

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"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук
Самборук Анатолий Романович

Официальные оппоненты: Горшков Владимир Алексеевич
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук» (ИСМАН)

Зиатдинов Мансур Хузиахметович
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт прикладной
математики и механики Томского государственного
университета

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «16» февраля 2018 г., в 15.00 ч, на заседании диссертационного совета Д 212.217.01 при Самарском государственном техническом университете по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и на сайте <http://lib.samgtu.ru/>

Отзывы на автореферат просим высылать в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: Россия, 443100, г. Самара ул. Молодогвардейская, 244, Самарский государственный технический университет, Главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.217.01, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Д.А. Майдан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 на основе карбида вольфрама. Однако перспективным 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 энергосберегающим способом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) 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 СВС занимаются исследователи по всему миру. В исследованиях итальянских и японских ученых описано получение композита из элементных порошков Fe, Ti, C. С 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-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC сразу в виде гранул определенного размера с целью облегчения размола продукта показана в исследованиях специалистов СамГТУ путем совместного сжигания гранул составов (Fe₂O₃+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.

Цель работы: экспериментально-теоретическое исследование закономерностей горения и формирования продуктов в гранулированной системе $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ и порошковой системе $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ для получения композиционных порошковых материалов на основе карбида титана и железа методом СВС.

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.

Научная новизна. В работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Исследован процесс синтеза гранул композита состава $\text{Fe-Al-Fe}_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, 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 $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$, а также на формирование продуктов реакции.
4. Показано, что в результате горения порошковой шихты $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ образуется высокопористая легкоразмольная масса порошка композита Fe-TiC . Отсутствует необходимость в дополнительной операции гранулирования шихты перед сжиганием.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что в результате проведенных исследований расширены представления о продуктах и протекании горения гранулированной шихты $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$, а также расчетным и экспериментальным способами показана возможность восстановления железа из его оксида твердым углеродом в режиме сопряжения с СВС-процессом синтеза карбида титана с образованием композита Fe-TiC .

Практическая значимость работы:

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 $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ 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 порошки применены в качестве покрытий методами газотермического напыления. На учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» СамГТУ организован участок по изготовлению керамико-металлических композиционных порошков на основе карбида титана и железа методом СВС. Синтезированные композиционные порошки использованы ООО «Технологические покрытия» в процессе производства защитных износостойких покрытий деталей машин.

6. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и используются на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПИМН) 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.

Методы исследований и достоверность научных результатов.

Термодинамические расчеты выполнены на основании двух различных методик, результаты расчетов по которым идентичны. Для выполнения расчетов использовано современное программное обеспечение. Используются современные методы рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов полученных образцов. Показано соответствие результатов термодинамических расчетов экспериментальным исследованиям.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При совместном сжигании гранул $(\text{Ti}+\text{C})$ и гранул $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ происходит пропитка твердых гранул синтезируемого карбида титана жидкими продуктами термитной реакции с образованием отдельных гранул композита состава Fe-Al- $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC.

2. Оптимальным содержанием гранул $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ в исходной шихте является 50 %, оптимальный размер исходных гранул $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ и $(\text{Ti}+\text{C})$ 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. В результате горения порошковой шихты $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ 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 конусной дробилке.

5. Теоретически и экспериментально показано, что максимальным содержанием $(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ в порошковой смеси $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ для получения чистых продуктов $(\text{Fe}-\text{TiC})$ 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.

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались на конференциях: V Всероссийское научно-техническое совещание «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (г. Самара, 2013 г.), Всероссийская научно-техническая интернет-конференция «Высокие технологии в машиностроении» (г. Самара, 2013 г.), V Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (г. Тамбов, 2013 г.), XIII Международный симпозиум по СВС (Турция, г. Анталия, 2015 г.), Всероссийская научно-техническая интернет-конференция «Высокие технологии в машиностроении» (г. Самара, 2015 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 9 работ, в том числе 1 в издании, входящем в международную базу данных Scopus, 2 в изданиях, входящих в перечень рецензируемых журналов ВАК РФ, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора.

