2.8 Оборудование для газотермического напыления покрытий

Для нанесения синтезируемых порошков в качестве покрытий использовалась установка плазменная универсальная УПУ-8М, предназначенная для нанесения металлических и керамических порошковых материалов, а также материалов в виде проволоки на поверхности деталей и сборочных единиц методом плазменного напыления.

Установка позволяет наносить износостойкие, коррозионностойкие, фрикционные, изоляционные и другие специальные покрытия одновременно из двух порошковых дозаторов. Применение двух дозаторов позволяет

наносить покрытия с изменяющимся по толщине составом без перерыва в работе. Режим работы каждого дозатора регулируется независимо.

B состав установки входит источник питания ВНП-630 co стабилизацией тока. имеющий работы два режима с плавным регулированием нарастания тока с 50 А.

Основные технические характеристики установки даны в таблице 2.4. Таблица 2.4 Основные технические характеристики УПУ-8М

Показатель	Значение
Мощность пламотрона, кВт	40-10%
Диапазон рабочего тока, А, не уже	100-700
Диапазон рабочего напряжения на плазмотроне, В, не уже:	
- при турбулентном дозвуковом истечении газа;	25-70
- при использовании плазмотрона с межэлектродными	
вставками	80-100
Максимальная производительность подачи порошка	
дозатором, кг/ч:	
- по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;	5±0,25
- по W	20±1

Для напыления использовался плазмотрон ПП-25, предназначенный для нанесения износостойких, фрикционных, изоляционных и других специальных покрытий на поверхности деталей методом плазменного напыления порошковых материалов.

#### 2.9 Методы анализов продуктов реакции

Микроструктура и элементный состав синтезируемых продуктов исследовались при помощи растрового электронного микроскопе Jeol JSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200.

Для рентгенофазового анализа (РФА) продуктов реакции был использован дифрактометр ARL X'trA (Thermo Scientific). Количественную оценку содержания различных фаз выполняли методом измерения отношений интенсивностей аналитических линий.

Для анализа гранулометрического состава порошковых веществ использовался лазерный анализатор размера частиц Analysette 22.

#### 2.10 Выводы

1. Определена номенклатура исходного сырья, предназначенного для проведения исследований.

2. Выбраны реакции и их комбинации для получения композиционного порошка на основе карбида титана и железа методом CBC, рассчитаны соотношения исходных компонентов реакционных шихт.

3. Выбраны методики проведения синтеза, измерения скоростей и температур горения.

4. Определены методики анализа продуктов, их размола, исследования абразивных свойств и напыления синтезируемых порошков в качестве покрытий.

#### 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

#### 3.1 Цель и методика проведения термодинамических расчетов

Целью проведения термодинамических расчетов CBC-процессов является определение адиабатической температуры горения, равновесного состава и фазового состояния продуктов реакции.

Температура процесса горения играет ключевую роль в протекании реакции и формировании ее продуктов. По расчетной адиабатической температуре горения можно косвенно судить о возможности реализации СВС в системе. Практика использования результатов термодинамических расчетов процессов СВС показывает, что реализация режима горения, как правило, возможна, если расчетное значение адиабатической температуры превышает 1800 К.

Не менее важным результатом термодинамических расчетов является определение равновесного состава продуктов реакции, что позволяет корректировать исходный состав реакционной шихты для получения целевых продуктов.

Адиабатическая температура горения при постоянном давлении определяется при помощи уравнения:

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \tag{1}$$

где Q<sub>p</sub> – тепловой эффект реакции,

ΔH – изменение энтальпии системы,

С<sub>р</sub> – изобарная теплоемкость продукта реакции,

T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> – начальная и конечная температуры продуктов реакции соответственно.

Тепловой эффект реакции в левой части уравнения определяется в соответствии с законом Гесса.

Для расчетов правой части уравнения термодинамические свойства веществ принимаются в соответствии со справочными данными [55].

В случае если имеют место фазовые переходы, правая часть уравнения дополняется слагаемыми, учитывающими энергию, затрачиваемую на фазовые переходы и нагревание продукта в новом фазовом состоянии.

Проверочные расчеты адиабатической температуры горения, а также расчеты равновесного фазового состава продуктов реакции проводится с использованием программы Thermo, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН [33]. Алгоритм расчета программы Thermo основан на принципе - минимизации термодинамического потенциала системы.

3.2 Термодинамический анализ процесса образования композита при восстановлении железа алюминием

## **3.2.1** Термодинамический анализ реакции восстановления железа алюминием из гранулированной шихты

Реакция алюминотермического восстановления оксида железа (III) хорошо известна и изучена – она протекает в режиме СВС с образованием железа и оксида алюминия:

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe + Q$$

Термодинамические параметры протекания термитной реакции рассчитывались многими авторами (таблица 1.5).

В рамках настоящего исследования особый интерес представляет влияние гранулирования термитной смеси на протекание процесса горения и формирование продуктов.

Подобный анализ проводился в работе [61]. Расчет адиабатической температуры горения гранулированных термитных смесей на основе нитрата целлюлозы проводился с использованием программы Thermo. Результаты расчета адиабатической температуры горения термитных смесей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al с добавлением нитрата целлюлозы приведены на рисунке 3.1 [61].



Рис. 3.1. Зависимость температуры горения термитной смеси от содержания нитроцеллюлозы

В настоящей работе количество сухого вещества нитроцеллюлозы при гранулировании термитной шихты составляет 6 %. Таким образом, расчетная адиабатическая температура для данного случая лежит в пределах 2900-2950 К.

При этом, известно, что T<sub>пл</sub>(Fe)=1808 [105, 106], T<sub>кип</sub>(Fe)=3134 К [105], T<sub>пл</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2317 [107], T<sub>кип</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)= 3253 [107]).

Таким образом, можно заключить, что выбранное количество связующего (6 мас.%) не должно оказать отрицательного влияния на возможность протекания процесса CBC, ожидается образование продуктов реакции в жидком состоянии, кипение продуктов реакции маловероятно, тем более из учета теплопотерь в условиях эксперимента.

## **3.2.2** Термодинамический анализ реакции образования карбида титана из гранулированной шихты

Реакция образования карбида титана также хорошо известна и изучена – она протекает в режиме CBC с выделением большого количества тепла:

$$Ti + C \rightarrow TiC + Q,$$
Как и в случае с термитной реакцией интерес представляет влияние гранулирования реакционной смеси на протекание процесса горения и формирование продуктов.

В свободном доступе не было обнаружено работ, посвященных подобным расчетам.

Для проведения термодинамических расчетов была выбрана программа Thermo. В базе термодинамических свойств веществ программы Thermo отсутствует нитроцеллюлоза, поэтому ее теплота образования была занесена в программу на основании [111] и составила -656 ккал/моль (-2744 кДж/моль).



Результаты расчетов представлены на рисунке 3.2.



Для состава с содержанием связующего 12 мас.% расчетная температура реакции составляет 3056,90 К.

При этом известно, что  $T_{nn}(TiC) = 3533 \pm 150$  К.

Таким образом, можно заключить, что выбранное количество связующего (12 мас.%) не должно оказать отрицательного влияния на

возможность протекания процесса СВС, ожидается образование карбида титана в твердом состоянии.

## 3.3 Термодинамический анализ процесса образования композита при восстановлении железа углеродом

Способ получения композита с восстановлением железа углеродом основан на совместном протекании (сопряжении) двух процессов:

$$Ti + C = TiC + Q \tag{2}$$

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO\uparrow - Q \tag{3}$$

В данном случае реакция 3 является акцепторной и протекает за счет тепла, выделяющего в донорном экзотермическом процессе 2 образования карбида титана. Очевидно, что существует некоторое максимальное содержание (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C) в шихте, при котором наступит предел горения.

Таким образом, целью термодинамических расчетов является определение теоретической возможности протекания процесса и предельного содержания в шихте смеси (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C).

Т.к. процесс протекает за счет тепловыделения реакции 2 рассчитаем ее тепловой эффект.

Согласно закону Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, тогда:

 $\Delta H = \Delta H_{np} - \Delta H_{p} = -190,46 - 0 = -190,46$ кДж/моль

Найдем калорийность шихты Ti+C:

$$Q = \frac{-\Delta H}{M(Ti) + M(C)} = \frac{190,46}{47,87 + 12,01} = 3,181 \frac{\kappa \Delta \pi}{r} = 3181 \frac{\kappa \Delta \pi}{\kappa r}$$
(4)

Теплота, выделяющаяся при образовании карбида титана, расходуется на следующие нужды:

- 1. Реакция восстановления железа из его оксида.
- 2. Нагревание карбида титана до температуры плавления железа.
- 3. Нагревание железа до температуры плавления.

- 4. Плавление железа.
- Нагревание карбида титана и жидкого железа до некоторой температуры Т.
- 6. Теплообмен с окружающей средой.

В данном случае температура Т будет являться температурой реакции. Введем допущение, что процесс является адиабатическим, то есть пренебрежем теплообменом с окружающей средой, что поможет существенно упростить расчеты.

Далее будем вести расчет по обозначенным выше пунктам. Расчет выполним для количества (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C) в исходной шихте 10 %. Расчеты для других соотношениях будут аналогичны.

1. Реакция восстановления железа из его оксида.

Рассчитаем тепловой эффект реакции восстановления железа:

 $\Delta H = \Delta H_{np} - \Delta H_p = -3*110,598 - (-822,7) = 490,906$ кДж/моль

Энергопотребление на единицу массы составит:

$$\frac{Q}{m} = \frac{-\Delta H}{M(Ti) + M(C)} = \frac{-490,906}{159,70+36,03} = 2,508 \frac{\kappa \#}{r} = 2508 \frac{\kappa \#}{\kappa r}$$
(5)

2. Нагревание карбида титана до температуры плавления железа.

Теплоту, необходимую для нагревания карбида титана до некоторой температуры Т, определяют по формуле:

$$Q = m \int_{298,15}^{T} C_p dT$$
 (6)

где: т – масса нагреваемого вещества;

298,15 – температура в кельвинах, соответствующая 25°С,

относительно которой ведутся расчеты;

Т – температура, до которой осуществляется нагрев;

С<sub>р</sub> – изобарная теплоемкость.

Известно, что теплоемкость веществ не является величиной постоянной и находится в зависимости от температуры. Значения теплоемкости карбида титана при различных температурах представлены в [7]. Графически данная зависимость показана на рисунке 3.3. График можно

разбить на 2 характерных участка: 298-1000 К, 1000-3000 К. В результате аппроксимации полиномами для каждого участка получим зависимости Ср(Т) для расчета теплоемкости при любой температуре (таблица 3.1).



Рис. 3.3. Зависимость теплоемкости карбида титана от температуры

		0	
$100\pi \mu \mu \sigma 4 = V n$	ADDITATING TANGARATURINI IV	DODUCINACCTON TOTICONICOCTIA	LODOUTO TUTOILO
1 av 11/11/11/11/11/11/11/11/11	авнения температурных		кандила титана
r wormig worr o p			

Температурный диапазон	Уравнение зависимости C <sub>p</sub> (T)
298-1000	$Cp = -14,98 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} + 49,52 + 3,349 \cdot 10^{-3} \cdot T$
1000-3000	$Cp=8,4\cdot10^{-3}\cdot T+43$

Рассчитаем количество теплоты, которое потребуется для нагрева карбида титана до температуры плавления железа (T=1808 K):

$$\frac{Q_{TIC(298,15-1000)}}{m} = \int_{298,15}^{1000} (-14,98 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 49,52 + 3,349 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = (-14,98 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 49,52T + 1,675 \cdot 10^{-3} \cdot T^2) \Big|_{298,15}^{1000} = 39807,577 \frac{\Delta \pi}{MOAE} = 664,678 \frac{\kappa \Delta \pi}{\kappa_{\Gamma}};$$
(7)  

$$\frac{Q_{TIC(1000-1808)}}{m} = \int_{1000}^{1808} (8,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 43) dT = (4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 43 \cdot T) \Big|_{1000}^{1808} = 44273,229 \frac{\Delta \pi}{MOAE} = 739,242 \frac{\kappa \Delta \pi}{\kappa_{\Gamma}};$$
(8)

Таким образом, на нагревание карбида титана до температуры плавления железа расходуется энергия в количестве 1403,921 <sup>кДж</sup>/кг.

3. Нагревание железа до температуры плавления.

Зависимость теплоемкости железа от температура более сложная, чем у карбида титана, в интервале 900-1100 К наблюдается резкий скачок теплоемкости. Графически зависимость C<sub>p</sub>(T) представлена на рисунке 3.4 [109].



