

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Старостенков М.Д. Ориентационная зависимость энергии границ зерен наклона в алюминии // Известия вузов. Физика. – 2002. – Т. 44. – № 8. – Приложение. – С. 88–94.
2. Плишкин Ю.М. Методы машинного моделирования в теории дефектов кристаллов // Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. – Л.: Наука, 1980. – С. 77–99.
3. Van der Merwe J.H. On the stresses and energies associated with intercrystalline boundaries // Proc. Phys. Soc. – 1950. – V. A63. – P. 616–637.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
5. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 154 с.
6. Вул Б.М., Заварицкая Э.И. Двухмерные электронные явления в бикристаллах германия при гелиевых температурах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1979. – Т. 76. – Вып. 3. – С. 1089–1099.

Поступила 14.11.2006 г.

После переработки  
окончательный вариант  
поступил 20.02.2008 г.

УДК 669.046.53

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ

А.Т. Евтушенко

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: sle@agtu.secna.ru

*Исследован процесс создания сплава высокой твердости с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при горении термитной смеси из порошков окалины и алюминия и порошка карбида титана. Оценено влияние массовой доли порошка карбида титана и добавок порошков диборида титана, молибдена и легированного чугуна а также дисперсности шихты и режима термической обработки на процесс горения, химический состав, структуру и твердость получаемого сплава.*

#### Ключевые слова:

*Сплавы высокой твердости, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, термическая обработка, термитная смесь, порошки, карбид титана.*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) материалов с высокими механическими и физическими свойствами исследован вплоть до получения и испытаний металлообрабатывающих инструментов в ИСМАН (пос. Черноголовка) под руководством академика А.Г. Мержанова [1]. Полученные результаты позволили выявить факторы, управляющие СВС-процессом, и предложить приемы для создания оптимальных условий синтеза продуктов с заданным химическим и физическим составом. В указанной монографии А.Г. Мержанов отметил также перспективные направления применения СВС-технологий, в том числе по утилизации отходов производства и для получения СВС-материалов на основе железа и его соединений. Именно поэтому за основу СВС-материалов нами были взяты отходы кузнечного и литейного производств – железная окалина, алюминий и легированный чугун.

Известно [2], что поставить окислы неблагородных металлов в условия восстановимости, пользуясь только физическими условиями, практически невозможно, поэтому используют химический реагент, средство которого к кислороду боль-

ше, чем у восстанавливаемого металла. Таким восстановителем по отношению к железу является алюминий. Основным легирующим элементом выбран карбид титана из-за его относительной доступности и таких свойств, как твердость и износостойкость в сочетании с хорошими механическими свойствами стали, которые дают возможность проводить термическую обработку. Для получения искомого физических и технологических характеристик использовали порошки хрома, молибдена, кремния и легированного чугуна марки ПС 14-60.

Опыты проводили с порошками двух фракций – до 63 и 160 мкм, с дополнительной термообработкой – отпуском до 600 °С в течение 1 и 8 ч и закалкой при 950 °С. Термитную смесь составили порошки оксида железа (окалины) в количестве 80 мас. % и алюминия – 20 мас. %. Микроструктура полученной стали с карбидом титана в количестве 15 мас. % термитной смеси представлена на рис. 1.

Структура сплава после СВС представляет собой эвтектику с наличием дендритной составляющей, а также зернистых включений, кристаллизованных в округлые образования. В некоторых областях от этих образований по радиальным на-

правляющим вырастают дендриты. Это свидетельствует о том, что частицы исходного порошка являются центрами кристаллизации расплава. Дендриты, выросшие в иных областях расплава, имеют различные углы представленной ориентации. На рис. 1 видны дендриты, выросшие из центра кристаллизации.

По дендритному параметру  $\alpha$  можно определить интегральную скорость охлаждения расплава в процессе его кристаллизации. Величины  $\alpha=0,03...0,12$  мм соответствуют скорости охлаждения  $V_{\text{охл}}=10^5$  °C/с, необходимой для мартенситного превращения [3].

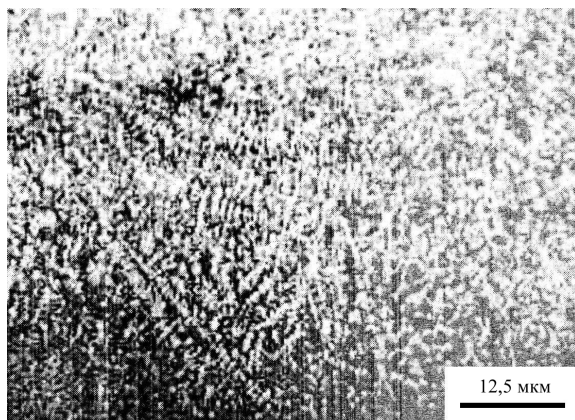


Рис. 1. Дендритная микроструктура инструментальной стали

В результате самозакалки сплава из жидкого состояния с такой высокой скоростью охлаждения формируется структура мартенситного типа, рис. 2 [3].