В рамках диссертационного исследования автором лично выполнены следующие работы:

1. Анализ литературных источников и современных исследований по теме диссертации.
2. Термодинамические расчеты с формулировкой основных закономерностей.
3. Разработка рецептур реакционных смесей для получения композиционных порошков на основе железа и карбида титана.
4. Проведение экспериментов.
5. Участие в исследовании структур, составов, свойств полученных материалов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 115 наименований. Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста и содержит 113 рисунков, 21 таблицу и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика работы.

В первой главе приведен обзор научной литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены состав, свойства, области применения композиционных порошков и материалов на основе карбида титана с металлической связкой. Показана целесообразность использования порошков состава Fe-TiC. Описаны известные способы получения композиционных порошков и материалов на основе карбида титана и железа, показаны их недостатки и сделан вывод о перспективности получения подобных материалов энергосберегающим методом СВС, в том числе с термитной стадией. Представлены теоретические основы СВС, металлотермии и восстановления железа из его оксидов неметаллами. Сделан вывод о том, что интерес для изучения представляет поведение системы «оксид железа – углерод» в условиях протекания процесса СВС – с мгновенным разогревом реакционной смеси до высокой температуры и большими скоростями протекания процесса. Описаны закономерности протекания СВС в системе Ti-C. Рассмотрена целесообразность применения гранулированных шихт в процессах СВС. Описаны способы и преимущества гранулирования.

В заключении первой главы приведены общие выводы по результатам анализа литературы и сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе проводится выбор материалов, методик, приборов и оборудования для получения и исследования синтезируемых композиционных порошков. Рассчитаны соотношения масс исходных компонентов реакционных смесей для получения порошков композитов с использованием реакций восстановления железа алюминием и углеродом. Описан процесс гранулирования порошковой шихты, а также выбрана методика проведения синтеза. Рассмотрены различные варианты защиты термопары от попадания на нее продуктов синтеза при измерении температуры горения порошковой шихты, что вызывает значительную погрешность результатов измерения. Наилучшие результаты показал способ защиты термопары силикатным клеем с теплопроводным наполнителем AlN. Описано оборудование и методики, применяемые для размола и просева продуктов синтеза, исследования абразивных свойств порошков, газотермического напыления покрытий.

В третьей главе выполнены термодинамические расчеты, необходимые для оценки влияния гранулирования на протекание процесса горения системы $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+2Al)$ и определения возможности восстановления железа из его оксида углеродом в процессе СВС за счет энергии, выделяемой при синтезе карбида титана (система $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$).

Способ получения композитного порошка из гранулированной шихты с использованием реакции восстановления железа алюминием основан на совместном сжигании гранул двух составов (Fe_2O_3+2Al) и $(Ti+C)$ с протеканием процессов:



Результаты расчета адиабатической температуры горения гранулированных термитных смесей на основе нитрата целлюлозы при помощи программы Thermo известны из более ранних работ. Для проведения термодинамических расчетов адиабатической температуры горения гранулированной шихты Ti+C автором также была использована программа Thermo. По результатам расчетов сделан вывод о том, что выбранное

количество связующего для термитных гранул (6 мас.%) и для гранул Ti+C (12 мас.%) не должно оказывать отрицательного влияния на возможность протекания процесса СВС. Ожидается образование продуктов термитной реакции в жидком состоянии, а продуктов реакции Ti+C – в твердом. Кипение продуктов термитной реакции маловероятно, тем более из учета теплопотерь в условиях эксперимента.

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



В данном случае реакция 4 является акцепторной и протекает за счет тепла, выделяющего в донорном экзотермическом процессе 3 образования карбида титана. Очевидно, что существует некоторое максимальное содержание ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в шихте, при котором наступит предел горения.

По результатам расчетов отмечено, 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 ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в исходной шихте менее 30 %. Уже при 35 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) не достигается температура плавления железа ($T_{\text{ад}}=1652 \text{ K}$), следовательно вероятны изменения и в продуктах реакции. Реализация режима горения при данном значении адиабатической температуре также сомнительна.