Рис. 3.4. Зависимость теплоемкости железа от температуры

График можно разделить характерные участки, соответствующие различным полиморфным модификациям железа, для каждого из которых зависимость C<sub>p</sub>(T) можно описать полиномом вида:

$$c_p = \sum_j b_j \cdot T^j \tag{9}$$

где b<sub>j</sub> - коэффициенты температурной зависимости - некоторые постоянные, определенные, например, методом наименьших квадратов. Обычно выбирают значения индекса ј в интервале от –2 до 3.

Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости полиморфных модификаций и жидкого железа представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости полиморфных модификаций и жидкого железа

Полиморф. модифика- ция	<i>b</i> -2, Дж·К/моль	b₀, Дж/(моль·К)	b1, Дж/(моль·К <sup>2</sup> )	b <sub>2</sub> , Дж/(моль∙К <sup>3</sup> )	b <sub>3</sub> , Дж∕(моль·К <sup>4</sup> )	Интервал темпера- тур
α-Fe	441900	-6.70	0.13719	-0.00019	1.1.10 <sup>-7</sup>	298-800
α <sub>2</sub> -Fe	2.902·10 <sup>9</sup>	-38217	87.681	-0.0753	2.3.10 <sup>-5</sup>	800-1042
β-Fe	7.323·10 <sup>9</sup>	-33784	39.610	-0.0131	0	1042-1184
γ-Fe	0	24.3	0.00828	0	0	1184–1665
δ-Fe	0	24.4	0.01004	0	0	1665-1809
Жидкое Fe	0	46.0	0	0	0	1809-3343

Тогда зависимость теплоемкости от температуры в каждом диапазоне будет описываться уравнениями, представленными в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Уравнения температурных зависимостей теплоемкости железа

Температурный диапазон	Уравнение зависимости Ср(Т)
298-800	$C_p = 441900T^{-2} - 6,7 + 0,13719T - 0,00019T^2 + 1,1 \cdot 10^{-7}T^3$
800-1042	$C_p=2,902 \cdot 10^9 T^{-2} - 38217 + 87,681T - 0,0753T^2 + 2,3 \cdot 10^{-5}T^3$
1042-1184	$C_{p} = 7,323 \cdot 10^{9} T^{-2} - 33784 + 39,610 T - 0,0131 T^{2}$
1184-1665	$C_p=24,3+0,00828T$
1665-1809	$C_p = 24.4 + 0.01004T$
1809-3343	C <sub>p</sub> =46,0

Рассчитаем количество теплоты, которое потребуется для нагрева железа до температуры плавления (T=1808 K). Расчет будем вести поочередно по каждому участку:

$$\frac{Q_{Fe(298,15-800)}}{m} = \int_{298,15}^{800} (441900 \mathrm{T}^{-2} - 6,7 + 0,13719 \mathrm{T} - 0,00019 \mathrm{T}^{2} + 1,1 \cdot 10^{-7} \mathrm{T}^{3}) dT =$$
  
=  $(-441900 T^{-1} - 6,7T + 0,068595 T^{2} - 0,000063 T^{3} + 2,75 \cdot 10^{-8} \mathrm{T}^{4})\Big|_{298,15}^{800} = 15830,945 \frac{\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{C}}{\mathcal{M}\mathcal{O}\mathcal{I}\mathcal{B}} =$   
=  $283,455 \frac{\kappa \mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{C}}{\kappa^{2}},$ 

$$\begin{aligned} \frac{Q_{Fe(800-1042)}}{m} &= \int_{800}^{1042} (2,902 \cdot 10^9 \,\mathrm{T}^{-2} - 38217 + 87,681 \,\mathrm{T} - 0,0753 \,\mathrm{T}^2 + 2,3 \cdot 10^{-5} \,\mathrm{T}^3) dT = \\ &= (-2,902 \cdot 10^9 \,\mathrm{T}^{-1} - 38217 \,\mathrm{T} + 43,8405 \,\mathrm{T}^2 - 0,0251 \,\mathrm{T}^3 + 5,75 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{T}^4) \Big|_{800}^{1042} = 13764,959 \,\frac{\mathcal{A}\mathcal{H}}{\mathcal{M}\mathcal{O}\mathcal{I}b} = \\ &= 246,463 \,\frac{\kappa \mathcal{A}\mathcal{H}}{\kappa^2}, \\ \frac{Q_{Fe(1042-1184)}}{m} &= \int_{1042}^{1184} (7,323 \cdot 10^9 \,\mathrm{T}^{-2} - 33784 + 39,610 \,\mathrm{T} - 0,0131 \,\mathrm{T}^2) dT = \\ &= (-7,323 \cdot 10^9 \,\mathrm{T}^{-1} - 33784 \,\mathrm{T} + 19,805 \,\mathrm{T}^2 - 0,00436 \,\mathrm{T}^3) \Big|_{1042}^{1184} = 1777,964 \,\frac{\mathcal{A}\mathcal{H}}{\mathcal{M}\mathcal{O}\mathcal{I}b} = \\ &= 31,835 \,\frac{\kappa \mathcal{H}\mathcal{H}}{\kappa^2}, \\ \frac{Q_{Fe(1184-1665)}}{m} &= \int_{1184}^{1665} (24,3 + 0,00828 \,\mathrm{T}) dT = (24,3 \,\mathrm{T} + 0,00414 \,\mathrm{T}^2) \Big|_{1184}^{1665} = 17361,628 \,\frac{\mathcal{A}\mathcal{H}}{\mathcal{M}\mathcal{O}\mathcal{I}b} = \\ &= 310,862 \,\frac{\kappa \mathcal{H}\mathcal{H}}{\kappa^2}, \\ \frac{Q_{Fe(1665-1808)}}{m} &= \int_{1665}^{1809} (24,4 + 0,01004 \,\mathrm{T}) dT = (24,4 \,\mathrm{T} + 0,00502 \,\mathrm{T}^2) \Big|_{1665}^{1809} = 5982,328 \,\frac{\mathcal{H}\mathcal{H}}{\mathcal{M}\mathcal{O}\mathcal{I}b} = \\ &= 107,114 \,\frac{\kappa \mathcal{H}\mathcal{H}}{\kappa^2}. \end{aligned}$$

Таким образом, на нагревание железа до температуры плавления расходуется энергия в количестве:

$$\frac{Q_{Fe(298,15-1808)}}{m} = 54717,822 \frac{\square \mathcal{H}}{MOЛb} = 979,728 \frac{\kappa \square \mathcal{H}}{\kappa_2}.$$
(10)

4. Плавление железа.

Удельная теплота плавления железа в соответствии с [55] составляет  $\lambda = \frac{Q_{\Pi \pi.Fe}}{m} = 13,02 \frac{\kappa \Delta \pi}{MOR} = 233,124 \frac{\kappa \Delta \pi}{Kr}$ , что равно энергии затрачиваемой на перевод единицы массы железа в жидкое состояние из твердого.

5. Нагревание карбида титана и жидкого железа до некоторой температуры Т.

Количество энергии, затрачиваемое на дальнейшее нагревание карбида титана, рассчитывается по формуле:

$$\frac{Q_{TiC(1808-T)}}{m} = \int_{1808}^{T} (8.4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 43) dT$$
(11)

Количество энергии, затрачиваемое на дальнейшее нагревание жидкого железа, рассчитывается по формуле:

$$\frac{Q_{Fe(1808-T)}}{m} = (T - 1808) \cdot c_p = (T - 1808) \cdot 0,824 =$$
$$= 0,824T - 1489,792 \frac{\kappa \beta \kappa}{\kappa \Gamma}$$
(12)

На основании уравнений 4-12 можно записать общее уравнение следующего вида:

$$\omega_{(Ti+C)} \frac{Q_{(Ti+C)}}{m} - \omega_{(Fe_2O_3+C)} \frac{Q_{(Fe_{2O_3}+C)}}{m} = \omega_{TiC} \frac{Q_{TiC(298,15-1808)}}{m} + \omega_{TiC} \frac{Q_{TiC(1808-T)}}{m} + \omega_{Fe} \frac{Q_{Fe(1808-T)}}{m} + \omega_{Fe} \frac{Q_{Fe(1808-T)}}{m}.$$
(13)

Подставив вычисленные значения, а также известные зависимости c<sub>p</sub>(T) получим:

$$\omega_{(Ti+C)}3181 - \omega_{(Fe_2O_3+C)}2508 = \omega_{TiC}1403,921 + \omega_{TiC}\frac{\int_{1808}^{T}(8,4\cdot10^{-3}\cdot T+43)dT}{M(TiC)} + \omega_{Fe}979,728 + \omega_{Fe}233,124 + \omega_{Fe}(0,824T - 1489,792).$$

Молярная масса в знаменателе выражения  $\frac{\int_{1808}^{T} (8,4\cdot 10^{-3}\cdot T+43)dT}{M(TiC)}$  введена для приведения данного слагаемого к размерности  $\frac{\kappa \Delta \pi}{\kappa_{\Gamma}}$ .

Раскрыв интеграл и преобразовав уравнение получим:  $\omega_{TiC} 0,07 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + (\omega_{TiC} 0,718 + \omega_{Fe} 0,824)T - \omega_{TiC} 123,433 - \omega_{Fe} 276,940 = \omega_{(Ti+C)} 3181 - \omega_{(Fe_2 O_3 + C)} 2508$ (14)

Решая полученное уравнение относительно Т для различных соотношений исходных компонентов, получим адиабатические температуры процесса горения. Для соотношений, при которых энергии недостаточно для плавления железа, расчет ведется аналогичным образом, но исключаются этапы плавления и нагревания жидкого железа. При расчете адиабатической температуры горения чистой шихты Ti+C расчет ведется в соответствии с этапом 2 вышеприведенного расчета.

Результаты расчетов представлены на рисунке 3.5.



Рис. 3.5. Зависимость адиабатической температуры горения смеси (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C

Анализируя результаты расчета, следует отметить, что осуществление реакции восстановления железа из его оксида углеродом за счет тепла экзотермического СВС-процесса образования карбида титана возможно. Стабильное протекание горения с образованием целевых продуктов ожидается при содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте менее 30 %. Уже при 35 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) не достигается температура плавления железа (Т<sub>ал</sub>=1652 К), следовательно вероятны изменения и в продуктах реакции. Реализация горения при данном значении адиабатической режима температуре также сомнительна.

### 3.4 Подтверждение термодинамических расчетов реакции образования композита при восстановлении железа углеродом при помощи программы Thermo

Для подтверждения результатов расчета реакции образования композита Fe-TiC, приведенных в п.3.3, расчеты данного процесса были проведены повторно при помощи программы Thermo. Результаты расчета адиабатической температуры горения и равновесного фазового состава

81



приведены на рисунке 3.6 и в таблице 3.4. Для наглядности и сравнения на график также нанесены результаты расчета по п.3.3.

Рис.3.6. Зависимость адиабатической температуры горения смеси (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C при различных способах расчета

Таблица 3.4. Результаты термодинамических расчетов горения системы (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) при помощи программы Thermo

Состав реакционной	Адиабатическая	Равновесный состав
шихты	температура	продуктов реакции
	горения Т <sub>ад</sub> , К	
$(Ti+C)+5\% (Fe_2O_3+3C)$	3066,74	Fe, TiC, CO
$(Ti+C)+10\% (Fe_2O_3+3C)$	2827,33	Fe, TiC, CO
$(Ti+C)+15\% (Fe_2O_3+3C)$	2645,79	Fe, TiC, CO
$(Ti+C)+20\% (Fe_2O_3+3C)$	2423,80	Fe, TiC, CO
$(Ti+C)+25\% (Fe_2O_3+3C)$	2158,98	Fe, TiC, CO
$(Ti+C)+30\% (Fe_2O_3+3C)$	1922,53	Fe, TiC, Fe <sub>3</sub> C, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CO
(Ti+C)+35% (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C)	1867,71	$\operatorname{TiC}, \operatorname{Fe}_{3}C, \operatorname{Ti}_{2}O_{3}, \operatorname{CO}, \operatorname{CO}_{2}$
(Ti+C)+40% (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C)	1603,48	$\operatorname{TiC}, \operatorname{Fe}_{3}C, \operatorname{Ti}_{2}O_{3}, \operatorname{CO}, \operatorname{CO}_{2}$

Следует отметить высокую сходимость результатов при содержании 15-30% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте. Отклонение в результатах составляет 0,61-3,14 %.

Более значительные расхождения в результатах наблюдаются при содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) от 0 до 10 %. Отклонение составляет 4,69-5,34 %. В данном случае программой Thermo учитывается возможность испарения железа из-за значительной упругости его паров при высокой температуре. Результат расчета при содержании в исходной шихте 10 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) представлен на рисунке 3.7.