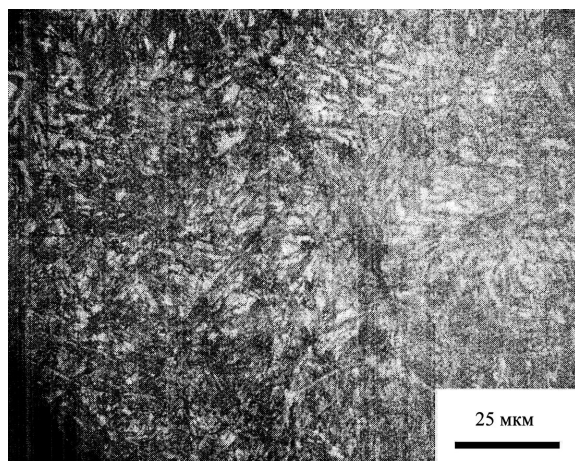


Рис. 2. Мартенситная микроструктура инструментальной стали, твердость HRC 63

Важной характеристикой СВС-процесса являются термограммы. Эффективные комплексные методы контроля и регистрации теплофизических температурно-скоростных характеристик продолжают оставаться актуальными при физических исследованиях динамики развития и механизмов образования продуктов СВС. Ускорение темпов развития номенклатуры изделий, выполненных на основе композиционных и интерметаллических соединений, диктует рост оснащенности техноло-

гическими средствами контроля исследовательских лабораторий и промышленных производств. Применение высокоинформативных средств диагностики дает исследователям возможность перевода неуправляемых или слабоуправляемых термохимических реакций в разряд управляемых.

Для исследования взаимосвязей различных воздействий на теплофизические процессы синтеза возможно применение регистраторов динамических оптических полей – пирометров, выполненных на дискретных и многоэлементных фотоприемниках, работающих в режиме прямого детектирования или в режиме накопления заряда. Главной особенностью таких устройств является бесконтактность и малая инерционность измерений, в отличие от контактных температурных датчиков, что способствует проведению тепловизионного контроля быстропротекающих высокоэнергетических процессов, с повышенной точностью.

Для регистрации температуры фронта горения в СВС-процессе в АлтГТУ разработан быстродействующий измеритель скорости и температуры. Он позволяет проводить измерения времяпролетным методом интегральных и локальных скоростей, оценивать интегральное температурное распределение в двух точках, измерять температуру фронта горения с коррекцией на коэффициент перекрытия, определять среднюю скорость распространения волны горения СВ-синтеза смеси дисперсных материалов, а также измерять температурную динамику реакции высокоэнергетических смесей [4].

Для проведения эксперимента исходная шихта (смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Al и TiC) помещалась в стальную оснастку, имеющую прямоугольное отверстие для установки в нем держателей кварцевого стекла, через которое регистрируется яркостная температура поверхности шихты, либо исходную шихту помещают в кварцевый стакан. Процесс СВС инструментальной стали наблюдался в виде факела с разбрызгивающимися каплями расплава, одновременно с этим производилась запись и оцифровка данных о тепловой структуре процесса синтеза.

На рис. 3 представлены термограммы СВС-процесса, полученные двухканальным яркостным микропирометром, работающим в соответствии с тарировочным уравнением

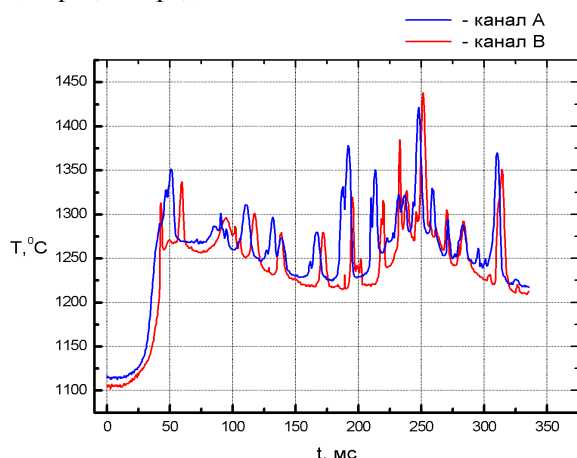
$$T, \text{ }^\circ\text{C} = 189,34476 \ln(N + 118,37311),$$

где  $N$  – номер градации аналого-цифрового преобразователя ( $0 < N < 4096$ ).