Все проведенные расчеты в целях проверки и подтверждения достоверности были повторно выполнены при помощи программы Thermo. Результаты расчета адиабатической температуры горения в соответствии с обоими вариантами расчета приведены на рисунке 1.

Результаты расчета равновесного фазового состава при помощи программы Thermo показали, что при содержании ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в исходной шихте до 30 % образуются только целевые продукты Fe, TiC, CO. Дальнейшее увеличение содержания ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) сопровождается образованием побочных продуктов – Fe_3C , Ti_2O_3 , CO_2 .

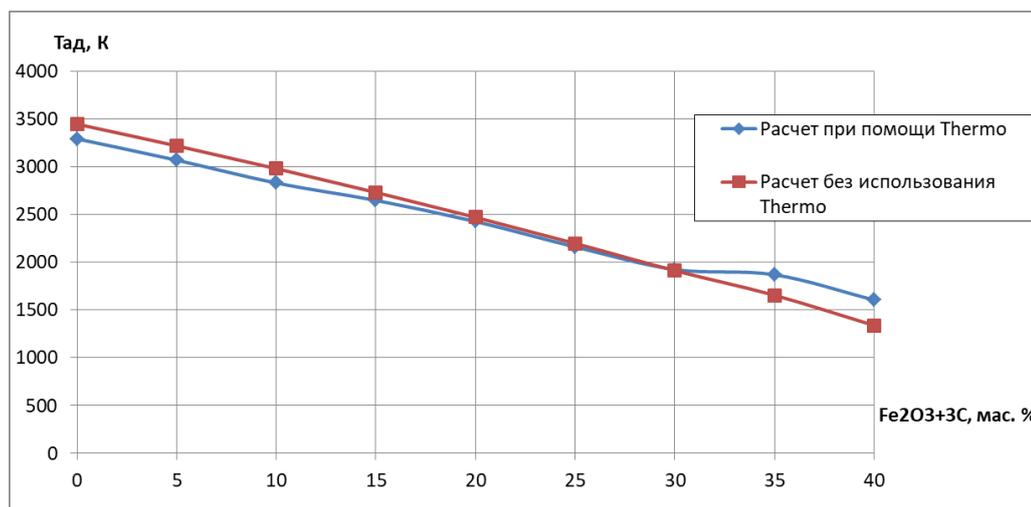


Рис.1. Зависимость адиабатической температуры горения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti-C}$ от содержания $\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$ при различных способах расчета

По результатам выполненных расчетов сделан вывод о том, что 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 ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в исходной шихте до 30 %.

Отмечена высокая сходимость результатов расчетов, выполненных по описанной методике и при помощи программы Thermo, что позволяет говорить о достоверности результатов расчетов и правильности сделанных выводов.

В четвертой главе исследован процесс получения порошка композита на основе железа и карбида титана из гранулированной шихты с использованием реакции восстановления железа алюминием.

Сжигание гранулированной шихты $(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ проводилось в установке, показанной на рисунке 2.

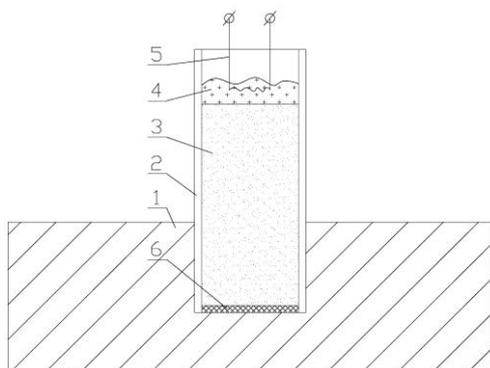


Рис. 2. Установка для сжигания гранулированных и порошковых шихт:

1 – форма из огнеупорного кирпича; 2 – кварцевая трубка; 3 – реакционная шихта; 4 – иницилирующая смесь для поджигания шихты; 5 – спираль для запала; 6 – графитовая прокладка

Проведены эксперименты по сжиганию шихты с содержанием гранул $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ от 0 до 100 % с шагом в 10 %. Горение протекает при любых соотношениях исходных компонентов, отмечен спокойный характер процесса и отсутствие выбросов исходных гранул или продуктов реакции.

