

УДК 536.46

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГРАНУЛ КОМПОЗИТА $FeAl-Fe_3Al-Al_2O_3-TiC$

*И.В. Яценко, А.Р. Самборук, Е.А. Кузнец*

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены гранулы композита  $FeAl-Fe_3Al-Al_2O_3-TiC$ . Приведены характеристики исходных компонентов, описан способ приготовления гранул и лабораторная установка для проведения синтеза. Рассмотрены продукты реакции, образующиеся при различных соотношениях гранул исходной шихты. Определен оптимальный состав реакционной шихты. Представлены рентгенофазовый, микроструктурный и элементный анализ продуктов реакции. На основании анализов продуктов реакции сделан вывод о механизме протекания процесса образования композита. Полученные гранулы размалывались при помощи конусно-инерционной дробилки и шаровой мельницы. Приведена динамика размола полученных гранул для приготовления порошка. Определено оптимальное время размола гранул для получения порошка композита.*

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, кермет, гранулирование, композит, железо, карбид титана, оксид алюминия, измельчение.

### Введение

Материалы на основе TiC с металлической связкой, компенсирующей высокую хрупкость карбида, получили название керметов и имеют широкую область применения. Керметы используются как износостойкие, режущие и высокотемпературные материалы [1, 2]. Порошки керметов применяются в качестве материала для нанесения износостойких газотермических покрытий [3], являются наиболее производительным и перспективным материалом для магнитно-абразивной обработки [4], могут быть использованы для получения изделий методом спекания [3].

Однако способы промышленного производства керметов на основе TiC является сложными, энергозатратными и очень длительными [5, 6]:

- прессование и спекание смеси порошков карбида и металла;
- инфильтрация расплавами металлов карбидного каркаса.

В настоящее время ведутся работы по получению подобных материалов перспективным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который является более энергоэффективным, быстрым и не требующим сложного оборудования для проведения процесса [7].

Работа [8] посвящена получению порошков состава Fe-TiC методом СВС для дальнейшего нанесения в качестве износостойкого покрытия. В исследова-

---

*Игорь Владимирович Яценко, аспирант.*

*Анатолий Романович Самборук (д.т.н.), профессор.*

*Елена Анатольевна Кузнец (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

нии [9] описывается аналогичный способ получения композита с тем отличием, что реакцию проводят в вакууме.

Синтез гранул состава Ni-TiC методом СВС в проточном реакторе при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты описан в работе [10].

Возможность синтеза гранул композита, описанного в настоящей работе, показана в [11]. Также в работе [11] представлен способ получения порошка композита Fe-TiC методом СВС с восстановительной стадией при использовании в качестве восстановителя углерода. Более подробно данный способ описан в [12].

В работах [13, 14] описано получение композитов на основе железа и карбида титана способом СВС с восстановительной стадией, что позволяет использовать в качестве исходных материалов более дешевые порошки оксидов металлов. В исследовании [14] для повышения качества получаемого продукта реакции исходные вещества приготавливаются в виде гранул. Данные способы направлены прежде всего на получение литых изделий, т. к. продуктом реакции является слиток композита, размол которого затруднителен.

В настоящей статье авторами предложен способ получения композита состава FeAl-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC методом СВС сразу в виде отдельных гранул, что облегчает последующий размол и получение порошка кермета для дальнейшего применения.

### Материалы и методика экспериментов

Для проведения синтеза использовались порошки титана, углерода, оксида железа (III) и алюминия, характеристики которых приведены в табл. 1.

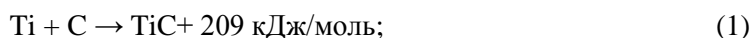
Таблица 1

Характеристики исходных материалов

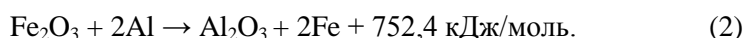
Материал	Размер зерна, мкм	Чистота, %
Титан (ТПП-7)	160–360	97,95
Углерод (П-701)	0,3–5	89–99
Оксид железа (III)	0,3–40	98
Алюминий (АКП)	10–250	98

Порошки исходных компонентов смешивались в керамической ступке в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнениями реакций:

– СВС-реакция:



– термитная реакция:



Из исходных порошков отдельно изготавливались гранулы СВС-шихты (Ti+C) и гранулы термитной шихты (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al). Грануляция исходных компонентов применена в целях получения продукта в виде легкоразрушаемой пористой массы, чтобы уменьшить трудозатраты при производстве порошков [15]. Для приготовления гранул использовалось связующее на основе нитроцеллюлозы в количестве 6–12 % от общей массы смеси. Далее полученную смесь загружали

в матрицу для прессования, установленную на гидравлическом прессе, и методом экструзии получали «шнуры» диаметром 5 мм. После этого отвердевшие шнуры нарезали на гранулы размером 5–7 мм (рис. 1).

