

Л. С. Богинский, профессор; Е. М. Дятлова, доцент; Е. С. Какошко, мл. науч. сотрудник;
В. В. Саранцев, аспирант; С. П. Круковская, аспирант; К. Б. Подболотов, студент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

In article questions on formation of products from powder materials (PM) are considered. Process of sintering in self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is investigated. The structure of PM for SHS sintering is optimized. Structures $TiC_{0,5}$ before and after SHS sintering are resulted. Recommendations on introduction of technology coating of fire-resistant materials on thermal units using SHS synthesis are given.

Современное развитие науки и техники неразрывно связано с созданием новых материалов и изделий на их основе, которые обладали бы целым рядом ценных свойств. Эти материалы должны работать в экстремальных условиях эксплуатации, таких, как, например, высокая температура, высокие механические нагрузки, химически агрессивная среда. В наибольшей мере таким требованиям отвечают тугоплавкие соединения: карбиды, нитриды, бориды, силициды, окислы, а также твердые сплавы и композиционные материалы на их основе.

Получение деталей из порошковых материалов (ПМ) возможно на основе процессов формования. Среди прогрессивных направлений получения изделий из ПМ особое место занимает сухое изостатическое прессование (СИП) [1], позволяющее вести безотходное производство, получать изделия с определенными свойствами, сберегать энергию и материалы. При создании новых эффективных способов формования ПМ важно определить рациональную схему прессования, обеспечивающую при ее технологической и конструктивной реализации максимальное число положительных признаков при минимальном числе недостатков новой технологии.

Радиально-изостатическое прессование имеет основные положительные признаки, необходимые для изготовления качественного изделия, предоставляет возможность механизации и автоматизации процессов и применения их в различных видах производства.

Для осуществления процесса прессования был спроектирован и изготовлен ряд производственных установок, имеющих принципиально сходную конструкцию, которые позволяют получать изделия из уплотняемых материалов различной формы и длины (трубы, втулки, стаканы, стержни, изделия с винтовой наружной и внутренней поверхностями, трубы квадратного, прямоугольного сечения, прутки, полосы и т. п. (рис. 1).

СИП открывает широкие перспективы создания изделий из ПМ. Экономическая эффективность изделий из ПМ обеспечивается не только за счет эксплуатационных качеств, но и

за счет применения менее дорогостоящего сырья и энергосбережения на всех стадиях технологического процесса.

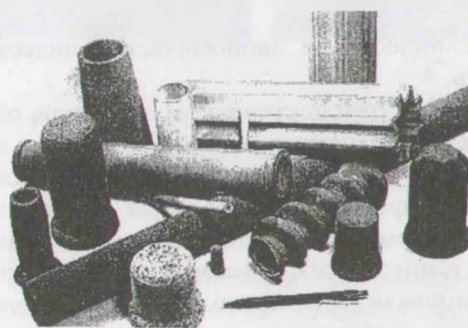


Рис. 1. Изделия, полученные методом СИП из ПМ

Для определения себестоимости большое значение имеет классификация затрат, которые неразрывно связаны со структурой себестоимости. Так, наибольшую долю в себестоимости при производстве изделий методами порошковой металлургии занимают расходы на основные материалы и электроэнергию (80–90%). Традиционные способы спекания ПМ требуют мощного печного оборудования с защитными средами. Затраты на спекание составляют 40–50% от себестоимости продукции. Эти обстоятельства стали предпосылкой для развития новых способов термической обработки ПМ.

Синтез ПМ возможно осуществить используя самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), заключающийся в самопроизвольном распространении зоны химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием ценных конденсированных продуктов [2].