D:\THERMO\TL.EXE				- 🗆 ×
RESU	LTS OF	CALCULA	TION	
Pressure of gas products Temperature Gas products amount Products heat capacity Products entropy Products enthalpy	(atm) (K) (mol) (J/K) (J/K) (KJ)	1.0000 2827.3299 0.0298 16.6784 40.1055 -6.3111		
1 Fe 1 1 C 10 1 C 1Ti 1 Fe 1	(G) (G) (L) []	0.0069 0.0230 0.2250 0.0085	0.2298 0.7701	(atm) (atm)
F1 - mass port./moles	F2 - Exit H	73 - Depth of Resu	ilts Output	Right - Edit

Рис. 3.7. Результаты термодинамических расчетов горения системы (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) при содержании в исходной шихте 10 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) при помощи программы Thermo

Однако процесс CBC протекает в течение очень короткого промежутка времени, поэтому испарение металла при температуре ниже температуры его кипения в данных условиях незначительно. Таким образом, при содержании в исходной шихте ( $Fe_2O_3+3C$ ) в количестве менее 15 % следует руководствоваться значениями адиабатической температуре, рассчитанной по п.3.3.

Наиболее существенные отклонения в расчетах можно отметить при содержании в исходной шихте (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в количестве более 30 %. При расчете в программе Thermo подтвердилось предположение об изменении состава продуктов реакции при таком содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) (см. таблицу).

В данном случае становится недостаточно энергии для восстановления всего железа из оксида. Частично происходит его восстановление титаном с образованием Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а избыток углерода образует с железом цементит Fe<sub>3</sub>C. При дальнейшем увеличении содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) до 35 % и более избыток углерода увеличивается, и все образующееся железо переходит в цементит. Такие изменения продуктов реакции не учитывались при расчете в п. 3.3, поэтому содержания  $(Fe_2O_3+3C)$ OT 30 % следует для руководствоваться расчетами, выполненными в программе Thermo.

#### 3.5 Выводы

1. Введение связующего при гранулировании реакционной шихты не оказывает существенного влияния на температуру горения.

2. Возможно осуществление эндотермической реакции восстановления железа из его оксида углеродом в режиме термического сопряжения с высокоэкзотермическим процессом образования карбида титана. Стабильное протекание горения с образованием целевых продуктов (Fe-TiC) ожидается при содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте до 30 %.

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КАРБИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА АЛЮМИНИЕМ

# 4.1 Теоретическая основа разрабатываемого способа. Постановка задач для проведения эксперимента

Для получения композита на основе железа и карбида титана с восстановлением железа из его оксида алюминием предлагается способ, основанный на сочетании CBC и термитного процесса путем совместного сжигания гранул двух составов (Ti+C) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al). В термитных гранулах происходит процесс восстановления железа:

 $Fe_2O_3 + Al = Fe + Al_2O_3 + Q.$ 

В гранулах Ti+C происходит процесс синтеза карбида титана:

Ti+C=TiC+Q.

В соответствии с проведенными термодинамическими расчетами ожидается образование жидких продуктов в результате термитной реакции и твердых гранул карбида титана в результате его синтеза. Возможное частичное плавление синтезируемого карбида титана исключается в виду снижения температуры горения за счет применения связующего на основе нитроцеллюлозы. Дополнительно выгорание связующего сопровождается образованием большого объема газообразных продуктов, фильтрация которых через засыпку не позволит произойти спеканию отдельных гранул между собой, что должно облегчить измельчение и размол продуктов реакции для получения композитного порошка. За счет выгорания связующего также ожидается образование пористых гранул карбида титана, что позволит жидким продуктам термитной реакции пропитать гранулы TiC с образованием композита.

Интерес при постановке экспериментов вызывает проверка возможности осуществления описанного механизма образования композита,

85

определение оптимальных соотношений исходных гранул, определение оптимальных размеров гранул, а также способ измельчения и размола синтезируемого продукта для получения порошка.

В качестве исходного материала для приготовления гранул были использованы порошки титана ТПП-7, углерода П-701, алюминия АКП, оксида железа (III), описанные в п.2.1.

### 4.2 Влияние состава шихты на протекание реакции и формирование ее продуктов

Сжигание гранулированной шихты проводилось в установке, описанной в п. 2.4. Во всех экспериментах замерялось время горения, велись наблюдения за режимом горения. Фотография лабораторной установки приведена на рисунке 4.1.



Рис. 4.1. Лабораторная установка для проведения СВС

На фотографии установки можно видеть фольгу, которая была использована для размещения инициирующей порошковой смеси (Ti+C) над гранулированной засыпкой.

Проведены эксперименты по сжиганию шихты с содержанием гранул (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al) от 0 до 100 % с шагом в 10 %.

Вследствие того, что оба процесса (термитный и синтеза карбида титана) являются сильно экзотермическими, горение протекает при любых соотношениях исходных компонентов. При проведении экспериментов отмечен спокойный характер горения и отсутствие выбросов исходных гранул или продуктов реакции.

С увеличением содержания гранул термита в исходной смеси скорость горения возрастает от 1,5 до 1,9 г/с (90% термитных гранул) при сжигании в кварцевой трубке диаметром 20 мм (рисунок 4.2).



Рис. 4.2. Зависимость скорости горения от содержания термитных гранул в шихте

При содержании термитных гранул от 10 % до 50 % продукт получается в виде спека отдельных гранул. Между гранулами спека образованы промежутки. Гранулы продукта и промежутки между ними по размеру сопоставимы друг с другом и исходными гранулами (рисунок 4.3).



Рис.4.3. Продукт реакции

Продукты реакции легко разделяются на отдельные гранулы, однако присутствуют агломераты спекшихся между собой гранул, сцепленных продуктами термитной реакции. Количество агломератов и их величина увеличиваются с ростом содержания гранул термита в исходной шихте (рис.4.4):

- 10 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) - агломераты не образуются;

- 20-40 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) - возможно образование агломератов по 2-3 гранулы, они легкоразделимы;

- 50 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) - возможно образование агломератов по 5-6 гранул, они легкоразделимы.



Рис. 4.4. Гранулы продукта реакции при содержании термитных гранул в исходной шихте в количестве: a) 10 %; б) 40 %; в) 50 %.

При увеличении содержания в исходной шихте термитных гранул продукты становится невозможно разделить на отдельные гранулы (рис.4.5):

- 60 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) – гранулы прочно сцеплены продуктами термитной реакции;

- 70 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) – соседние гранулы начинают сливаться друг с другом;

- 80 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) – гранулы продукта почти неразличимы;

- 90 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) – продукт внешне представляет собой однородную массу.



a)

б)



Рис.4.5. Продукты реакции при содержании термитных гранул в исходной шихте в количестве: a) 60 %; б) 70 %; в) 80 %; г) 90 %.

Таким образом, для получения продукта реакции в виде гранул содержание термитных гранул в исходной шихте не должно превышать 50 %. У полученных гранул обнаружены магнитные свойства при взаимодействии с постоянным магнитом (рисунок 4.6).



Рис.4.6. Взаимодействие гранул продукта реакции с постоянным магнитом

При этом выявлено, что с увеличением содержания термитных гранул в исходной смеси большее число гранул продукта обнаруживает магнитные свойства, и при содержании термитных гранул 50 % все полученные гранулы магнитны (рисунок 4.7).



Рис.4.7. Количество магнитных гранул в зависимости от содержания термитных гранул в исходной шихте

В соответствии с приведенными данными наибольший интерес вызывают гранулы, образованные из гранулированной шихты с содержанием термитных гранул в количестве 50 %. Такое содержание термитных гранул является максимальным, при котором гранулы продукта возможно легко отделить друг от друга, и именно при таком соотношении исходных компонентов все гранулы продукта проявляют магнитные свойства, что указывает на равномерное распределение продуктов термитной реакции.

Дифрактограмма гранул продукта реакции при содержании в исходной смеси термитных гранул 50 % представлена на рисунке 4.8.



Рис.4.8. Дифрактограмма гранул продукта реакции при содержании в исходной смеси термитных гранул 50 % ■ - фаза TiC, - фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, - фаза FeAl, - Fe<sub>3</sub>Al

Таким образом, полученные продукты реакции представляют собой композит FeAl-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC. Количественная оценка показывает следующее содержание фаз: TiC – 45%, FeAl – 15%, Fe<sub>3</sub>Al – 15%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 25 %.

Микроструктурный анализ показывает, что гранулы продукта реакции представляю собой композиционный материал с матрицей состава FeAl-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой распределены зерна TiC (рис.4.9).



Рис.4.9. Микроструктура гранул композита

Результаты анализа элементного состава представлены в таблице 4.1.

Элемент	Содержание в матрице		Содержание в зернах		
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	
Fe	69,07	50,33	3,14	1,54	
Al	8,02	12,11	1,53	1,53	
Ti	14,80	12,49	64,01	36,18	
С	5,47	18,33	14,13	31,89	
0	2,66	6,75	17,19	28,87	

Таблица 4.1. Результаты анализа элементного состава

Результаты анализов подтверждают образование гранул композита за счет диффузии под действием гравитационных и капиллярных сил жидких продуктов термитной реакции в гранулы карбида титана.

Из учета наличия в матрице композита кислорода в количестве 2,66 мас.% (6,75 ат.%) количество алюминия на образование  $Al_2O_3$  составляет 2,99 мас.% (4,5 ат.%). Таким образом, остальной алюминий в количестве 5,03 мас.% (7,61 ат.%) входит в состав соединения с железом (FeAl-Fe<sub>3</sub>Al). Несложно рассчитать содержание алюминия в данном соединении, которое составит 6,79 мас.% (13,13 ат.%). Судя по диаграмме состояния Fe-Al (рис. 4.10), полученное соединение соответствует области расслаивания

твердого раствора  $K_1$ , примыкающей к области существования Fe<sub>3</sub>Al. Соединение FeAl ( $\alpha_2$  на диаграмме) образуется при большем содержании алюминия. Таким образом, можно сделать вывод, что матрица композита содержит не соединение FeAl, а твердый раствор Fe-Al. В целом состав композита запишется как Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC.



Рис. 4.10. Диаграмма состояния Fe-Al

Наличие в продукте реакции фазы Fe<sub>3</sub>Al вместо чистого железа показывает, что восстановление железа происходило не только алюминием, но, также вероятно титаном и углеродом, а оставшийся в избытке алюминий образовал интерметаллид с образовавшимся железом. Подтверждает данное предположение и наличие кислорода в зернах карбида титана в соответствии с проведенным элементным анализом (см. таблицу 4.1). Таким образом, полное уравнение реакции имеет вид:

$$(Ti + C) + x(Fe_2O_3 + 2Al) \rightarrow$$

$$\rightarrow x_1Fe + x_2Al + x_3Fe_3Al + x_4Al_2O_3 + x_5TiC + x_6TiO_2 + x_7CO\uparrow$$
(3)

Уравнение реакции 3 не уравнено, т.к. неизвестно точное соотношение фаз в продуктах реакции.

Предположение об образовании  $TiO_2$  сделано на основании того, что в данном оксиде титана количество кислорода максимально. Однако фактически возможно образование другого оксида, смеси оксидов титана или оксикарбида титана  $TiC_xO_y$ .

Отсутствие фазы TiO<sub>2</sub> (или других оксидов титана) в результатах рентгенофазового анализа указывает на то, что его содержание (при фактическом наличии) в продуктах реакции незначительно.

Интерметаллид Fe<sub>3</sub>Al, обнаруженный в продуктах реакции, обладает высокими антикоррозионными и трибологическими свойствами, повышенной жаропрочностью и пластичностью при высоких температурах [112-115].

# **4.3** Влияние размера исходных гранул на протекание реакции и формирование ее продуктов

Для исследования влияния размера гранул на процесс горения и формирование продуктов реакции были проведены эксперименты по сжиганию гранулированной шихты с различным размером гранул: 1-2 мм, 3-4 мм, 5-6 мм (рисунки 4.11, 4.12).

94



Рис. 4.11. Гранулированная шихта с различным размером гранул



Рис.4.12. Размеры гранул гранулированной шихты

В данных экспериментах содержание термитных гранул в шихте принималось в количестве 50 %, которое является оптимальным по результатам исследования, приведенным в п.4.2.

По результатам экспериментов отмечено, что горение проходит спокойно, без выбросов исходных гранул или продуктов реакции. Скорость горения гранул размером 1-2 и 3-4 мм одинакова, скорость горения гранул размером 5-6 мм значительно возрастает (рисунок 4.13). Увеличение скорости горения с увеличением размера гранул закономерно, т.к. очевидно, что фронт горения внутри одной большой гранулы распространяется быстрее, чем по цепочке из нескольких более мелких гранул.



Рис.4.13. Скорость горения в зависимость от размера гранул шихты На рисунке 4.14 представлены образцы, полученные в результате реакции, которые представляют собой спеченные друг с другом отдельные гранулы.