Полученные гранулы высушивали в сушильной печи при температуре 100 °С в течение двух часов.



Рис. 1. Гранулированные шихты: *a* – Ti+C; *б* – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al

Полученные гранулы засыпались в реактор открытого типа (рис. 2), реакция инициировалась при помощи вольфрамовой спирали. В качестве инициирующего вещества использовалась смесь (Ti+C). Сжигания проводились при содержании термитных гранул в общей смеси от 0 до 100 %.

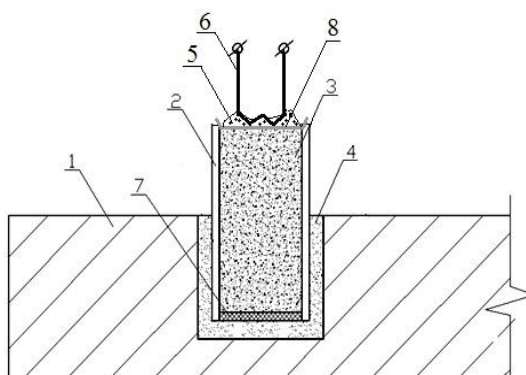


Рис. 2. Схема реактора открытого типа:

- 1 – форма из огнеупорного кирпича; 2 – кварцевая трубка; 3 – реакционная смесь гранул;
- 4 – кварцевый песок; 5 – инициирующая смесь для поджигания шихты; 6 – спираль для запала;
- 7 – графитовая прокладка; 8 – листок алюминия

Фазовый состав синтезированного продукта определялся при помощи дифрактометра ARL X'trA (Thermo Scientific).

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

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

## Результаты эксперимента и их обсуждение

### а) Исследование параметров синтеза композита

Вследствие того, что оба процесса (1) и (2) являются экзотермическими, реакция протекает при любом соотношении исходных гранул. Отмечен спокойный характер горения, выбросы не наблюдались. С увеличением содержания гранул термита  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  в исходной смеси скорость горения возрастает от 1,4 до 2,6 г/с (рис. 3) при сжигании в кварцевой трубке диаметром 20 мм.

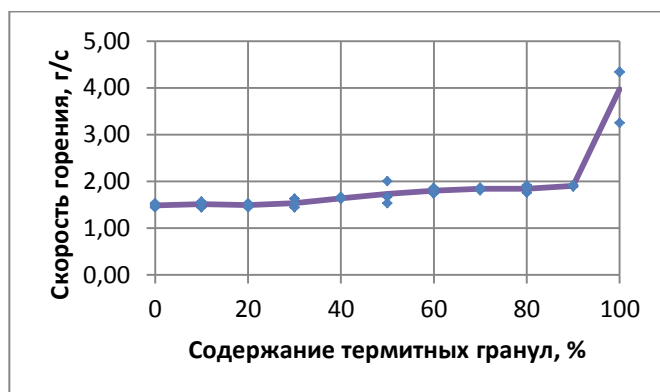


Рис. 3. Зависимость скорости горения от состава исходной шихты

При содержании термитных гранул от 10 до 50 % продукт получается в виде спека отдельных гранул, схожих по размеру с исходными гранулами шихты карбида титана. Гранулы сравнительно легко отделяются друг от друга. Чем больше термитных гранул в исходной смеси, тем сложнее разделяются продукты реакции на отдельные гранулы, и при содержании термитных гранул 60 % и более продукт разделить невозможно (рис. 4).