В качестве СВС-реагентов, способных к экзотермическому взаимодействию, обычно выступают металлы (Ti, Ta, Zr, Hf, Nb и др.) как горючее и неметаллы (B, C, Si и др.) как окислители. Главное требование к структуре исходной системы – обеспечение условий для эффективного взаимодействия реагентов. Шихта в

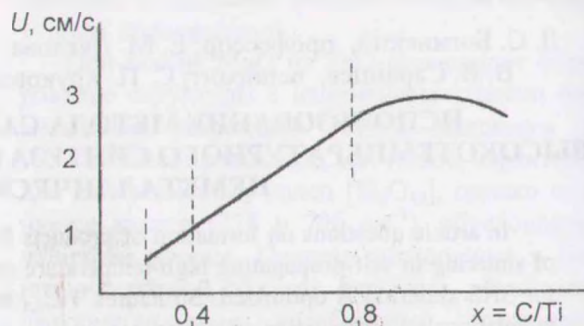
СВС-процессах может находиться в вакууме, на открытом воздухе, в инертном или реагирующем газе под давлением. В создании СВС-системы могут участвовать все химически активные при высоких температурах вещества в качестве реагентов (химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры) и инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей. В качестве реагентов используется также минеральное сырье и промышленные отходы.

Подбор компонентов СВС-системы проводится по следующим пунктам:

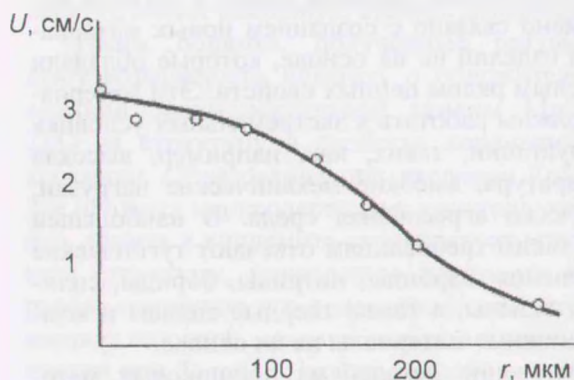
- экзотермичность взаимодействия реагентов;
- образование полезных твердых продуктов;
- техническая и экономическая целесообразность.

Одним из перспективных материалов, обладающих рядом ценных свойств, является карбид титана – материал с уникальными свойствами. Это прежде всего высокая температура плавления, высокая твердость при высоких и низких температурах, низкое электросопротивление, высокая теплопроводность, стойкость к действию агрессивных сред и к абразивному износу, способность не разрушаться под воздействием механических и тепловых нагрузок.

Механизм горения очень сильно зависит от того, плавится или нет хотя бы один из компонентов смеси. На рис. 2 показаны зависимости скорости распространения СВС в смесях титана и углерода от различных экспериментальных параметров. Прежде всего видно, что в смеси титана и углерода СВС реализуется в весьма широком диапазоне концентраций (рис. 2, а). Быстрее всего распространяется волна синтеза по стехиометрической смеси (моль углерода на моль титана), при этом горение стационарное, т. е. скорость продвижения фронта СВС по образцу одинакова в любой момент времени. В диапазоне молярных отношений C/Ti от 0,4 до 0,8 – горение автоколебательное или пульсирующее. В этом режиме волна горения продвигается по реакционной смеси как бы толчками – за периодом быстрого горения следует остановка фронта, затем цикл повторяется. При молярном соотношении C/Ti , равном 0,32, наступает предел горения. Скорость горения не зависит от давления инертного газа (Ar), в котором проводят процесс. Это является основным признаком безгазового режима горения, когда исходные вещества и конечные продукты в процессе горения не переходят в газовую фазу. Это не означает полного отсутствия газофазных процессов в среде, по которой распространяется волна горения. Зависимость на рис. 2, б показывает, как уменьшается скорость горения с увеличением размера частиц титана [2].



а



б

Рис. 2. Зависимость скорости горения в системе $Ti + \text{сажа}$ от соотношения: а – реагентов (x); и б – размера частиц титана (r)

Для получения фильтрующих элементов на основе карбида титана была разработана технология прессования методом СИП с последующим СВ-спеканием. Для приготовления смесей исходными компонентами являются порошок титана марки ПТС-1 и сажа (С): $Ti - 98,98\%$; $C - 0,03\%$; $N_2 - 0,08\%$; $H_2 - 0,32$; $Si - 0,07$; $Ca - 0,08$; $Ni - 0,14$; $Fe - 0,10$. Насыпная плотность для сажи – углерод технической марки ПМ-16Э – $1,0 \text{ г/см}^3$.