Рис. 4.14. Продукты реакции, полученные при сжигании шихты с различным размером гранул

Размеры гранул продуктов соответствуют исходным гранулам (рисунок 4.15).



Рис. 4.15. Размеры гранул продуктов реакции

Как видно на рисунке площадь сцепления гранул увеличивается с уменьшением их размера. Таким образом, наиболее трудоемким оказывается разделение продуктов реакции мелких гранул.

Также экспериментально определено, что магнитные свойства гранул разного размера различны. Все крупные гранулы притягиваются магнитом, в то время как мелкие гранулы притягиваются к магниту выборочно, что может говорить о более равномерном распределении продуктов термитной реакции между гранулами карбида титана при увеличении гранул реакционной шихты. Сложно дать количественную оценку взаимодействующих с постоянным магнитом гранул, т.к. продукты реакции гранул 1-2 и 3-4 мм не удалось полностью разделить на отдельные гранулы.

Таким образом, по результатам проведенных исследований наиболее предпочтительным является размер исходных гранул 5-6 мм. Гранулы большего размера в рамках настоящей работы не исследовались в связи с размером лабораторной установки для проведения СВС, однако такие исследования определенно представляют интерес для установления границы максимального размера гранул исходной шихты.

97

#### 4.4 Сжигание больших масс гранулированной шихты

Сжигание больших масс гранулированной шихты (до 500 г) проводилось на базе СВС СамГТУ.

Для сжигания использовался графитовый тигель, показанный на рисунке 4.16.



Рис. 4.16. Графитовый тигель для сжигания больших масс шихты Инициирующая смесь (Ti+C) зажигалась при помощи термитных спичек. Процесс горения протекает спокойно, сопровождается наличием пламени желтого цвета, что объясняется догоранием продуктов разложения связующего и адсорбированных газов (рисунок 4.17)





Рис. 4.17. Шихта в процессе горения (слева) и после горения (справа)

Горение 500г гранулированной шихты продолжалось в течение 32 с. Таким образом, средняя скорость горения гранул в тигле составила 15,6 г/с.

Продукт реакции после синтеза и после разделения на отдельные гранулы показан на рисунке 4.18. Следует отметить, что продукты реакции легче разделяются на отдельные гранулы по сравнению с лабораторными исследованиями по получению небольших масс композита (15 г). Вероятно, это связано с более длительным процессом остывания продукта после реакции, что позволяет жидким продуктам термитной реакции в большей мере пропитать гранулы TiC, не застывая в промежутках между гранулами.





Рис. 4.18. Гранулы продукта реакции

4.5 Измельчение и размол продуктов реакции для получения порошка композита

Полученный композит измельчался в конусно-инерционной дробилке (КИД) до состояния порошка. В дальнейшем порошок измельчался в шаровой мельнице и рассеивался при помощи набора лабораторных сит с размерами ячеек 40, 100, 315 мкм.

После измельчения в КИДе большая доля частиц порошка (83 %) была размером более 315 мкм. Размер частиц составлял порядка 1 мм.

Для дальнейшего размола использовалась шаровая мельница, обеспечивающая дробяще-истирающее действие на размалываемый продукт, т.к. хрупкую, так OH содержит как И пластичную составляющие. Соотношение между дробящим и истирающим действием шаров в мельнице в значительной степени определяется соотношением диаметра (D) барабана к его длине (L). Для измельчения твердых и хрупких материалов отношение D:L должно быть больше трех, а для измельчения пластичных материалов – существенно меньше трех [15]. Для выбранной мельницы соотношение диаметра к ширине D:H = 145/50 = 2,9, что обеспечивает дробяще-истирающее действие.

Помимо конструкции мельницы важным параметром, влияющим на интенсивность и механизм размола является скорость вращения мельницы, которая должны быть меньше критического значения. При критической скорости размольные тела под действием центробежной силы вращаются вместе с барабаном, что существенно снижает интенсивность размола. Значение критической скорости (об/мин) вычисляется по формуле [15]:

$$n_{\rm \kappa p} = \frac{42,4}{\sqrt{D}},$$

где D – диаметр мельницы, м.

Для мельницы диаметром 145 мм критическая скорость составит 111,3 об/мин. Фактическая скорость вращения мельницы составила 100 об/мин, что меньше критического значения.

Для интенсивного размола соотношение шаров и измельчаемого материала было принято 10:1, заполнение мельницы не превышало 40-50 %, а в качестве размольных тел использовались твердосплавные шары из карбида вольфрама.

Динамика измельчения порошка в шаровой мельнице представлена на рисунке 4.19. На графике показано содержание фракций порошка в зависимости от времени размола.

На основании приведённых данных, можно сделать вывод о том, что в течение 8 часов порошок композита, был практически полностью перемолот (92 %) во фракцию менее 40 мкм.

Диаграмма также позволяет определить оптимальное время размола для получения определенной фракции порошка. Так, для получения фракции 40-100 мкм оптимальным является время размола 2 ч, а для фракции 0-40 мкм – 4 ч.

100



Рис. 4.19 Динамика измельчения порошка композита

Форма частиц порошка после размола – осколочная (рис. 4.20).



Рис. 4.20. Фотография частиц композитного порошка после размола

Важно отметить, что структура частиц порошка после размола сохраняется и не происходит отделения частиц карбида титана от интерметаллида и металла (рисунок 4.21).



Рис. 4.21. Поверхность частицы композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC после размола

#### 4.6 Выводы

1. Горение гранулированной шихты (Ti+C) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) происходит спокойно, без выбросов при любых соотношениях как в лабораторных условиях, так и при сжигании значительных масс шихты (до 500 г).

2. Скорость горения возрастает с увеличением в шихте термитных гранул, а также с увеличением размера гранул.

3. При совместном сжигании гранул (Ti+C) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) в случае содержания гранул термитной смеси до 50 % продукт реакции образуется в виде легкоразрушимого спека из отдельных гранул композита состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC путем пропитки гранул TiC жидкими продуктами термитной реакции. При содержании термитных гранул более 50 % границы между гранулами начинают стираться вплоть до образования слитка композита в случае содержания термитных гранул 90 % и более.

4. Оптимальным содержанием термитных гранул является 50 % - спек продукта возможно разделить на отдельные гранулы, все гранулы продукта обладают магнитными свойствами.

5. Оптимальный размер гранул в условиях эксперимента – 5-6 мм. При использовании более мелких гранул происходит их «склеивание» продуктами термитной реакции.

6. Определены режим размола и оптимальное время размола для получения различных фракций композиционного порошка.

## 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КАРБИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ

## 5.1 Теоретическая основа разрабатываемого способа. Постановка задач для проведения эксперимента

Для получения композита на основе железа и карбида титана с восстановлением железа из его оксида углеродом предлагается способ сжигания порошковой шихты состава (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C). При этом углерод взаимодействует как с титаном, так и с оксидом железа по реакциям:

Ti + C = TiC + Q

 $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO\uparrow - Q$ 

Общее уравнение процесса запишется следующим образом:

 $(Ti + C) + x (Fe_2O_3 + 3C) = TiC + x (2Fe + 3CO)\uparrow + Q$ 

В соответствии с проведенными термодинамическими расчетами ожидается образование твердого карбида титана и жидкого железа. Выделение угарного газа должно способствовать увеличению пористости и препятствовать спеканию продукта.

Интерес при постановке экспериментов вызывает проверка возможности осуществления описанного механизма образования композита, определение оптимальных соотношений исходных компонентов, анализ влияния размеров исходных порошков на процесс синтеза и продукты реакции, а также способ измельчения и размола продукта для получения порошка.

### 5.2 Влияние состава шихты на протекание реакции и формирование ее продуктов

Сжигание порошковой шихты проводилось в установке, описанной в п.2.4. Во всех экспериментах замерялось время горения, велись наблюдения

104

за режимом горения. Фотография лабораторной установки после горения приведена на рисунке 5.1.



Рис. 5.1. Лабораторная установка для проведения СВС

Для определения потенциальной возможности реализации предлагаемого способа получения композита в качестве исходного материала были использованы порошки титана ТПП-7, углерода П-701, оксида железа (III), описанные в п.2.1.

Проведены эксперименты по сжиганию порошковой шихты состава (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) с постепенным увеличением содержания второго компонента до наступления предела горения.

Отмечен спокойный характер протекания процесса без выбросов исходной шихты или продуктов реакции. Скорость горения закономерно снижается с увеличением содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в реакционной шихте и при 35 % наступает предел стабильного горения (рисунок 5.2).

105



Рис.5.2. Скорость горения порошковой шихты в зависимости от содержания  $(Fe_2O_3+3C)$ 

При содержании в исходной шихте ( $Fe_2O_3+3C$ ) в количестве 40-45 % горение возможно инициировать, но процесс, как правило, не идет до конца, горение останавливается. При содержании в исходной шихте ( $Fe_2O_3+3C$ ) в количестве 50 % горение инициировать невозможно.

Продуктом реакции является спек из отдельных гранул порошка, который легко поддается размолу (рисунок 5.3).



Рис. 5.3. Продукты реакции: 1) общий вид продукта; 2) сечение продукта при 25 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте; 3) сечение продукта при 40 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте;

Как видно на рисунке спек состоит из гранул двух видов – черных и серых. С увеличением содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной смеси порошков количество черных гранул в продуктах реакции увеличивается. При

содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте не более 25 % черные гранулы образуются только на границе контакта с кварцевой трубкой, в которой проводится сжигание. Основная масса продукта состоит из серых гранул. При дальнейшем увеличении содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в основной массе также появляются черные гранулы и участки характерного красного цвета, указывающие на наличие непрореагировавшего оксида желез (III) (рисунок 5.4).



Рис. 5.4. Продукт реакции при содержании 30 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте

По результатам рентгенофазового анализа определено, что серый порошок представляет собой композит состава Fe-TiC (рисунок 5.5). Количественная оценка показала следующее содержание фаз: TiC – 83 %, Fe – 17 %.



В составе черного порошка кроме композита Fe-TiC обнаружены непрореагировавшие оксиды железа и углерод.





Гранулы порошка композита имеют округлую форму, их размер составляет порядка 100...500 мкм.



Рис.5.7. Фотография порошка композита при увеличении х35
Микроструктурный и элементный анализы подтвердили отсутствие в составе серых гранул дополнительных элементов кроме Ti, C, Fe. На рисунке 5.8 основная масса - TiC, белые включения – Fe.



Рис. 5.8. Фотография поверхности частицы порошка композита х500

Таким образом, в результате процесса горения порошковой смеси Ti-C-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> действительно происходит восстановление железа углеродом за счет тепла, выделяющегося при синтезе карбида титана. Полученные продукты представляет собой порошок карбида титана, поверхность которого покрыта частицами железа. Размер гранул полученного порошка примерно соответствует размеру исходного порошка титана. 5.3 Влияние дисперсности порошка титана и различных модификаций углерода на протекание реакции и формирование ее продуктов

Для оценки влияния типа исходных компонентов на процесс горения продукты реакции были проведены эксперименты с использованием различных марок титана и модификаций углерода. В качестве порошка титана были использованы порошки марок ТПП-7, ПТС, ПТМ. В качестве углерода использованы сажа П-701 и графит С-3. Описание всех материалов приведено в п. 2.1.

При использовании любых порошков в качестве исходных горение протекает спокойно, выбросы отсутствуют. Зависимости скорости горения от содержания в реакционной шихте (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) при использовании различных исходных компонентов приведены на рисунках 5.9, 5.10.



Рис. 5.9. Зависимости скорости горения от содержания в реакционной шихте (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) при использовании сажи в качестве источника углерода



Рис. 5.10. Зависимости скорости горения от содержания в реакционной шихте (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) при использовании графита в качестве источника углерода

По результатам анализа представленных зависимостей можно сделать следующие выводы:

 при использовании в титана марки ТПП-7 наблюдаются наиболее низкие скорости горения;

 при использовании титана марок ПТС и ПТМ скорости горения близки по значениям;

при использовании графита скорости горения в целом выше, чем при использовании сажи;

 при использовании сажи максимальные скорости процесса наблюдаются в случае взаимодействия с титаном марки ПТС;

 при использовании графита максимальные скорости процесса наблюдаются в случае взаимодействия с титаном марки ПТМ;

при использовании сажи предел горения составляет 35 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)
вне зависимости от марки титана;

при использовании графита предел горения составляет 35-45 %
(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в зависимости от марки титана.

111

Повышенные скорости горения составов с применением графита хорошо согласуются с данными работы [118]. В целом следует отметить, что результаты горения шихты с применением графита более закономерны и логичны, что может быть связано, прежде всего, с его более упорядоченной структурой по сравнению с техническим углеродом, обладающим разупорядоченной аморфной структурой.

Результаты измерения температур горения различных составов представлены в таблице 5.1.