Из полученных термограмм видно, что температура в процессе взаимодействия имеет явно нестационарный характер, периоды роста сменяются периодами стабилизации и даже снижения, так как реакционная ячейка в процессе синтеза проходит ряд превращений. Экзотермические участки сменяют участки с эндотермическим соединением элементов.

Взаимодействие в системе ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Al, TiC) осуществляется по следующему механизму: под дей-

ствием теплового импульса происходит плавление алюминия и его дальнейшее растекание по каналам капиллярной среды дисперсных компонентов, одновременно с растеканием начинается растворение  $Fe_2O_3$  и насыщение им раствора до достижения температуры начала процесса СВС. Максимальная температура слабо зависит от начальной температуры смеси и состава. За счет экзотермичности процесса растворения происходит повышение температуры раствора, что, в свою очередь, приводит к увеличению растворимости карбида титана в расплав термита вплоть до достижения перитектической температуры. Этот процесс сопровождается началом зарождения в растворе частиц фазы  $FeTiC$ . После достижения перитектической температуры в растворе наблюдается эндотермический распад выпавших ранее в расплаве зародышей фазы  $Al_2O_3$ . Данный процесс объясняет падение температуры на термограммах. В дальнейшем процесс образования зародышей указанной фазы является главным и определяет ход температурного профиля волны горения вплоть до достижения критической концентрации зародышей.



**Рис. 3.** Термограммы реакции СВС инструментальной стали в двух точках (расстояние между каналами на поверхности шихты – 0,015 м)

Полученную сталь подвергли термической обработке и получили следующие результаты (табл. 1):

**Таблица 1.** Твердость (HRC) СВС-сплава системы  $Fe_2O_3$ -Al-TiC\* в зависимости от температуры отпуска

TiC, мас. % термита	Твердость HRC		
	Закалка **	Отпуск до 550	Отпуск до 750
5	12	–	–
10	48	12	–
15	56	25	10
20	60	36	14

\* $Fe_2O_3$  – 80 мас. % и Al – 20 мас. % образуют термитную смесь (термит).

\*\*Закалка производилась сразу после окончания СВС-процесса

На химический состав стали влияет также размер фракции порошка и режим охлаждения (табл. 2).

В термитную смесь вводили, помимо карбида титана, диборид титана и молибден, что привело к

увеличению твердости стали без дополнительной термической обработки (табл. 3).

**Таблица 2.** Содержание углерода и титана (%) в СВС-сплаве  $Fe_2O_3$ -Al-TiC-15 мас. % термита в зависимости от режима охлаждения и среднего диаметра фракции порошка

Элементы	Режим охлаждения		Диаметр частиц порошка, мкм	
	На воздухе	В воде	$\leq 160$	$\leq 63$
C, %	1,65	1,42	1,42	0,96
Ti, %	0,38	0,28	0,28	0,24

Химический анализ сплавов проводился на установке Foundry Master 01F003

**Таблица 3.** Влияние диборида титана  $TiB_2$  и молибдена на твердость СВС-сплава  $Fe_2O_3$ -Al-TiC+добавки, мас. % термита

Содержание TiC, мас. %	Твердость сплава, HRC		
	TiB <sub>2</sub> 5 % + Mo 5 %	TiB <sub>2</sub> 10 %	Mo 10 %
10	48	58	44
15	56	62	55

Вместо карбида титана использовали порошок легированного чугуна (сормайта) и вводили молибден и ферросилиций. Химический состав сталей представлен табл. 4.

**Таблица 4.** Химический состав сталей

Сплавы, содержащие Добавки	Содержание химических элементов в сплаве, %					
	C	Si	Cr	Ti	Al	Mo
TiC 15 %	0,7	0,46	0,02	0,16	0,45	0,005
TiC 15 % + 2 % FeSi	0,83	1,35	0,02	0,38	0,6	0,005
TiC 10 % + Mo 10 % + FeSi 2 %	1,47	1,6	0,05	0,38	0,98	1,5
Сормайт 15 % + FeSi 2 %	0,76	0,48	1,3	0,008	0,023	0,005

Приведенная таблица показывает, что введение молибдена увеличивает содержание углерода в сплаве, а использование сормайта вместо карбида титана приводит к значительному выгоранию углерода и хрома. В табл. 5 представлены значения твердости сталей с добавками после термической обработки.