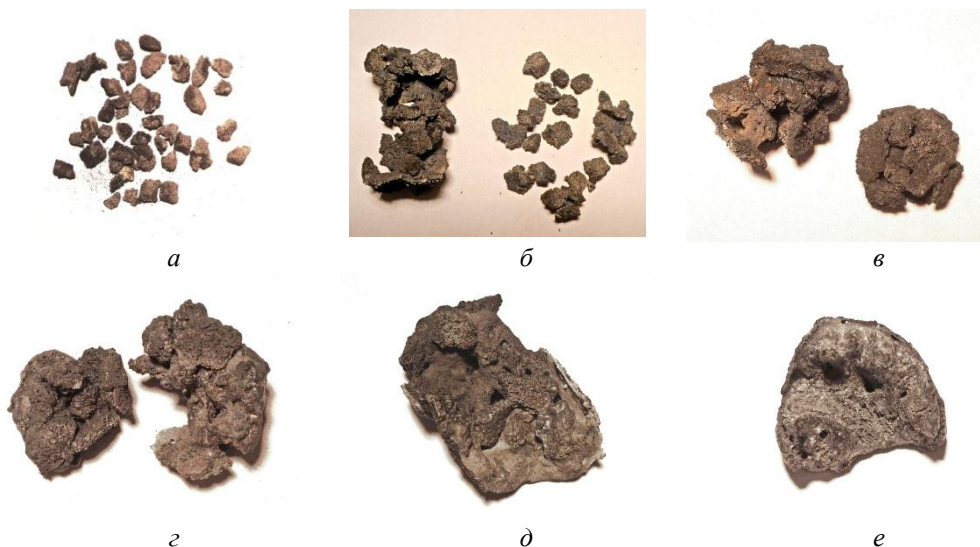


Рис. 4. Продукты реакции при содержании в исходной смеси термитных гранул:

а – 40 %; б – 50 %; в – 60 %; г – 70 %; д – 80 %; е – 90 %

У полученных гранул обнаружены магнитные свойства при взаимодействии с лабораторным 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 (рис. 5).

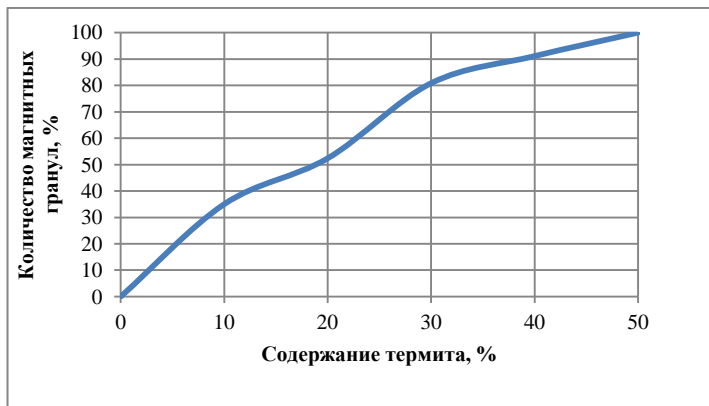


Рис. 5. Зависимость количества магнитных гранул продукта от состава исходной шихты

Наибольший интерес из полученных продуктов реакции вызывают гранулы, образованные при содержании в исходной смеси термитных гранул в количестве 50 %. Такое содержание термитных гранул является максимальным, при котором гранулы продукта возможно легко отделить друг от друга. Именно при таком соотношении исходных гранул 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 рис. 6.

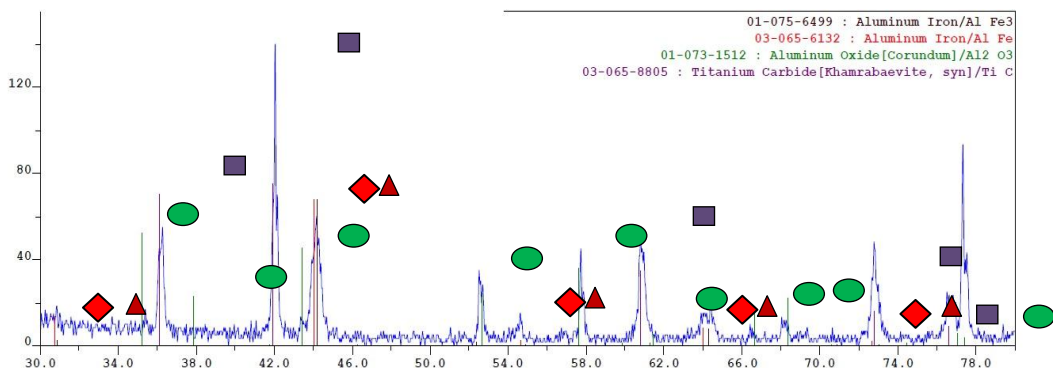


Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа:

■ – фаза TiC; ● – фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆ – фаза FeAl; ▲ – фаза Fe<sub>3</sub>Al

Таким образом, в результате проведенного эксперимента был получен композит FeAl-Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC.