	Температура горения, К		
	Сажа	Графит	
	25% (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C)	25% (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C)	30% (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C)
ТПП-7	1990	1950	-
ПТС	1760	1940	1650
ПТМ	1510	1530	-
Расчет (Thermo)	2158,98		1922,53

Таблица 5.1. Температуры горения шихты различных составов

По результатам анализа температур горения отмечается общая тенденция к снижению температуры при уменьшении размера порошка исходного титана. Такая закономерность, вероятно, связана с тем, что с увеличением дисперсности порошка титана возрастает площадь его поверхности и соответственно увеличивается выделение примесных газов, отводящих тепло из реакционной смеси. Сравнивая максимальные измеренные температуры с расчетными значениями, следует признать хорошую сходимость результатов.

При использовании сажи в качестве восстановителя железа вне зависимости от марки титана максимальным при содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в шихте не более 25 % основная масса продукта состоит из серых гранул. При дальнейшем увеличении содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) продукты становятся заметно более темными с присутствием красных включений Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом худшее качество продуктов отмечено при использовании титана ПТС (рис.5.11).

112



a) Ti – TIIII-7,  $\omega$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=25 %



б) Ti – ТПП-7,  $\omega$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=30 %



a) Ti –  $\Pi$ TC,  $\omega$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=25 %



6) Ti – ΠTC, ω(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=30 %





a) Ti – ПТМ, ω(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=25 % б) Ti – ПТМ, ω(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=30 % Рис. 5.11. Продукты реакции при использовании

При использовании графита максимальное содержание (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в шихте, при котором основная масса продукта состоит из серых гранул, составляет также 25 %, а при увеличении содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) продукт приобретает темный цвет, встречаются включения красного цвета (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Худшее качество продуктов отмечается при использовании титана марки ПТМ. Даже при 20 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в случае использования титана марки ПТМ в продукте заметны красные включения (рисунок 5.12).



Рис. 5.12. Продукт реакции при использовании в качестве исходных веществ титана ПТМ и графита C-3 при 20 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)

На рисунке 5.13 показаны продукты реакции при использовании в качестве источника углерода графита С-3 для различных марок порошка титана и при содержании в исходной шихте (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в количестве 25 и 30 %.



a) Ti – TIIII-7,  $\omega(Fe_2O_3+3C)=25\%$ 



б) Ті – ТПП-7,  $\omega$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=30 %



a) Ti –  $\Pi$ TC,  $\omega$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=25 %



6) Ti – ΠTC, ω(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=30 %



a) Ti –  $\Pi$ TM,  $\omega$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)=25 %



 $δ) Ti - ΠTM, ω(Fe_2O_3+3C)=30 \%$ 

Рис. 5.13. Продукты реакции при использовании в качестве источника углерода графита С-3

Сопоставляя скорости горения и качество продуктов реакции можно сделать вывод о прямой связи этих показателей. При использовании сажи в качестве восстановителя наибольшие скорости горения отмечаются в случае с титаном ПТС и в этом же случае качество продуктов наихудшее. То же самое можно сказать и о случае применения пары графит-титан ПТМ.

Фотографии порошков продуктов реакции, полученные при использовании различных исходных компонентов, приведены на рисунках 5.14 и 5.15.





20kV X5 500µm B)

Рис. 5.14. Продукты реакции при использовании в качестве источника углерода сажи и при использовании различных марок титана:

а) ТПП-7; б) ПТС; в) ПТМ.





Рис. 5.15. Продукты реакции при использовании в качестве источника углерода графита и при использовании различных марок титана:

а) ТПП-7; б) ПТС; в) ПТМ.

Исходя из представленных фотографий, размеры гранул порошков продуктов реакции сведены в таблицу 5.2. Гранулы композита по своим размерам близки к исходному порошку титана.

Таблица 5.2. Р	азмеры ч	астиц	порошков	продуктов	реакции
----------------	----------	-------	----------	-----------	---------

	Размер порошка композита, мкм		
	ТПП-7	ПТС	ПТМ
Сажа	300-500	100-300	50-100
Графит	300-500	30-100	30-100
	Размер порошка титана, мкм		
	300-500	0-280	0-100

# 5.4 Влияние давления формования реакционной шихты на процесс горения и формирование продуктов

Проведены исследования по сжиганию реакционной шихты с различной степенью уплотнения. Сжигалась смесь на основе графита, титана марки ПТС и оксида железа (III) с содержанием (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной смеси в количестве 25 %. Опыты проводились со смесью насыпной плотности, с уплотнением от руки и уплотнением на гидравлическом прессе давлением  $12 \text{ кгс/см}^2$ .

Сжигание шихты насыпной плотности и уплотненной от руки проводилось в кварцевой трубке в установке, описанной в п. 2.4. Сжигание шихты, уплотненной на гидравлическом прессе проводилось без использования кварцевой трубки, т.к. диаметр прессованной заготовки был больше диаметра трубки (рисунок 5.16).



Рис. 5.16. Прессованная заготовка: слева – до сжигания, справа – после сжигания.

Во всех случаях горения протекало спокойно, без выбросов. С увеличением плотности шихты скорость горения возрастала (рисунок 5.17).



Рис. 5.17. Скорость горения шихты различной степени уплотнения

Плотность продуктов реакции закономерно возрастала с увеличением плотности шихты (рисунок 5.18).



Рис.5.18. Продукты реакции горения шихты различной плотности: а) насыпная плотность; б) уплотнение от руки; в) уплотнение на гидравлическом прессе

Продукты реакции прессованной шихты покрыты желтым налетом оксида титана (TiO) по причине прямого контакта с воздухом в отличие шихты, сжигаемой в кварцевой трубке.

### 5.5 Сжигание больших масс порошковой шихты

Сжигание больших масс шихты (до 500 г) проводилось в графитовом тигле на базе СВС СамГТУ (рисунок 5.19). Сжигалась смесь на основе графита, титана марки ПТС и оксида железа (III) с содержанием (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+C) в исходной смеси в количестве 25 %.



Рис. 5.19. Графитовый тигель

Горение протекало спокойно, кадр видеосъемки процесса горения показан на рисунке 5.20.



Рис. 5.20. Кадр видеосъемки процесса горения

Продукт реакции представляет собой рыхлый агломерат гранул композита (рисунок 5.21).



Рис. 5.21. Продукт реакции после сжигания шихты в графитовом тигле

За счет длительного времени процесса и значительного газовыделения продукт реакции является более пористым и рассыпчатым по сравнению с продуктами лабораторных исследований по сжиганию небольших масс шихты. Также следует отметить, что в отличие от лабораторных исследований слой непрорегировавшей шихты на границе со стенкой тигля отсутствует в виду длительности горения и лучшего прогрева всей реакционной шихты.

Для измельчения полученного продукта в порошок использовалась конусно-инерционная дробилка. Фракционный состав порошка после измельчения показан на диаграмме (рисунок 5.22).



Рис. 5.22. Фракционный состав порошка композита после измельчения

### 5.6 Исследование возможности использования железной окалины в качестве источника железа

Для достижения дополнительного экономического эффекта (при промышленной реализации) в качестве источника железа перспективно использование отходов металлургического производства – железной окалины (рисунок 5.23).



Рис. 5.23. Железная окалина

С целью проверки возможности использования окалины для получения композита Fe-TiC были проведены лабораторные исследования по сжиганию порошковой шихты (Ti+C)+x(Oкалина+3C). В качестве титана использован порошок марки TIII-7, в качестве углерода – порошок марки П-701. Т.к. точное содержание оксидов железа в составе окалины неизвестно, соотношение исходных порошков принималось в соответствии с расчетом для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представленным в п. 2.2.2.

Протекание процесса не отличается от горения порошковой смеси  $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$  (рисунок 5.24). Горение спокойное, активность и скорость горения снижаются с увеличением содержания смеси (Окалина+3C) в исходной шихте. Скорость горения близка к скорости горения шихты  $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$  (рисунок 5.25).

122

Продукты горения также схожи с продуктами горения шихты (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) и представляют собой высокопористые легкоразрушимые агломераты частиц композита Fe-TiC (рисунок 5.26).



Рис. 5.24. Горение порошковой шихты (Ti+C)+x(Окалина+3C)



Рис. 5.25. Скорость горения порошковой шихты (Ti+C)+х(Окалина+3C)





в) ω(Окалина-С)=40 %



г) w(Окалина-С)=45 %

Рис. 5.26. Продукты горения шихты Окалина-Ті-С

Условно чистый продукт без вкраплений частиц черного цвета получен при содержании (Окалина+3С) не более 25 % в реакционной шихте.

Результаты рентгенофазового анализа порошка композита, полученного при содержании в реакционной шихте 25 % (Окалина-С) показали наличие только целевых фаз TiC и Fe (рисунок 5.27). Выявлены также очень слабые пики, практически на уровне шуме, соответствующие фазе  $Fe_3O_4$ . Ее наличие в составе продукта вероятно в виду того, что исходные компоненты не в стехиометрическом соотношении, т.к. точный состав окалины неизвестен.



Рис. 5.27. Результаты рентгенофазового анализа продукта реакции

Фотографии частиц порошка композита при увеличении x30 и x1500 приведены на рисунках 5.28 и 5.29. Размер частиц порошка составляет 100-500 мкм, структура представляет собой зерна карбида титана, покрытые частицами восстановленного железа.



Рис. 5.28. Частицы порошка композита Fe-TiC при увеличении x30



Рис. 5.29. поверхность частицы порошка композита Fe-TiC при увеличении x1500

Проведенный анализ показал, что процесс и результаты горения систем (Ti+C)+x(Окалина+3C) и (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) аналогичны. Железная окалина может быть применена в качестве источника для получения композита Fe-TiC.

### 5.7 Выводы

1. Горение порошковой смеси (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) протекает спокойно, без выбросов реакционной смеси и продуктов реакции, как в лабораторных условиях, так и при сжигании значительных масс шихты (до 500 г).

2. Скорость горения шихты (Ti+C)+ $x(Fe_2O_3+3C)$  закономерно уменьшается с увеличением содержания (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C). Предел горения в зависимости от типа исходных веществ наступает при содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) от 35 до 45 %. Оптимальное содержание (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте для получения чистого продукта (Fe-TiC) составляет 25 %.

3. Температуры горения согласуются с расчетными значениями, полученными в главе 3.

4. При использовании графита в качестве источника углерода скорость горения в целом выше, чем при использовании сажи.

5. За счет газовыделения в процессе синтеза продукт реакции представляет собой высокопористую легкоразмольную массу композиционного порошка. При этом отсутствует необходимость в дополнительной операции гранулирования шихты для исключения спекания продукта.

6. С увеличением плотности реакционной шихты увеличивается скорость горения и плотность продукта реакции.

7. Частицы порошка композита по своим размерам близки к исходному порошку используемой марки титана.

8. Процесс и результаты горения систем (Ti+C)+х(Окалина+3C) и (Ti+C)+х(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) аналогичны. Железная окалина может быть применена в качестве источника железа для получения композита Fe-TiC.

127

## 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОРОШКОВ

6.1 Сравнение характеристик синтезируемых порошков между собой и с известными материалами

### 6.1.1 Исследование абразивной способности

Одним из перспективных применений порошковых композиционных материалов на основе карбида титана и железа является абразивная, магнитно-абразивная обработка изделий. В данном разделе описаны результаты испытаний абразивной способности синтезируемых порошков.

Абразивная способность композиционных порошков и порошкаэталона (электрокорунд белый марки 25А) определялась на установке типа «Шлиф» в соответствии с методикой, описанной в п. 2.7.

Фотография установки в процессе работы показана на рисунке 6.1.



Рис. 6.1. Лабораторная установка типа «Шлиф»

На диск установки равномерным тонким слоем наносится суспензия испытуемого порошка, приготовленная путем добавления воды в пробу порошка.

Вращение диска происходит против часовой стрелки со скоростью 80 об/мин. При этом держатель образцов совершает колебательные движения от центра к периферии диска и обратно.

Для исследований абразивной способности использовалась фракция порошков 40-100 мкм.

Абразивная способность порошков определялась по формуле:

 $\mathbf{A} = \mathbf{M}_{\mathsf{исx}} - \mathbf{M}_{\mathsf{кон}},$ 

где А – абразивная способность, г;

М<sub>исх</sub> – начальная масса образцов, г;

М<sub>кон</sub> – конечная масса образцов, г.

Результаты испытаний приведены в таблице 6.1.

Состав порошка	Время испытаний,	Macca	Абразивная
	МИН	груза, г	способность, г
Fe-Al-Fe <sub>3</sub> Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiC	10	250	0,050
Fe-TiC	10	250	0,045
Электрокорунд белый 25А	10	250	0,055

Таблица 6.1. Результаты испытаний на абразивную способность

По результатам испытаний можно сделать вывод о достаточно высокой абразивной способности синтезируемых композиционных порошков, сравнимой с абразивной способностью электрокорунда, используемого в качестве абразивного материала в промышленности.