Определено, что с увеличением содержания гранул термита в исходной смеси скорость горения возрастает от 1,5 до 1,9 г/с при сжигании в кварцевой

трубке диаметром 20 мм.

Установлено, что 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 3).

При увеличении содержания в исходной шихте термитных гранул более 50 % продукты становятся

невозможно разделить на отдельные гранулы.

Обнаружено, 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.

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.

Рентгенофазовый анализ гранул продукта реакции при содержании в исходной смеси термитных гранул 50 % показал наличие фаз FeAl , Fe_3Al , Al_2O_3 , TiC . Микроструктурный анализ показывает, что гранулы продукта реакции представляют собой



Рис. 3. Продукт реакции при содержании термитных гранул в шихте 50 % - до разделения (слева) и после разделения (справа)

композиционный материал с матрицей состава $\text{FeAl-Fe}_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3$, в которой распределены зерна TiC (рисунок 4).

Результаты экспериментов и анализов показывают, что образование гранул композита происходит за счет диффузии под действием гравитационных и капиллярных сил жидких продуктов термитной реакции в гранулы карбида титана.

Дальнейший элементный анализ продукта реакции показал, что содержание алюминия в соединении FeAl составляет 6,79 мас.% (13,13 ат.%), что по диаграмме состояния Fe-Al соответствует области существования твердого раствора Fe-Al , а не интерметаллида. Таким образом, состав полученного композита запишется как $\text{Fe-Al-Fe}_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$.

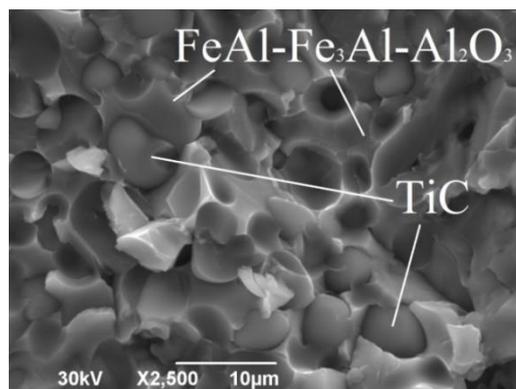


Рис.4. Микроструктура гранул композита

Полученный композит измельчался в конусно-инерционной дробилке и шаровой мельнице до состояния порошка и рассеивался при помощи набора лабораторных сит. Форма частиц порошка после размолы – осколочная. Важно отметить, что структура частиц порошка после размолы сохраняется и не происходит отделения частиц карбида титана от интерметаллида и металла.

В пятой главе исследован процесс получения порошка композита на основе железа и карбида титана с использованием реакции восстановления железа углеродом.

Сжигание порошковой шихты $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti-C}$ проводилось в установке, показанной на рисунке 3.

Проведены эксперименты по сжиганию порошковой шихты состава $(\text{Ti+C})+x(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ с постепенным увеличением содержания второго компонента до наступления предела горения. В качестве исходного материала были использованы порошки титана (марок ТПП-7, ПТС, ПТС), углерода (технический углерод марки П-701 (сажа), графит марки С-3), оксида железа (III).

Отмечен спокойный характер протекания процесса без выбросов исходной шихты или продуктов реакции. Скорость горения закономерно снижается с увеличением содержания $(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ в реакционной шихте. Предел горения в зависимости от типа исходных компонентов наступает при содержании $(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ в диапазоне 35-45 % (рисунок 5).