Компоненты смешаны в соотношении $TiC_{0,5}$ ($479 \text{ г} - Ti$; $60 \text{ г} - C$) по типовой технологии в шаровой мельнице. Соотношения Ti и $C_{0,5}$ определяли по атомным весам. Соединение $TiC_{0,5}$ выбрано из соображения уменьшения скорости СВС-горения с целью обеспечения отсутствия трещин, короблений и получения изотропных свойств по объему.

Оптимальное давление при СИП, с точки зрения формуемости, энергосбережения и свойств пористых порошковых материалов (ППМ), для смесей $Ti + C_{0,5}$ составило $P = 20-40 \text{ МПа}$.

В основе технологии СВС-спекания ППМ лежит процесс безгазового горения смесей порошков ($Ti + C$). СВС обладает следующими преимуществами: малое время синтеза (несколько секунд), отсутствие внешних энергоза-

трат, простота оборудования, синтез многокомпонентных систем [2].

Процесс СВС осуществляется в реакторах, представляющих собой сосуды открытого или закрытого типа цилиндрической формы (рис. 3) из стали Х18Н9Т или керамики. Иницируют реакцию синтеза раскаленной электроспиралью.

После проведения СВС-реакции (20 с) и остывания (15 с) форму разбирают и извлекают готовое проницаемое изделие ($TiC_{0,5}$). В процессе синтеза идет реакция с образованием карбида титана:



В результате синтеза ($Ti + C_{0,5}$) ППМ имеют следующий химический состав: TiC – 84%; TiN – 6%; Ti_2N – 0,5%; Ti_2O – 2,7%; Ti_2O_3 – 0,4%; TiO_2 – 0,1%. ППМ на основе TiC имеют высокую химическую стойкость.

Разработанная технология изготовления ППМ (TiC) позволяет уменьшить энергозатраты на стадии формования ($K_{зф} = 2$) и спекания (СВС) до 30% (внутренняя энергетика синтеза, отсутствие внешней защитной атмосферы).

На рис. 3 показаны порошковые проницаемые трубки, полученные СИП и СВС-спеканием.

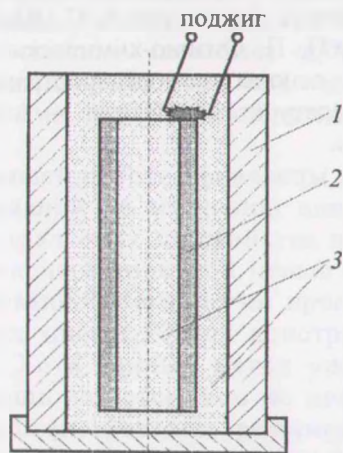


Рис. 3. Схема реактора для СВС-спекания композиций: 1 – обойма, Х18Н9Т; 2 – прессовка $Ti + C$; 3 – засыпка Al_2O_3

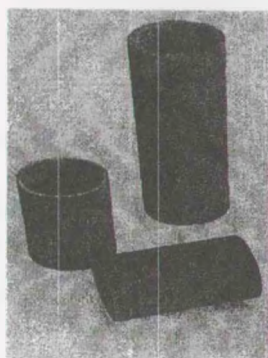


Рис. 4. Общий вид фильтров на основе карбида титана

На рис. 5 показана структура ППМ на основе карбида титана. Видна объемная пористость за счет упаковки частиц и микропористость частиц. Последнее обстоятельство значительно увеличивает удельную поверхность ППМ и, как результат – его сорбционные свойства, что очень важно для фильтров, используемых для очистки жидкостей и газов.