Микроструктурный анализ (рис. 7) показывает, что гранулы продукта реакции представляют 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.

Средний элементный состав фаз представлен в табл. 2.

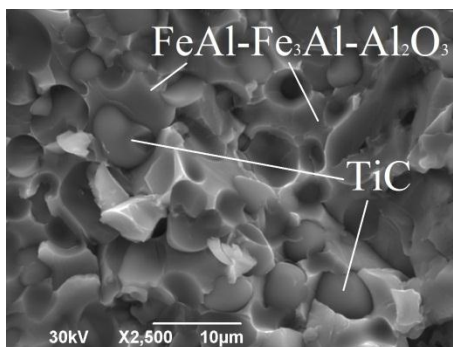


Рис. 7. Микроструктура гранул продукта реакции

Таблица 2

Средний элементный состав фаз композита

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
C	5,47	18,33	14,13	31,89
O	2,66	6,75	17,19	28,87

Вид продукта реакции, рентгенофазовый и микроструктурный анализы позволяют сделать вывод о механизме образования гранул композита. При протекании процесса горения в гранулах термита происходит реакция восстановления железа с образованием жидких продуктов (2). В гранулах состава Ti+C протекает реакция синтеза карбида титана (1) с образованием твердых гранул TiC. Под действием капиллярных и гравитационной сил жидкие продукты термитной реакции проникают в гранулы карбида титана с образованием композита.

Наличие в продукте реакции фаз FeAl и Fe<sub>3</sub>Al вместо чистого железа указывает на то, 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. табл. 2). Таким образом, полное уравнение реакции имеет вид:



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

Предположение об образовании  $\text{TiO}_2$  сделано на основании того, что в данном оксиде титана количество кислорода максимально. Однако фактически возможно образование другого оксида, смеси оксидов титана или оксикарида титана  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ .

Отсутствие фазы  $\text{TiO}_2$  (или других оксидов титана) в результатах рентгенофазового анализа указывает на то, что его содержание в продуктах реакции менее 5 %.

### б) Измельчение полученных гранул композита

После измельчения в КИДе большая доля частиц порошка (83 %) была размером более 315 мкм (315–1000 мкм).

Динамика дальнейшего измельчения порошка в шаровой мельнице представлена на рис. 8. На графике показано содержание фракций порошка в зависимости от времени размола.

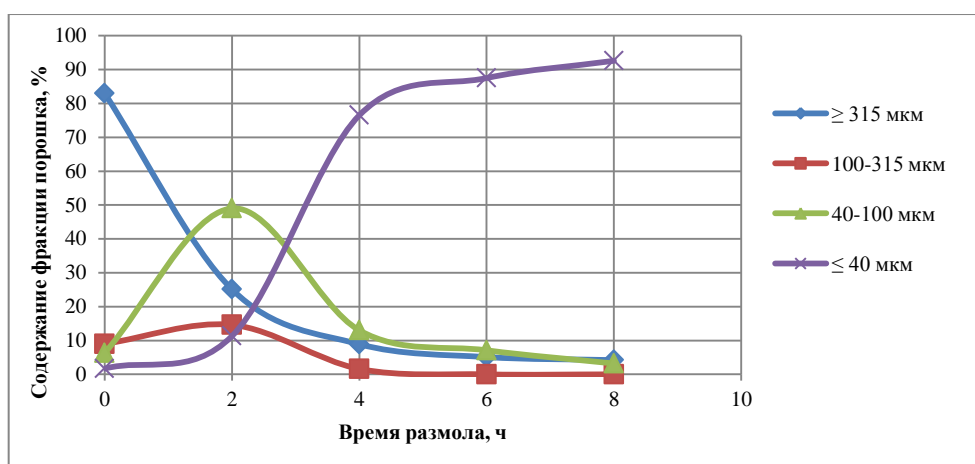


Рис. 8. Динамика измельчения порошка композита

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

Диаграмма 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.