### 6.1.2 Исследование магнитной способности

Исследование магнитной способности порошков проводилось путем сравнения масс порошков синтезируемых композитов, притягиваемых постоянным магнитом (рисунок 6.2). Дополнительно в качестве материалаэталона использовался порошок карбонильного железа. Относительная магнитная способность порошков вычислялась по формуле:

129

$$\beta = \frac{m}{m_{Fe}},$$

где m – масса порошка композита, притягиваемая постоянным магнитом; m<sub>Fe</sub> – масса порошка железа, притягиваемая постоянным магнитом.



Рис. 6.2. Поверхность постоянного магнита. Слева – без порошка, справа – с порошком

По результатам исследования лучшую магнитную способность показал порошок Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC (таблица 6.2).

	Масса порошка,	Относительная	
Состав порошка	притянутая магнитом, г	магнитная способность	
Fe-Al-Fe <sub>3</sub> Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiC	2,31	0,605	
Fe-TiC	1,28	0,335	
Fe	3,82	1	

Таблица 6.2. Результаты испытаний магнитной способности

## 6.1.3 Сравнение синтезируемых материалов с композитом Fe-TiC, получаемым из элементных порошков

Наиболее очевидным и простым способом получения композита Fe-TiC является CBC из элементных порошков Fe, Ti, C по реакции [34-36]:

 $Ti + C + xFe \rightarrow TiC + xFe$ 

Автором были получены композиционные материалы Fe-TiC из элементных порошков в соответствии с описанным способом для сравнения их характеристик с синтезируемыми порошками.

Расчетное содержание железа в порошке Fe-TiC при использовании в качестве восстановителя алюминия составляет 26 %, а при использовании углерода – 16 %. Таким образом, при получении композита Fe-TiC из элементных порошков использовались шихты с содержанием железа также 16 и 26 %.

Горение шихты Ti+C+хFe происходит более спокойно, чем в случае предлагаемых автором составов, т.к. газовыделение очень незначительно (рисунок 6.3).





Рис. 6.3. CBC Fe-TiC из элементных порошков. Слева – процесс горения, справа – после завершения горения

Продукты горения представляют собой цилиндрические спеки, с наружной стороны покрытые тонким черным слоем, предположительно, непрореагировавших исходных компонентов (рисунок 6.4).



Рис. 6.4. Продукты горения порошковой шихты Ti+C+xFe

В сечении полученных образцов обнаружены включения желтого, красного и фиолетового цветов (рисунки 6.5, 6.6), указывающие на наличие в составе продуктов оксидов железа и/или титана.



Рис. 6.5. Сечение продукта горения шихты Fe(16%)-Ti-C



Рис. 6.6. Сечения продукта горения шихты Fe(26%)-Ti-C

При сжигании порошковой шихты (Ti+C)+х(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) и гранулированной шихты (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al)+(Ti+C) окисление железа и титана в продуктах реакции не происходит в виду значительного газовыделения, которое создает защитную атмосферу в зоне реакции. В случае с шихтой Fe-Ti-C газовыделение минимально, и окисление продуктов становится возможным.

Результаты рентгенофазового анализа выявили наличие TiO<sub>2</sub> в композите Fe-TiC при содержании в количестве 26 % (рисунок 6.7). При содержании железа в количестве 16 % рентгенофазовый анализ выявил наличие только целевых фаз Fe, TiC (рисунок 6.8). Вероятно, содержание оксидных фаз оказалось слишком мало.



Рис. 6.7. Результат рентгенофазового анализа композита Fe(26%)-TiC



Рис. 6.8. Результат рентгенофазового анализа композита Fe(16%)-TiC

Продукты синтеза Ti+C+xFe гораздо более плотные по сравнению с продуктами горения шихты (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C). Объем образцов одной и той же массы отличается примерно в 2 раза (рисунок 6.7).



Рис. 6.7. Продукты (массой 10 г) горения шихт: слева – (Ti+C)+25% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C), по центру – Ti+C+16% Fe, справа – Ti+C+26% Fe

Фотографии микроструктуры показывают, что частицы продукта горения шихты (Ti+C)+x(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) имеют четкие границ и слабо связаны друг с другом (рисунок 6.8), в то время как границы между частицами продукта горения шихты Ti+C+xFe размыты, частицы переходят друг в друга (рисунок 6.9).



Рис. 6.8. Микроструктура продукта горения шихты (Ti+C)+25%(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C)



Рис. 6.9. Микроструктура продукта горения шихты Ті+С+16% Fe

За счет крепкой связи между частицами размол спека, полученный из элементных порошков, становится более трудоемким. При содержании железа в количестве 16 % размол проводился в две стадии:

- измельчение синтезированных образцов при помощи тисков да размеров примерно 5 мм;

- измельчение в порошок в конусной дробилке.

При содержании железа в количестве 26 % размол проводился также в две стадии:

- измельчение (дробление) при помощи подручных инструментов. Сжимание в тисках не позволяет разрушить образцы;

- размол в шаровой мельнице. Измельчение в конусной дробилке неэффективно.

Динамика размола в шаровой мельнице представлена на рисунке 6.10.



Рис. 6.10. Динамика размола композита Fe-TiC, полученного из элементных порошков

Сравнивая представленную диаграмму с динамикой размола композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC (рисунок 4.19) можно сделать вывод, что размол композита Fe-TiC происходит медленнее. Оптимальным временем для получения фракции 40-100 мкм в обоих случаях является 2 ч, однако для порошка Fe-TiC выход фракции при этом составит 40 %, а для порошка Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC – 50 %. По истечении 8 ч размола содержание фракции 0-40 мкм для порошка Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC – 50 %.

Таким образом, для композита Fe-TiC, получаемого путем сжигания шихты Fe-Ti-C, можно отметить следующие недостатки по сравнению с предлагаемыми автором материалами:

- использование в качестве исходных веществ чистых элементных порошков вместо более дешевого оксидного сырья;

 наличие в продуктах реакции примесей в виде оксидов титана и, предположительно, оксидов железа;

- более трудоемкий и длительный процесс размола.

136

По результатам проведенного сравнения можно сделать вывод о том, что предложенные в рамках диссертационного исследования способы получения композиционных порошков на основе железа и карбида титана более предпочтительны по сравнения с известным способом синтеза таких материалов из элементной шихты Ti+C+xFe.

### 6.1.4 Сравнение синтезируемых порошковых материалов

Для сравнения синтезируемых порошковых материалов Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC (восстановление железа алюминием) и Fe-TiC (восстановление железа углеродом) между собой все описанные в данной работе характеристики материалов и процесса их синтеза представлены в таблице 6.3.

Характеристика	Fe-TiC (при ю(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +C)=25%)	Fe-Al-Fe <sub>3</sub> Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiC (при ω(Ti+C)=50%)
Скорость горения шихты	0,75-2,30 г/с (в зависимости от марок исходных порошков)	1,75 г/с
Содержание железа в продукте, %	16	26
Размер частиц после синтеза	Примерно соответствуют размерам частиц исходного порошка титана (30-500 мкм)	Соответствуют размерам гранул Ті+С (5 мм)
Трудоемкость размола	Низкая (конусная дробилка)	Средняя (размол в шаровой мельнице отдельных гранул композита)
Форма частиц после размола	Осколочная	Осколочная
Абразивная способность, г	0,045	0,05
Относительная магнитная способность	0,335	0,605

Таблица 6.3. Характеристика процесса синтеза и синтезируемых материалов

### 6.2 Напыление порошков для получения износостойких покрытий

### 6.2.1 Режимы напыления. Обзор результатов

Для нанесения синтезируемых порошков в качестве покрытий использовалась установка плазменная универсальная УПУ-8М, описанная в

п.2.8 настоящей работы. Общий вид рабочей зоны установки показан на рисунке 6.11.



Рис. 6.11. Общий вид рабочей зоны УПУ-8М

В качестве подложки применялись пластины из нержавеющей стали толщиной 0,8 мм. Подготовка поверхности пластин для напыления выполнялась пескоструйным методом.

Для нанесения покрытий использованы фракции порошков 40-100 мкм. Дистанция напыления составляла 120 мм, расход порошка 5-7 см<sup>3</sup>/мин, в качестве плазмообразующего газа использована смесь аргона и водорода с расходом аргона 35 л/мин, водорода - 5 л/мин. Напыление каждого порошка рабочего производилось В трех режимах В зависимости ОТ тока электрической дуги – 200 А, 300 А, 400 А. Фотографии подложки после пескоструйной обработки и образцов после напыления показаны на рисунке 6.12.



Рис. 6.12. Фотография образцов до (по центру) и после напыления

На рисунке по центру – пластина до напыления, слева от нее – образцы с покрытием из композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, справа - образцы с покрытием из композита Fe-TiC. Образцы расположены слева направо по увеличению рабочего тока при напылении. Внешний осмотр образцов не выявил дефектов в виде трещин и сколов.

Оценка адгезионной прочности проводилась методом изгиба образцов с уменьшением радиуса изгиба от 60 до 30 мм с шагом в 10 мм. Внешний осмотр образцов после изгиба с минимальным радиусом также не выявил дефектов (рисунок 6.13).



Рис. 6.13. Изогнутые образцы для оценки адгезионной прочности покрытий Отслоение покрытия по краям образцов (два крайних справа образца на рис.6.13) связано с механическими повреждениями при транспортировке. Обзор образцов показал, что режимы напыления были подобраны верно и все полученные покрытия подлежат более детальному изучению.

### 6.2.2 Анализ микроструктуры покрытий

## 6.2.2.1 Покрытия из порошка композита состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC

Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 200 A, 300 A, 400 A показаны на рисунках 6.14, 6.15, 6.16.



Рис. 6.14. Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 200 А



Рис. 6.15. Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 300 А



Рис. 6.16. Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 400 А

По рисункам видно, что с увеличением силы рабочего тока покрытие становится менее пористым.

С целью определения распространения элементов выполнено картирование поверхности покрытия, результаты которого приведены на рисунке 6.17.



Рис. 6.17. Результаты картирования поверхности покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC

Анализ показал равномерно распределение всех элементов по поверхности покрытия.

Микроструктура шлифов покрытия порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 200 A, 300 A, 400 A показаны на рисунках 6.18, 6.19, 6.20.



Рис. 6.18. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 200 А



Рис. 6.19. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 300 А



Рис. 6.20. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при рабочем токе 400 А

Микроструктура шлифов покрытий подтверждает, что с увеличением силы рабочего тока покрытие становится менее пористым.

При большем увеличении видно, что структура покрытия представляет собой матрицу Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al с распределенными в ней упрочняющими зернами TiC округлой формы размером 1-15 мкм (рисунок 6.21).



Рис. 6.21. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при увеличении x2500
Также местами встречаются включения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> неправильной формы (рисунок 6.22).



Рис. 6.22 Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC при увеличении x2500

По результатам анализов не выявлено отличий в форме и размерах упрочняющих включений в матрице из Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al для покрытий, полученных при различных режимах напыления. Единственным отличием является пористость покрытий, которая снижается с увеличением силы рабочего тока. Поэтому для получения плотных покрытий из порошка состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC рекомендуется режим напыления с рабочим током 400 A.

# 6.2.2.2 Покрытия из порошка композита состава Fe-TiC

Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 200 A, 300 A, 400 A показаны на рисунках 6.23, 6.24, 6.25.



Рис. 6.23. Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 200 А



Рис. 6.24. Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 300 А



Рис. 6.25. Микроструктуры покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 400 А

На фотографиях поверхности разница в пористости покрытий менее заметна, чем в случае с покрытием Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC. Однако видно, что с увеличением силы рабочего тока пористость уменьшается, что подтверждают фотографии шлифов покрытий (рисунки 6.26, 6.27, 6.28).



Рис. 6.26. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 200 А



Рис. 6.27. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 300 А



Рис. 6.28. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-TiC при рабочем токе 400 А

Микроструктура покрытия Fe-TiC похожа на микроструктуру покрытия Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC. Зерна TiC распределены в железной матрице. Однако количество железного наполнителя в данном случае гораздо меньше. Также меньше и размер зерен карбидной фазы, который в основном составляет 1-5 мкм (рисунки 6.29, 6.30).



Рис. 6.29. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-TiC при увеличении x1300



Рис. 6.30. Микроструктура шлифа покрытия из порошка композита Fe-TiC при увеличении x2500

Как и в случае с покрытием состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC единственным отличием покрытий, полученных при разных режимах нанесения, является пористость, которая снижается с увеличением силы рабочего тока. Поэтому для получения плотных покрытий из порошка состава Fe-TiC рекомендуется режим напыления с рабочим током 400 A.