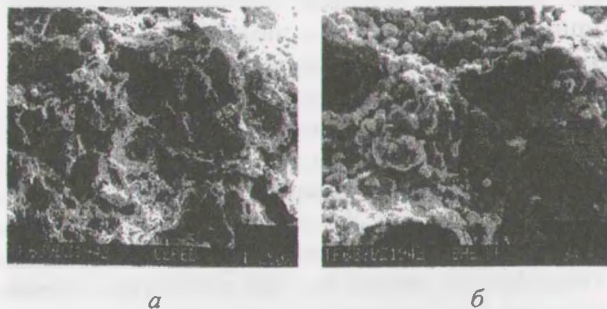


Рис. 5. Структура ППМ на основе карбида титана:
а – пористость частиц исходного порошка;
б – микропористость частиц (пенкарбид титана)

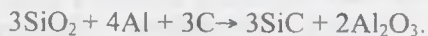
Основным направлением использования ППМ на основе TiC является доочистка жидкостей и газов в режиме тупиковой фильтрации. С учетом экологической обстановки в Республике Беларусь особый интерес представляет применение ППМ для доочистки питьевой воды от загрязнений.

Также было сконцентрировано внимание на получении изделий на основе карбида кремния, так как зерна карбида кремния обладают высокой твердостью 3000 кг/мм^2 . Однако протекание реакции по простой схеме $Si + C \rightarrow SiC$ в обычных условиях не осуществляется путем самоподдерживающейся реакции из-за относительно низкой адиабатической температуры горения (1850 К). Опыт показывает, что стабильный режим синтеза сжиганием достигается при температурах около 2000 К и выше.

Во всех случаях наиболее простым методом обеспечения стабильности синтеза сжиганием является повышение температуры горения путем использования внешнего источника энергии для предварительного нагрева реакционной системы.

Дополнительный ввод тепла при использовании исходной экзотермической смеси, состоящей из оксида кремния, алюминия и сажи в виде обмазки стенок и кладочных швов в высокотемпературной печи осуществлялся непосредственно от энергии горящего топочного материала. При постепенном нагревании внутренней области печи температура стенок поднималась до температуры воспламенения об-

тетки, затем начиналась самораспространяющаяся реакция по схеме



Данный состав может применяться в качестве кладочных растворов и обмазок при изготовлении или проведении ремонта тепловых агрегатов металлургического и коксохимического производства. Уникальным свойством этих обмазок является прочное сваривание кирпичных кладок в монолитную конструкцию за счет химических реакций в материале, протекающих с большим тепловыделением. Образующиеся швы по химическому составу, физико-механическим и теплотехническим свойствам близки к характеристикам обмазки, используемой для футеровки кирпичей. Конечные продукты горения, т. е. полученный огнеупорный материал, представляют собой смесь оксида алюминия с твердыми зёрнами карбида кремния, образовавшиеся во время горения при взаимодействии соответствующих компонентов.

Данный состав также применяется при получении огнеупорных керамических тиглей для индукционных литевых установок при отливке зубных протезов из кобальтохромовых и нержавеющей сталей.

Преимущество ПМ для получения фильтрующих элементов и огнеупорных материалов, полученных методом СВС, перед такими же

материалами, изготовленными традиционными методами, заключается в более низкой себестоимости за счет экономии электроэнергии, времени изготовления, упрощения технологии.

Метод СВС не требует высокотемпературного обжига изделий в печах, что позволяет снизить затраты на производство, сократить расходы энергоресурсов на производство и, следовательно, снизить себестоимость продукции. Отсутствие необходимости в высокотемпературных печах также приводит к снижению потребления импортных огнеупорных материалов и изделий.

Применение СВС позволяет решить проблему, связанную с обеспечением Республики Беларусь качественными огнеупорными, теплоизоляционными и фильтрующими керамическими материалами. При этом экономические затраты на проведение синтеза материалов минимальны.

Литература

1. Реут О. П., Богинский Л. С., Петюшик Е. Е. Сухое изостатическое прессование уплотняемых материалов. – Мн.: Дэбор, 1998. – 258 с.
2. 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.