**Таблица 5.** Влияние термической обработки на твердость сплавов (% термитной смеси)

Тип сплава*	Режим термической обработки	HRC
TiC 15%+FeSi 2 %	После СВС	63..64
TiC 15%+FeSi 2 %	СВС + закалка	65..67
TiC 15%+Mo 5 %	СВС	50..51
TiC 15%+Mo 5 %	СВС+ закалка	61..64
TiC 15%+Mo 5 %	Отпуск 600 С, 1ч	58..59
Сормайт 15 %	После СВС	63..64
Сормайт 15 %	СВС+ закалка	65..67

\*мас. %

Из табл. 5 видно, что:

- твердость полученного СВС-сплава в результате закалки увеличивается незначительно;

- у сплавов с молибденом наблюдается высокая теплостойкость (отпуск при 600 °С в течении 1 ч снижает твердость до 58...59 HRC).

Для стали с Мо сразу после СВС твердость составила HRC 50...51, а механические испытания дали следующие результаты:

- предел прочности при сжатии  $\sigma_b=2300$  МПа,
- предел текучести  $\sigma_T=1800$  МПа,
- ударная вязкость на образцах без надреза  $KC=3...4$  Дж/см<sup>2</sup>.

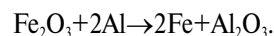
Для инструментальных сталей характеристики пластичности, как правило, не указываются.

Плотность стали с Мо составила 8,3 г/см<sup>3</sup>, пористость – 0,06.

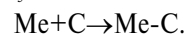
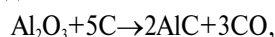
Высокотемпературный синтез инструментальной стали не требует сложного оборудования, внешне прост и нагляден, но в силу высоких температур и сложных физико-химических превращений исходных реагентов является нелинейным и труднодоступным для прямых экспериментальных исследований процессом. Для понимания структуры и динамики процессов СВС наиболее эффективным методом является математическое моделирование [1], но и такой подход должен содержать достаточно полный экспериментальный материал, что по указанным раньше причинам весьма затруднительно. Так как нас интересуют конечные свойства СВС-материала, то ограничимся только исследованием химического состава и физико-механических свойств полученной стали. Одностадийное получение твердых сплавов в СВС-технологии является сложной макроскопической задачей, включающей рассмотрение таких процессов, как теплообмен, массоперенос, фазообразование и т. п.

Для получения плотного СВС-материала с высокими физико-механическими характеристиками необходимо учитывать закономерности горения реакционной смеси, формирования химического и фазового составов конечного продукта, режим кристаллизации сплава. В нашем исследовании стоит задача формирования инструментальной стали на основе оксида железа и карбида титана с легирующими добавками. Так как наши сплавы содержат по крайней мере два металла и неметаллы, то в результате кристаллизации могут образовываться так называемые смешанные кристаллические решетки, в которых легирующие элементы участвуют в виде как атомов внедрения, так и атомов замещения, то есть образуют соответствующие твердые растворы. Рентгенографический анализ структуры сплава на установке «Дрон-2» показал, что кристаллическая решетка сплава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-TiC имеет кубическую структуру с параметром 2,875326 нм. Дальнейшие исследования и позволят получить информацию о строении сплава и его поведении в процессах нагрева, плавления и затвердения, а распределение дислокаций позволит связать структуру сплавов с их механическими свойствами.

В СВС выделяют три основные стадии: горение, фазоразделение и охлаждение продуктов горения. В нашем случае в начале зоны химического превращения капли и частицы взаимодействуют с исходным окислом:



Карбид титана включается в экзотермическую реакцию горения с выделением углерода, который вступает в реакцию химического соединения с железом, и оксидами алюминия и железа:



Такая модель доказывается тем, что в процессе СВС образуется интенсивно выделяющийся с разбрызгиванием металлических капель расплава газ и двухфазный расплав, в котором окислы металлов-восстановителя образуют сплошную среду, а капли «металлической фазы» распределены в ней.

Однако, в СВС-процессах при реакциях синтеза из элементов температура горения не превышает температуру плавления тугоплавкого продукта, хотя и близка к ней. Фактически СВС-процесс нагревает вещество до температуры плавления, но химической энергии не хватает для того, чтобы расплавить продукт (рис. 2). Это обстоятельство и стимулировало новое направление исследований – СВС-процессы с дополнительными источниками энергии. Один путь – внешний подвод энергии (печной джоулевой или высокочастотный нагрев исходных образцов перед горением). Второй путь – введение внутренних (химических) источников тепла. Для этого составляются многокомпонентные высокоэнергетические смеси, образующие при горении целевой продукт и развивающие очень высокую температуру. Одним из вариантов такого процесса является введение в шихту Mo, Cr, Si и др.