### Заключение

В результате работы получен композит состава  $\text{FeAl-Fe}_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  энергоэффективным методом СВЧ. Продукт синтеза образуется сразу в виде гранул заданного размера, что облегчает дальнейший размол для получения порошка. Оптимальное содержание термитных гранул в исходной шихте составляет 50 %. Полученный после измельчения гранул порошок композита в дальнейшем может применяться для газотермического напыления покрытий, получения изделий методом спекания, магнитно-абразивной обработки.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кислый П.С., Бондарук Н.И., Боровикова М.С. и др.* Керметы. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 272 с.
2. *Будников П.П., Булавин И.А., Выдрик Г.А. и др.* Новая керамика. – М.: Стройиздат, 1969. – 313 с.
3. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
4. *Барон Ю.М.* Технология абразивной обработки в магнитном поле. – Л.: Машиностроение (Ленингр. отд-е), 1975. – 128 с.
5. *Мамлеев Р.Ф.* Износостойкие изделия из керметов на основе карбида титана // Заготовительные производства в машиностроении. – 2010. – № 11. – С. 41–46.
6. *Квон С.С., Шеров Т.К., Сидорина Е.А., Медведева И.Е.* Керметы, получаемые методом пропитки // 66-я Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль, 23 апреля 2013 г. Ч. 1, 2: тез. докл. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2013. – С. 202.
7. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие / Под ред. В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
8. *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.
9. *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.
10. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* Исследование СВ синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты насыпной плотности // III Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике». К 85-летию академика А.Г. Мержанова. Черногловка, ИСМАН, 2016 г. – 232 с.
11. *Amosov A., Samboruk A., Yatsenko I., Yatsenko V.* Fabrication of composite powders based on titanium carbide and iron by SHS with reducing stage // XIII International Symposium on Self-propagating High Temperature Synthesis. Abstract Book. Antalya, 2015. P. 95.
12. *Yatsenko I.V., Yatsenko V.V., Amosov A.P., Samboruk A.R.* Fe Reduction by Carbon during Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Fe-TiC Composite // *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.
13. *In situ TiC-Reinforced Austenitic Steel Composite by Self-Propagating High Temperature Synthesis / 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.*
14. *Яценко В.В., Самобрук А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Рязанов С.А.* Способ получения композита Fe-TiC на основе алюминотермической реакции с предварительной грануляцией исходной шихты // «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»: материалы II Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции (с международным участием). 27-29 октября 2010 г. Под общ. ред. Д.О. Завражина. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2010. – С. 154-156.
15. Патент 2161548 РФ. Способ получения порошков тугоплавких соединений / А.П. Амосов, Д.В. Закамов, А.Г. Макаренко, А.Б. Окунев, А.Р. Самбрук, Б.С. Сеплярский. Заяв. 10.01.2001. Патентообладатель: СамГТУ.

*Статья поступила в редакцию 2 февраля 2017 г.*



## **SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF FeAl- $Fe_3Al-Al_2O_3$ -TiC COMPOSITE GRANULES**

***I.V. Yatsenko, A.R. Samboruk, E.A. Kuznets***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya St., Samara, 443100, Russia

*Granules of FeAl- $Fe_3Al-Al_2O_3$ -TiC composite are obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The characteristics of the starting mixture components, a method of granules preparing and laboratory installation for synthesis are described. The reaction products formed at different ratios of the initial charge of pellets are investigated. The optimal composition of the reaction mixture is determined. The reaction products were investigated using X-ray diffraction, microstructure and elemental analysis. The mechanism of the composite formation process is described on the basis of the reaction products analyze. The obtained granules were milled using a cone-inertial crusher and a ball mill. The dynamics of milling the resulting granules to prepare a powder is shown in this paper. The optimal time of pellets milling to produce a composite powder is determined.*

***Keywords:*** *Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS), Cermet, Granulation, Composite, Iron, Titanium Carbide, Aluminium Oxide, Milling.*

---

*Igor V. Yatsenko, Postgraduate Student.  
Alehamder R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.  
Elena A. Kuznets (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*