### 6.3 Выводы

1. Абразивная способность синтезируемых композиционных порошков сопоставима с абразивной способностью корунда, что наряду с их магнитными свойствами обуславливает возможность применения порошков в качестве магнитно-абразивного материала.

2. Синтезируемые композиционные порошки могут быть нанесены на изделия или их части в качестве покрытий методами газотермического напыления.

3. Не отмечено отслаивания покрытий после нанесения, а также при изгибе образцов с покрытиями.

4. При увеличении силы рабочего тока электрической дуги пористость покрытий уменьшается.

5. Диаметр зерен карбида титана в полученных покрытиях составляет в среднем 1-10 мкм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации выполнен обзор составов, свойств, областей применения и способов получения порошковых материалов на основе карбида титана и железа. Показана возможность получения композитных порошков составов Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC и Fe-TiC из гранулированной и порошковой шихты сочетанием реакции восстановления железа из оксида алюминием или углеродом и реакции СВС образования карбида титана. Рассмотрены закономерности протекания процессов горения, исследованы продукты реакции. Показана возможность применения синтезируемых порошков в качестве покрытий методами газотермического напыления.

В результате проделанной теоретической и экспериментальной работы можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментальное исследование показало, что горение смеси CBC-гранул (Ti+C) и термитных гранул (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al) происходит спокойно, без выбросов при любых соотношениях исходных гранул. Скорость горения возрастает с увеличением в шихте термитных гранул, а также с увеличением размера гранул. В случае содержания гранул термитной смеси до 50 % продукт реакции образуется в виде легкоразрушимого спека из отдельных гранул композита состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC путем пропитки гранул TiC жидкими продуктами термитной реакции. При содержании термитных гранул более 50 % границы между гранулами начинают стираться вплоть до образования слитка композита в случае содержания термитных гранул 90 % и более.

2. Полученные гранулы продукта состава Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC проявляют магнитные свойства. Количество магнитных гранул зависит от содержания гранул термита в исходной шихте. Оптимальное содержание термитных гранул в шихте, при котором все гранулы продукта проявляют магнитные свойства, составляет 50 %. При этом оптимальный размер гранул в условиях эксперимента составляет 5-6 мм. В случае использования более

мелких гранул площадь сцепления гранул продукта увеличивается и возрастает сложность измельчения продукта.

3. Выполнены термодинамические расчеты, подтверждающие возможность осуществления эндотермической реакции восстановления железа из его оксида углеродом (в виде графита или сажи) в режиме термического сопряжения с высокоэкзотермическим процессом образования карбида титана. При этом предельное содержание (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте для получения чистого продукта (Fe-TiC) составляет 25 %.

4. Экспериментальные исследования показали высокую сходимость с результатами термодинамических расчетов. При этом горение порошковой смеси  $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$  протекает спокойно, без выбросов исходных веществ и продуктов реакции. Скорость горения возрастает, а размер частиц продукта реакции уменьшается с увеличением дисперсности частиц исходного порошка титана. Скорость горения порошковой смеси  $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$  возрастает при использовании в качестве восстановителя графита С-3 вместо сажи П-701. Предел горения в зависимости от типа исходных веществ наступает при содержании (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) от 35 до 45 %.Оптимальное содержание (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C) в исходной шихте для получения чистого продукта (Fe-TiC) составляет 25 %.

5. Продукт горения реакционной  $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$ шихты образуется в виде высокопористой легкоразмольной массы композиционного порошка на основе Fe-TiC. Образующийся в процессе горения угарный газ не дает спекаться между собой отдельным частицам порошка, а также предохраняет OT окисления восстанавливаемое железо, вытесняя атмосферный воздух из зоны реакции. Таким образом, не требуется гранулирование исходной смеси для предотвращения спекания продукта.

6. Показана возможность применения синтезируемых порошков в качестве абразивного материала и в качестве покрытий, наносимых методами газотермического напыления. При этом абразивная способность полученных композитных порошков сравнима с абразивной способностью корунда. Для

полученных покрытий не было отмечено отслоений после напыления и изгиба образцов, что позволяет высоко оценить их адгезионные свойства по отношению к стали.

7. На учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» СамГТУ организован изготовлению керамико-металлических участок ПО композиционных порошков на основе карбида CBC. титана И железа методом Синтезированные композиционные порошки использованы ООО «Технологические покрытия» в процессе производства защитных износостойких покрытий деталей машин. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс СамГТУ.

8. Решена задача в области химической физики по получению легкоразмольных высокопористых композиционных порошковых материалов на основе железа и карбида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие. - М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.

 Кислый П.С., Бондарук Н.И., Боровикова М.С. и др. Керметы. -Киев: Наук. думка, 1985. – 272 с.

3. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.

4. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. Газотермические покрытия из порошковых материалов. - Киев: Наук. думка, 1987. – 544 с.

5. Thermal Spray Materials Guide. – Oerlikon Metco, April 2015. – 52 p.

6. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Учебное пособие для вузов. – 2-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.

7. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. - М.: Металлургия, 1987. – 216 с.

 Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. Перев. с нем. – М.: Металлургия, 1971. – 392 с.

9. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.

10. Коршунов И.Г., Зиновьев В.Е., Гельд П.В. и др. Температуропроводность и теплопроводность карбидов титана и циркония при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. – 1973. – Т. 11, № 4. – С. 889 – 891.

11. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 399 с.

12. Тушинский Л.И., Плохов А.В. Исследование структуры и физикомеханических свойств покрытий. – Новосибирск: Наука, 1986 – 216 с.

13. Humenik M., Parikh H. Cermets: Fundamental consept related to microstructure and physical properties of cermet systems. – J.Amer.Ceram Soc., 1956, 32, N 2, p. 60-63.

14. Kingery W.D., Humenik M. Surface tension at elevated temperatures: I. Furnace and method of use of sessile-drop method. Surface Tension of silicon, iron and nikel. – J. Phys. Chem., 1953, 57, p. 359-363.

15. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. и др. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1987. 792 с.

16. Кюбарсепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. – Таллин: Валгус-ТТУ, 1991. 164 с.

17. Свистун Л. И. Теоретические и технологические основы горячей штамповки порошковых карбидосталей конструкционного назначения: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Кубанский государственный технологический университет. – Новочеркасск., 2010. – 46 с.

18. Пломодьяло Р.Л. Получение износостойкой порошковой карбидостали на основе быстрорежущей стали и карбида титана методом горячей штамповки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2008. 24 с.

19. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р. Карбидостали. - М.: Металлургия, 1988. - 144 с.

20. Воробьев Ю.П. Карбиды в карбидосталях. Известия Челябинского научного центра, вып. 2 (23), 2004.

21. Нарва В.К., Лошкарева Н.С., Ахмедзянова А.М. и др. – Порошковая металлургия, № 2, 1984. – с. 21-25.

22. Слободянюк А.А., Земсков Г.В., Коган Р.Л и др. Диффузинонное насыщение и покрытия на металлах. – Киев.: Наукова думка, 1983. С. 55-59.

23. Барон Ю.М. Технология абразивной обработки в магнитном поле. – Л.: Машиностроение (Ленингр. отд-ние), 1975. 128 с.

24. Кипарисов С.С., Костиков В.И., Нарва В.К. и др. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1976, № 6, с. 101-104.

25. Баглюк Г.А., Гончарук Д.А. Структурный и фазовый состав порошков карбидостали, полученных термическим реакционным синтезом. Международный симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка». - Минск, 2011.

26. Parashivamurthy K. I., Sampathkumaran P., Seetharamu S. In-situ TiC precipitation in molten Fe-C and their characterization. Crystal Research and Crystal Technology. 43, №6. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2008. P.674-678.

27. Feng Y., Yang Y., Shen B., Guo L. In situ synthesis of TiC/Fe composites by reaction casting. Materials and Design 26. Elsevier B.V., 2005. P. 37–40.

28. Амосов А.П. Развитие порошковой технологии СВС в Самаре // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. технические науки. 2007. №2 (20), с. 77-87.

29. Fengjun C., Yisan W. Microstructure of Fe–TiC surface composite produced by cast-sintering. Materials Letters 61. Elsevier B.V., 2007. P. 1517–1521.

30. Jing W., Yisan W. In-situ production of Fe–TiC composite. Materials Letters 61. Elsevier B.V., 2007. P. 4393–4395.

31. Brown I.W.M., Owers W.R. Fabrication, microstructure and properties of Fe–TiC ceramic–metal composites. Current Applied Physics 4. Elsevier B.V., 2004. P. 171–174.

32. В.И. Юхвид Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы.
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика.
– Черноголовка, «Территория», 2001.- 432 с.

33. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.

34. Licheri R., Orru R., Cao G., Crippa A., Scholz R. Self-propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC–Fe powders. Ceramics International, 29. Elsevier Science Ltd and Techna S.r.l., 2003. P. 519–526.

35. Matsuura K., Yu J., Ziemnicka M., Ohno M., Kata D., Lis J. Synthesis of titanium-based carbides and bonding steel // XI International Symposium of self-propagating high-temperature synthesis. Book of abstracts. Greece, 2011. P. 59-60.

36. Дядько Е.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе карбида титана и оксида алюминия для абразивной и магнитно-абразивной обработки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Киев: Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, 1988. 19 с.

37. D.S. Gowtam, M. Ziyauddin, M. Mohape, S.S. Sontakke, V.P. Deshmukh, A.K. Shah In situ TiC-Reinforced Austenitic Steel Composite by Self-Propagating High Temperature Synthesis. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007. Vol. 16, No. 2, pp. 70-78. Allerton Press, Inc., 2007.

38. D.S. Gowtam, M. Mohape, V.P. Deshmukh, A.K. Shah, V. Khatkar Synthesis and Characterization of In-Situ Reinforced Fe-TiC Steel FGMs. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008. Vol. 17, No. 4, pp. 227-232. Allerton Press, Inc., 2008.

39. Яценко В.В. Горение гранулированной железоалюминиевой термитной смеси при получении железа и его коспозита с карбидом титана: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Самара: СамГТУ, 2011. 19 с.

40. Яценко В.В., Кожухов Н.М. Установка для сжигания гранулированной термитной шихты // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-ми частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. Часть 2. С. 262-264.

41. Амосов А.П., Кузнец Е.А, Самборук А.Р., Яценко В.В. Установка для сжигания газопроницаемых гранулированных термитных шихт // Патент России №108730, 2011. Бюл. 27.

42. Зиатдинов М.Х. Развитие теоретических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производства: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. - Томск: НИТГУ, 2016. 38 с.

43. V. A. Gorshkov, P. A. Miloserdov, and I. D. Kovalev. Cast Ceramics by Metallothermic SHS under Elevated Argon Pressure. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2017, Vol. 26, No. 1, pp. 60–64.

44. Горшков В.А., Санин В.Н., Юхвид В.И. Моделирование критических условий в рабочей ячейке атомного реактора с помощью горения высокоэкзотермических термитных СВС – систем. ФГВ, т.50, №4, 2014, с: 42-47. (ISSN: 0430-6228).

45. V.N. Sanin, D.E. Andreev, D.M. Ikornikov, V.I. Yukhvid SHS Metallurgy of Heat-Resistant Nonferrous Alloys under High Gravity // XI International Symposium of self-propagating high-temperature synthesis. Book of abstracts. Greece, 2011.- P. 374-375.

46. Мержанов А.Г., ДАН, 2010, том 434, № 4. – С. 489-492.

47. Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Coupling Reactions in SHS. New Possibilities for Materials Synthesis // XI International Symposium of self-propagating high-temperature synthesis. Book of abstracts. Greece, 2011.- 153 p.

48. Студеникин И.А., Линде А.В., Кондаков А.А. Термически сопряженные процессы СВС в слоевых системах: экспериментальная диагностика // Тезисы докладов ежегодной научной конференции ИСМАН, 2016.

49. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридсодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.

50. Бекетов Н.Н. Избранные произведения по физической химии. – Харьков: Харьковский государственный университет имени А.М. Горького, 1955. – 276 с.

51. Дубровин А.С. Металлотермия специальных сплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.

52. Подергин В.А. Металлотермические системы. – М.: Металлургия, 1992. – 271 с.

53. Соколов И.П., Пономарев Н.Л. Введение в металлотермию: Учеб.пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1990. – 135 с.

54. Токач Ю.Е., Рубанов Ю.К. Извлечение металлов из отходов производства // Perspective innovations in science, education, production and transport, 2014. – 9 с.

55. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 461 с.

56. Малкин Б.В., Воробьев А.А. Термитная сварка. М.: Издательство коммунального хозяйства РСФСР, 1963. - 105 с.