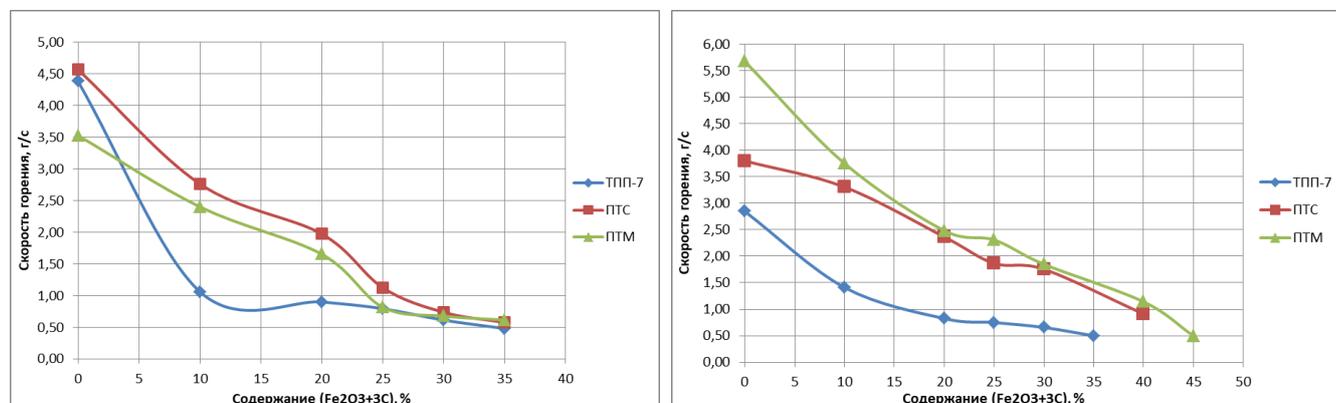


Рис. 5. Зависимости скорости горения от содержания в реакционной шихте $(\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C})$ при использовании в качестве источника углерода сажи (слева) и графита (справа)

Результаты измерения температур горения различных составов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры горения шихты различных составов

	Температура горения, К		
	Сажа	Графит	
	25% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	25% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	30% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)
ТПП-7	1990	1950	-
ПТС	1760	1940	1650
ПТМ	1510	1530	-
Расчет (Thermo)	2158,98		1922,53

По результатам анализа температур горения отмечена 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.

Продуктом реакции является спек из отдельных гранул порошка, который легко поддается размолу (рисунок 6).



Рис. 6. Продукты реакции: 1) общий вид продукта; 2) сечение продукта при 25 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в исходной шихте; 3) сечение продукта при 40 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в исходной шихте

Спек продукта состоит из серых и черных гранул. По результатам рентгенофазового анализа определено, что серый порошок представляет собой композит состава Fe-TiC, в составе черного порошка кроме композита Fe-TiC обнаружены непрореагировавшие оксиды железа и углерод.

При использовании сажи в качестве восстановителя железа вне зависимости от марки титана максимальным при содержании ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в шихте не более 25 % основная масса продукта состоит из серых гранул. При дальнейшем увеличении содержания ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) продукты становятся заметно более темными с присутствием красных включений Fe_2O_3 . При этом худшее качество продуктов отмечено при использовании титана марки ПТС.

При использовании графита максимальное содержание ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в шихте, при котором основная масса продукта состоит из серых гранул, составляет также 25 %, а при увеличении содержания ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) продукт приобретает темный цвет, встречаются включения красного цвета (Fe_2O_3). Худшее качество продуктов отмечается при использовании титана марки ПТМ. Даже при 20 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в случае использования титана марки ПТМ в продукте заметны красные включения.

Внешний вид частиц порошка композита Fe-TiC и их поверхности представлены на рисунке 7. В качестве исходных компонентов в данном случае использованы порошок титана марки ТПП-7, сажа П-701, оксид железа (III).