Таким образом, элемент-горючее, необходимый для протекания СВС-процесса, образуется в результате вспомогательной металлотермической реакции. Обе реакции экзотермические. В рамках рассмотренной схемы образуются два конденсированных продукта: Me-C и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также газ – CO. Такая схема объясняет также большое выгорание углерода, особенно при включении в шихту легированного чугуна.

Прекращение фазоразделения наступает либо в момент полного выхода капель в «металлический» слиток из расплава, либо в момент кристаллизации окисной фазы (неполное фазоразделение). В последнем случае образуется пористый материал.

#### Выводы

1. Горение происходит при добавлении в шихту, представляющую термитную смесь и состоящую из 80 % – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 20 % – Al, легирующих добавок только до 20 % термитной смеси.
2. Введение в шихту карбида титана увеличивает твердость сплава с 28 до 63 HRC (т. е. на 125 %), не повышая ее теплостойкость.

3. Способ охлаждения сплава после СВС-процесса незначительно влияет на ее твердость и состав.
4. Высокая скорость охлаждения сплава в СВС-процессе формирует структуру мартенситного типа.
5. Заметное влияние на процесс горения оказывает размер частиц порошка: При меньших по диаметру частицах (до 63 мкм) горение становится ровным, скорость горения увеличивается.
6. Введение боридов в сплав (2,5 мас. % термита) увеличивает его твердость на 6...10 HRC (до 70 HRC).
7. Молибден снижает твердость сплава, но значительно увеличивает его вязкость и теплостойкость.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черногловка: ИСМАН, 2002. – 234 с.
2. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
3. Комбинированные электротехнологии нанесения защитных покрытий. Современные технологии. Т. 6 / Под ред. В.С. Чердниченко, В.Г. Радченко. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2004. – 179 с.
4. Гумиров М.А., Евтушенко А.Т., Торбунов С.С., Абед Д.Х. Пирометрия СВ-синтеза инструментальной стали // Ползуновский Вестник Алтайского государственного университета. – 2005. – № 4. – С. 110.

*Поступила 14.11.2006 г.*

*После переработки окончательный вариант поступил 20.02.2008 г.*

УДК 536.46

## ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ОТХОДОВ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В.В. Бразовский, Г.М. Кашкаров, О.А. Лебедева, Н.П. Тубалов

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: altaikompozit@mail.ru

*На основе анализа возможных путей утилизации отходов предложена комплексная энергосберегающая технология переработки металлических порошков и оксидов в пористые фильтры для очистки различных растворов от взвешенных частиц дисперсностью от 30 до 500 мкм.*

#### **Ключевые слова:**

*Пористый фильтр, технология утилизации отходов, травильные растворы, металлические порошки, оксид алюминия, порошок меди.*

На предприятиях машиностроительного профиля широко применяются технологии травления металлов растворами кислот и щелочей. В результате образуется большое количество отходов порошкообразных металлов: Cu, Cr, Fe, Ca и их оксидов, а также загрязняются травильные растворы. В зависимости от технологической мощности производства количество отходов по каждому компоненту может достигать 12...15 т/г.

Утилизация таких отходов затруднена вследствие значительного угара при плавке и экономически невыгодна. С учетом изложенного, в данной работе предлагаются: технология выделения и кондиционирования отходов (медного и других порошков); передвижная установка для перекачки и осветления травильных растворов с целью их повторного использования и увеличения срока службы; технология получения пористого фильтра из отходов производства для передвижной установки; технология утилизации конденсированного порошка меди.

Для утилизации отходов предлагается комплексная энергосберегающая технология переработки металлических порошков и оксидов в пористые изделия различного назначения: фильтры для масел; фильтры для очистки различных растворов от взвешенных частиц дисперсностью от 30 до 500 мкм и больше; катализаторы – нейтрализаторы отработавших газов на промышленных предприятиях и в двигателях внутреннего сгорания.

Конструкция изделий может быть различной: плоские диски, цилиндры, стаканы, конусы и тому подобное.

Существует несколько конструкций фильтров для отделения механических включений из жидкой среды. Например, известны фильтры с применением фильтровальных тканей из природных и синтетических волокон (ГОСТ 26-14-2005-77). Недостатком таких фильтров является быстрая засоряемость, недостаточная прочность, невысокая температуростойкость в пределах 210...240 °С. Тканевые фильтры