57. Shrivatava R. Thermit (Aluminothermic) welding method for rail joints // IRFCA: The Indian railways fan club. 2004. URL: http://www.irfca.org/docs/thermit-welding.html (дата обращения 15.04.2017).

58. Viall E. Gas torch and thermit welding. McGraw-Hill book company, Inc. New York, 1921. 442 p.

59. Joseph W. Richards. Metallurgical calculations. McGraw-Hill book company, Inc. New York, 1918. 675 p.

60. Coffey B., Schropp D.R. JR, Kwiatkowski K.C. Solid-state thermite composition based heating device. Патент США №US2010/0252022Al.

61. Яценко В.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Термодинамические исследования горения железоалюминиевого термита // Вестник СамГТУ. Сер. физ-мат. науки, №2, 2011, С. 121-126.

62. Conkling John A., Mocella C. Chemistry of Pyrotechnics. Basic Principles and Theory. New York: CRC Press, 2010. – 219 p.

63. Родзевич А.П. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 298 с.

64. Богданди Л., Энгель Г.Ю. Восстановление железных руд. Перевод с немецкого. – М.: Металлургия, 1971. – 520 с.

65. Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Термодинамика восстановления железа из кислородных и сульфидных соединений // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2, 2008. - С. 126-134.

66. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Ходосов И.Е. Получение металлизованных продуктов путем твердофазного восстановления железа с использованием твердых углеродистых восстановителей // VI Международная научно-практическая конференция с элементами научной школы «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», - Томск: ТПУ, 2015. – с. 161-167.

67. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.

68. Крутилин А.Н., Кухарчук М.Н., Сычева О.А. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом // Литье и металлургия № 2(65), 2012. С. 11-16.

69. Нохрина О.И., Ходосов И.Е. Исследование твердофазного восстановления железа углями Кузбасса // Труды XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество». – Новокузнецк, 2014. С. 203-207.

70. Лхамсурэн М. Разработка физико-химических основ технологии металлизации железорудных концентратов Монголии с использованием угля в качестве восстановителя: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Екатеринбург: Уральский государственный горный университет, 2013. 25 с.

71. Аверин В.В., Корнеев В.П., Дюбанов В.Г. Твердофазное восстановление углеродом электропечных шламов // Изв.вузов. Черная металлургия, 2010, № 9. С. 10-13.

72. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Бурминская Л.М. и др. Исследование процессов науглероживания восстановленного железа в брикетах // Изв.вузов. Черная металлургия, 1997, № 5. С. 3-6.

73. Ван Хиен Нгуен, Колчанов В.А, Рыжонков Д.И. и др. Исследование восстановления окислов железа углеродом термогравиметричеким методом // Изв.вузов. Черная металлургия, 1971, № 8. С. 8-13.

74. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углерода // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. с.253-258.

75. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

76. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом / / ФГВ, 1976. № 6. С. 945-948.

77. Некрасов Е.А., Максимов Ю.М., Зиатдинов М.Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах / / ФГВ, 1978. Т. 14. №5. С. 26-33.

78. Вадченко С.Г., Гордополов А.Ю., Мукасьян А. С. Роль молекулярного и кондуктивного механизма теплопередачи в распространении гетерогенной волны горения // Докл. РАН, 1997. Т. 354. №5. С. 610-612.

79. Боровинская И. П. Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем // Горение и взрыв / Материалы IV Всес. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 138-148.

80. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Хусид Б.М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / / ФГВ, 1990. № 1. С. 104-114.

81. Makino A., Araki N., Kuwabara T. Flammability limits, dilution limits and effect of particle size on burning velocity in combustion synthesis of TiC // JSME Int. J. Ser. B, 1994. Vol. 37. No. 3. P. 576-582.

82. Karnatak N., Dubois S., Beaufort M., Vrel D. Kinetics and mechanisms of titanium carbide formation by SHS using time-resolved Xray diffraction and infrared thermography // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synt., 2003. Vol. 12. No. 3. P. 197-209.

83. Князик В. А., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. О механизме горения системы титан-углерод / / Докл. АН СССР, 1988. №4. С. 899-902.

84. Khina B., Formanek B., Solpan I. Limits of applicability of the "diffusion-controlled product growth" kinetic approach to modeling SHS / / Physica B: Condensed Matter, 2005. Vol. 355. No. 1-4. P. 14-31.

85. Khina B. B. Interaction kinetics in SHS: Is the quasi-equilibrium solidstate diffusion model valid? / / Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synt., 2005. Vol. 14. No. 1. P. 21-31.

86. Locci A., Cincotti A., Delogu F., Orru R., Cao G. Advanced modelling of self-propagating high-temperature synthesis: The case of the Ti-C system / / Chemical Engineering Sci., 2004. Vol. 59. No. 22-23. P. 5121-5128.

87. Locci A., Cincotti A., Delogu F., Orru R., Cao G. Combustion synthesis of metal carbides: Part I. Model development / / J. Mater. Res., 2005. Vol. 20. No. 5. P. 1257-1268.

88. Locci A., Cincotti A., Delogu F., Orru R., Cao G. Combustion synthesis of metal carbides: Part II. Numerical simulation and comparison with experimental data // J. Materials Research, 2005. Vol. 20. No. 5. P. 1269-1277.

89. Зенин А. А., Королев Ю. М., Попов В. Т., Тюркин Ю. В. Влияние структуры углеродных материалов на процесс взаимодействия с металлами в неизотермических условиях. Хим. физика проц. гор. и взрыва. Горение

конденсиров. систем // Материалы VIII Всесоюзн. симп. по горению и взрыву. Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1986. С. 18-21.

90. Heian E. M., Karnatak N., Vrel D., Beaufort M. F., Dubois S. Effect of nanostructured reactants of TiC combustion synthesis and microstructure // Int. J. of SHS, 2004. vol. 13, no.1, pp.1-12.

91. Cochepin B., Gauthier V., Beaufort M. F., Vrel D., Bonnet J. P., Dubois S. Nanocrystalline TiC combustion-synthesized from nanostructured reactants and TiC diluent // Int. J. of SHS, 2005. vol. 14, no.1, pp.87-98.

92. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Бином, 1999. 176 с.

93. Вилесов Н.Г., Скрипко В.Я., Ломазов В.Л. и др. Процессы гранулирования в промышленности. – М.: Техника, 1976. – 192 с.

94. Амосов А.П., Макаренко А.Г., Самборук А.Р. и др. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, №2, 2011. С.30-37.

95. Амосов А.П., Закамов Д.В., Макаренко А.Г. и др. Способ получения порошков тугоплавких соединений // Патент России № 2161548, 1998. Бюл. 1.

96. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Влияние размеров инертного разбавителя на скорость и пределы распространения волны горения в порошковой и гранулированной смесях Ті + С // Тезисы докладов / Ш Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике» к 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова. – Черноголовка, ИСМАН, 2016. – С. 175-176.

97. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Исследование СВ синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты насыпной плотности // Тезисы докладов / Ш Международная конференция

«Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике» к 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова. – Черноголовка, ИСМАН, 2016. – С. 177-178.

98. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Влияние грануляции на скорость и режим горения в СВС процессах // Тезисы докладов / Ш Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике» к 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова. – Черноголовка, ИСМАН, 2016. – С. 179-180.

99. Окунев А.Б., Майдан Д.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошковых и композиционных материалов с использованием азидной и фильтрационной технологий. М: Машиностроение-1, 2007. 169 с.

100. Самборук А.А., Кузнец Е.А., Макаренко А.Г., Самборук А.Р. Технология получения карбида титана из гранулированной шихты методом СВС // Вестник Самарского государственного технического университета. Самара, Самарский государственный технический университет, 2008. С. 124-129.

101. Самборук А.А., Амосов А.П., Самборук А.Р., Особенности свойств технологии синтеза карбида титана в режиме спутной фильтрации из гранулированной шихты. – В сб. тезисов докладов XIV симпозиума по горению и взрыву, Черноголовка, 2008.

102. Самборук А.А., Яшин В.С. Получение ультрадисперсного порошка карбида титана в расплаве хлорида натрия // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-ми частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. Часть 2. С. 233-234.

103. Макаренко А.Г., Самборук А.А., Ермошкин А.А., Борисенкова Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбида и нитрида титана из гранулированной шихты / Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-штамповочное, литейное и другие производства). М.: Машиностроение, 2007. С. 42-48.

104. Михайлов Ю.М., Алешин В.В., Леонова В.Н. Низкотемпературное горение энергетических материалов в наполненных полимерных системах // Физика горения и взрыва, 2007, т.43, №3. С.98-102.

105. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 340 с.

106. Чувурин А.В. Занимательная пиротехника: Опасное знакомство. В 2 Ч. Ч. 1. Х.: Основа, 2003. 360 с.

 107. Муравлев А.С., Луц А.Р. Получение композиционного сплава Al-TiC методом CBC // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 1 – С. 39-39.

108. Casper J.K. Minerals: Gifts from the Earth. New York: Chelsea House, 2007. – 194 p.

109. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов. – М.: Гос. Изд-во физ-мат. лит-ры, 1959. – 356 с.

110. Mallinckrodt Baker, MSDS Aluminum Oxide: Material Safety Data Sheet (A28440).

111. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973. 320 с.

112. Панфилов А.М., Семенова Н.С. Расчет термодинамических свойств при высоких температурах. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. 32 с.

113. Wang J., Xing J., Cao L., Su W., Gao Y. Dry sliding wear behavior of Fe3Al alloys prepared by mechanical alloying and plasma activated sintering // Wear 268 (2009). Elsevier, 2009. P.473-480.

114. Yu X.Q., Fan M., Sun Y.S. The erosion-corrosion behavior of some Fe3Al-based alloys at high temperatures // Wear 253 (2002). Elsevier, 2002. P.604-609.

115. Han G., Cho W.D. The corrosion behavior of Fe3Al in gas mixtures of oxygen and chlorine at 700oC // Materials Science and Engineering A 419 (2006). Elsevier, 2006. P.76-85.

116. Itoi T., Mineta S., Kimura H., Yoshimi K., Hirohashi M. Fabrication and wear properties of Fe3Al-based composites // Intermetallics 18 (2010). Elsevier, 2010. P.2169-2177.

117. Li J., Yin Y., Ma H. Preparation and properties of Fe3Al-based friction materials // Tribology International 38 (2005). Elsevier, 2005. P.159–163.

118. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Прокудина В.К. Применение углерода в CBC-процессах // Техника машиностроения. 2003. № 1. С.59-65.

## ПРИЛОЖЕНИЕ.

### Акты о внедрении результатов диссертационной работы

### **УТВЕРЖДАЮ**



о внедрении результатов диссертационной работы Яценко Игоря Владимировича на тему

«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамикометаллических композиционных порошков на основе карбида титана и железа» на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим актом подтверждаем, что на производственных площадях учебно-опытной базы (УОБ) «Петра-Дубрава» Самарского государственного технического университета организован участок по изготовлению керамикометаллических композиционных порошков на основе карбида титана и железа методом СВС.

Технологический процесс производства композиционных порошков предусматривает использование технологического оборудования, установленного в здании №1 УОБ «Петра-Дубрава». Приготовление исходной порошкообразной шихты производилось в шаровой мельнице на валковом смесителе (лаборатория № 9). Синтез порошков проводился в СВСреакторе открытого типа в лаборатории № 11.

Образцы керамико-металлических композиционных порошков поставлялись ООО «Технологические покрытия» для нанесения защитных износостойких покрытий на детали машин методом детонационного напыления.

Кроме того, результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Яценко И.В. внедрены в учебный процесс и используются на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН) при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ бакалавров И магистров по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 - Материаловедение и технологии материалов.

Заведующий кафедрой МПМН, профессор, д.ф-м.н.

Aus Annul A А.П. Амосов

Научный руководитель диссертации, профессор кафедры МПМН, д.т.н.

А.Р. Самборук

#### ООО «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ» »

Российская Федерация, 443100, Самарская обл., г. Самара, ул. Молодогвардейская,244. ИНН 6316150934, КПП 631601001, тел./ факс: (846) 337-04-72

### УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ОЭО«Технологические покрытия», к.т.н Техно Шинан И. "<u>16</u>"августа 2017 г.

2

#### AKT

о внедрении результатов диссертационной работы Яценко Игоря Владимировича на тему «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамико-металлических композиционных порошков на основе карбида титана и железа» на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим актом подтверждаю, что результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Яценко И.В. в виде композиционных порошков составов Fe-Al-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC и Fe-TiC использованы ООО «Технологические покрытия» в процесс производства защитных износостойких покрытий на детали машин методом газотермического напыления.

Применение разработанных материалов позволило заменить более дорогие композиционные порошки иностранного производства при сохранении качества покрытий.

Научный сотрудник, д.т.н.....Ганигин С.Ю. Специалист, к.т.н.....Попов А.Г.