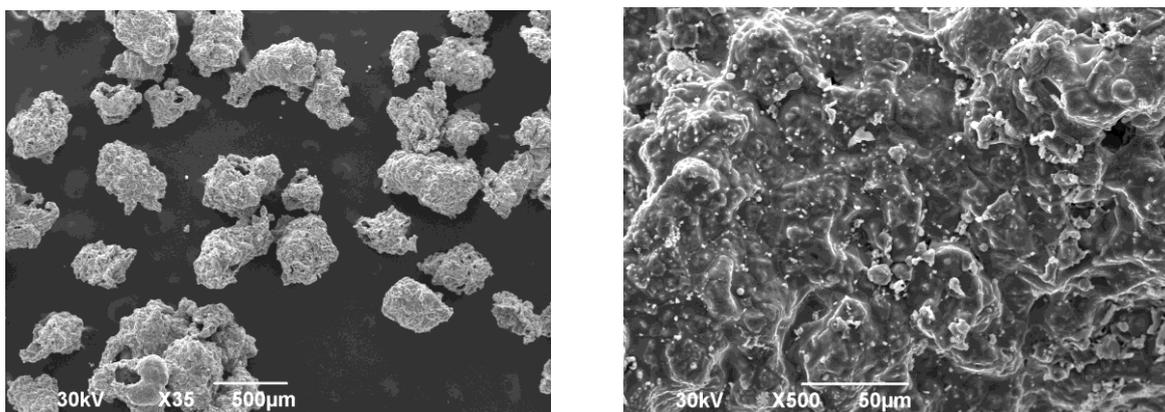


Рис. 7. Порошок композита Fe-TiC – частицы порошка (слева), поверхность частицы (справа)

Отмечено, что частицы порошка синтезируемого композита по размеру близки к исходному порошку титана.

Показано, что процесс и продукты горения систем $(Ti+C)+x(Окалина+3C)$ и $(Ti+C)+x(Fe_2O_3+3C)$ аналогичны. Железная окалина может быть применена в качестве источника для получения композита Fe-TiC.

В шестой главе приведено исследование возможности практического применения синтезируемых порошков, а также представлено сравнение синтезируемых порошков между собой и с композитом Fe-TiC, получаемым известным СВС-методом из элементных порошков Fe, Ti, C.

Сделан вывод, что использование предложенных в диссертационном исследовании способов получения композиционных порошков более предпочтительно по сравнению с известным способом синтеза таких материалов из элементной шихты $(Ti+C)+xFe$. в виду того, что синтезируемые автором материалы отличаются большей чистотой (отсутствуют оксиды титана и железа), большей пористостью (легкостью размола), более дешевыми компонентами исходной шихты.

Одним из перспективных применений порошковых композиционных материалов на основе карбида титана и железа является магнитно-абразивная обработка изделий, в связи с чем были проведены исследования для оценки абразивной и магнитной способности синтезируемых порошков.

Исследована абразивная способность композиционных порошков и порошка-эталона (электрокорунд белый марки 25А) на установке 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. Абразивная способность порошков определялась по убыли массы образцов. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты испытаний на абразивную способность

Состав порошка	Время испытаний, мин	Масса груза, г	Абразивная способность, г
Fe-Al-Fe ₃ Al-Al ₂ O ₃ -TiC	10	250	0,050
Fe-TiC	10	250	0,045
Электрокорунд белый 25А	10	250	0,055

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

Приведено исследование магнитной способности порошков путем сравнения масс порошков синтезируемых композитов, притягиваемых постоянным магнитом. В качестве материала-эталоны использовался порошок карбонильного железа. По результатам исследования лучшую магнитную способность показал порошок Fe-Al-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC (таблица 3).

Таблица 3. Результаты испытаний магнитной способности

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

Еще одним перспективным способом применения синтезируемых порошков является их напыление в качестве износостойких покрытий. Исследовано напыление порошков газотермическим плазменным методом при помощи установки плазменной универсальной УПУ-8М.

Для нанесения покрытий использованы фракции порошков 40-100 мкм, а в качестве подложки использовались пластины из нержавеющей стали. Напыление каждого порошка производилось в трех режимах в зависимости от рабочего тока электрической дуги – 200 А, 300 А, 400 А.

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.

По результатам анализов определено, что структура покрытий представляет собой матрицу Fe-Al-Fe₃Al или Fe (в зависимости от применяемого порошка) с распределенными в ней упрочняющими зёрнами TiC округлой формы (рисунки 8, 9).

При увеличении силы рабочего тока электрической дуги пористость покрытий уменьшается. Диаметр зёрен карбида титана в полученных покрытиях составляет в среднем 1-15 мкм. За счет меньшего количества металлической связки покрытия состава Fe-TiC отличаются большей пористостью.

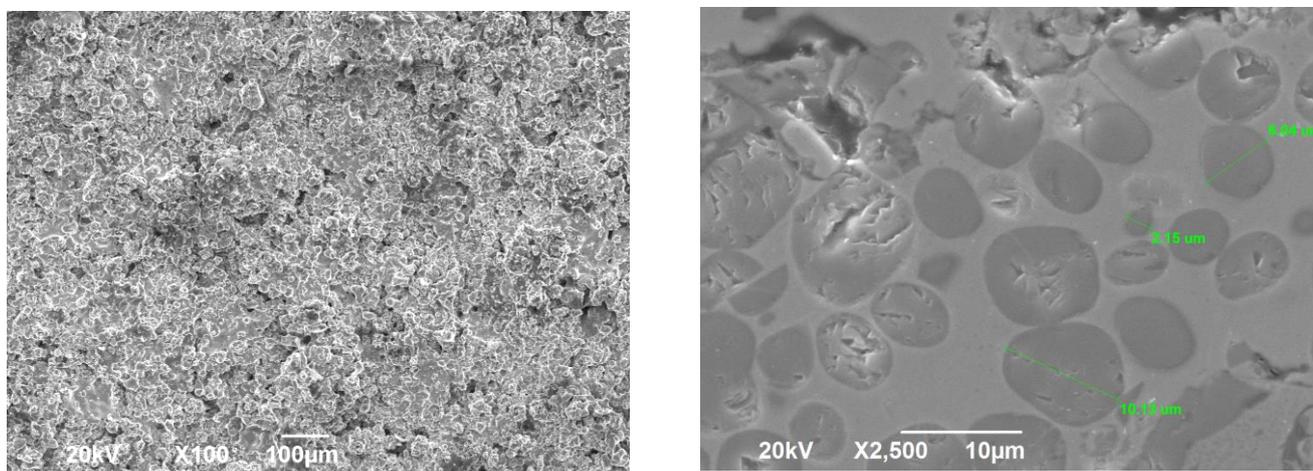


Рис. 8. Микроструктура поверхности (слева) и шлифа (справа) покрытия состава Fe-Al-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC

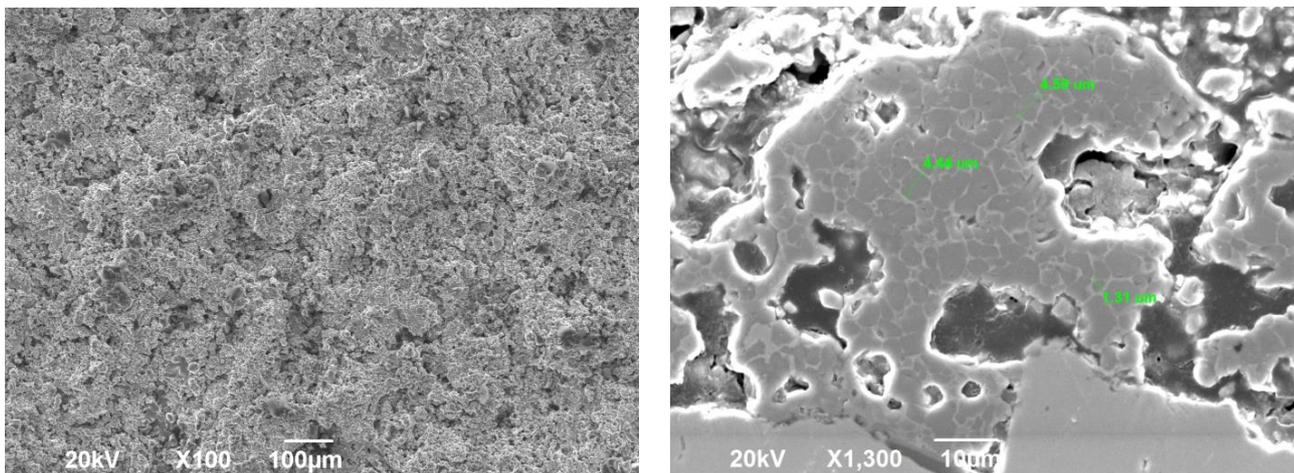


Рис. 9. Микроструктура поверхности (слева) и шлифа (справа) покрытия состава Fe-TiC

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальное исследование показало, что горение смеси СВС-гранул (Ti+C) и термитных гранул ($\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$) 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_3Al - Al_2O_3 -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_3Al - Al_2O_3 -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 ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) 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($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) 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($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) возрастает при использовании в качестве восстановителя графита С-3 вместо сажи П-701. Предел горения в зависимости от типа исходных веществ наступает при содержании ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) от 35 до 45 %. Оптимальное содержание ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) в исходной шихте для получения чистого продукта (Fe-TiC) составляет 25 %.

5. Продукт горения реакционной шихты (Ti+C)+x($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$) 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 от 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 участок по изготовлению керамики-металлических композиционных порошков на основе карбида титана и железа методом СВС. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ

1. Яценко И.В. Методы получения карбидостали / И.В. Яценко, В.В. Яценко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // *Металлургия машиностроения* №5/2013. – С. 28-33.

2. Яценко И.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гранул композита FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC / И.В. Яценко, А.Р. Самборук, Е.А. Кузнец // *Вестник Самарского Государственного Технического Университета* № 1 (53) – 2017. - Самара: СамГТУ, 2017. – С. 165-173.

Публикации в изданиях, входящих в базу Scopus

3. Yatsenko I.V. Fe Reduction by Carbon during Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Fe-TiC Composite // I.V. Yatsenko, V.V. Yatsenko, A.P. Amosov, A.R. Samboruk // *Key Engineering Materials* ISSN: 1662-9795, Vol. 685, pp 768-771 doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.685.768 © 2016 Trans Tech Publications, Switzerland.

Публикации в других изданиях

4. Яценко И.В. Влияние соотношения исходных шихт на свойства синтезируемого композита на основе железа и карбида титана / И.В. Яценко, А.Р. Самборук, Д.А. Мамонтов // *Высокие технологии в машиностроении: материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции*. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2015. – С. 179-181.

5. Яценко И.В. Получение композита TiC+Al₂O₃+AlFe из гранулированной шихты методом СВС // И.В. Яценко, А.Р. Самборук, Е.А. Кузнец // *Современные материалы, техника и технологии* № 3(6) 2016. - Курск: ЗАО «Университетская книга», 2016. – С. 149-153.

6. Яценко И.В. Разработка методов получения карбидостали, в том числе с использованием литейных процессов / И.В. Яценко, В.В. Яценко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 5-го Всероссийского научно-технического совещания [Электронное издание]. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2013. – С. 147-157.

7. Яценко И.В. СВС карбидостали с повышенными антифрикционными свойствами / И.В. Яценко, В.В. Яценко, А.П. Амосов, Д.Г. Громаковский, А.Р. Самборук, С.В. Шигин // Высокие технологии в машиностроении: материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2013. – С. 129-131.

8. Яценко И.В. СВС-материалы для магнитно-абразивной обработки / И.В. Яценко, В.В. Яценко, А.Р. Самборук // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»: материалы V Международной научно-инновационной молодежной конференции: 31 октября – 1 ноября 2013. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснакова А.В., 2013. – С. 110-112.

9. Amosov A.P. Fabrication of composite powders based on titanium carbide and iron by SHS with reducing stage / A.P. Amosov, A.R. Samboruk, I.V. Yatsenko, V.V. Yatsenko // XIII International Symposium on Self-propagating High Temperature Synthesis. Abstract Book. Antalya, 2015. P. 95

По результатам диссертационной работы получен патент РФ:

1. Пат. 2623544 Российская Федерация, МПК С22С 33/02 (2006.1), С22С 29/14 (2006.1), В22F 3/23 (2006.1). Шихта для получения порошка композитного материала на основе железа / Амосов А.П., Кузнец Е.А., Самборук А.Р., Яценко В.В., Яценко И.В.; заявитель и патентообладатель СамГТУ. - № 2015113673; заявл. 13.04.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 18. – 4 с.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
Д 212.217.01 ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет» (протокол № 5 от 07.12.2017 г.)

Заказ № ____ Формат 60x841 /16. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе. ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический университет». Отдел типографии
и оперативной полиграфии. 443100, г. Самара,
ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус.