

УДК 504.064.4; 658.567

А.Г.Макаренко

Самарский технический университет

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ФИЛЬТРАЦИЕЙ ГАЗОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В современной технике, где освоена и внедрена в производство технология получения тугоплавких соединений методом порошковой металлургии и интенсивно развивается процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), возникают новые задачи: снижение стоимости исходного сырья, создание методов синтеза порошков и изделий со специальными заданными свойствами, разработка новых технологических процессов.

За последние годы значительно расширились области и объемы применения порошков, получаемых из металлической стружки, шлаков, шламов. Необходимо отметить, что стоимость порошков из стружки существенно ниже стоимости порошков, получаемых из чистых металлов: стоимость 1 т порошка титана в среднем составляет 10-30 тыс. долларов США, а стоимость титановой стружки в 10-15 раз ниже.

Способ СВС позволяет экономить материальные ресурсы, в частности такой стратегический металл, как титан, и решать задачи утилизации титансодержащих отходов машиностроительного производства.

In modern engineering the technology of refractory compounds by a method of powder metallurgy Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) is developed. There are new tasks – decrease of cost of initial raw material, creation of methods of synthesis of powders and products with the special given properties, development of new technological processes.

For last years areas and volumes of powders application received from a metal chips, slags and considerably have extended. It is necessary to note significant, in some times, decrease of cost of powders received from a chips in comparison with powders from pure metals. For example, cost of one ton of a

titanium powder on the average makes 10-30 thousand US dollars, whereas cost of titanium ships at 10-15 of time is lower.

The urgency of this work is defined by an opportunity of economy of material resources, in particular, of such strategic metal, as titanium. By SHS method also a problem of processing a titanium wastes of machine-building production is solved.

Современное производство авиакосмической техники невозможно без использования легкого и прочного титана и его сплавов. Из этих материалов в огромных количествах изготавливаются детали авиационных и ракетных двигателей (камеры, роторы и лопатки, детали конструкций и др.) Доля механической обработки изделий достигает 60-80 %. До начала 90-х гг. XX в. в отечественной промышленности действовали сотни тысяч единиц металлообрабатывающего оборудования. «Производство» стружки носит техногенный характер, сопровождается огромными энергозатратами и характеризуется высокой трудоемкостью. Основным способ утилизации стружки – переплав – также является энергоемким, а кроме того сопровождается угаром металла, который в целом достигает 18-20 %. Другие способы переработки стружки титана и титановых сплавов, либо технологически сложны, либо требуют специфического оборудования и материалов и потому не нашли промышленного применения для переработки титана и его стружки.

Еще более сложной является проблема утилизации отходов электрохимической обработки (ЭХО) титана, так называемых шламов. На предприятиях, работающих по этой технологии, скапливаются многотонные шламовые отвалы, которые, с одной стороны, являются кладовыми стратегически ценного металла (титана), а с другой – несут несомненную экологическую опасность из-за присутствия в них токсичных остатков разложения электролита. Надежного высокопроизводительного способа переработки шламов ЭХО титана не существует.

Таким образом, исследование процессов синтеза и разработка новой ресурсосберегающей технологии утилизации титановых отходов являются весьма актуальными. На наш взгляд, такой технологией является порошковая технология самораспростра-

няющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3].

В технологии СВС для получения тугоплавких соединений порошок элемента смешивают с другим элементом (например, титан с углеродом в случае синтеза карбида титана) и сжигают в замкнутом реакторе. В случае синтеза нитрида титана порошок титана сжигается в атмосфере азота при давлениях до 30 МПа также в замкнутых реакторах. В Инженерном центре СВС Самарского технического университета исследован процесс и разработана технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в реакторах фильтрационного горения (СВС-ФГ). В технологии СВС-ФГ применяются два типа реакторов. При использовании в качестве исходных систем твердое – твердое (например, Ti-C, Ti-B, Ti-Si) применяется полужакрытый реактор, а для систем твердое – газ проточный. Использование в процессе реакторов фильтрационного горения уменьшает спекание конечного продукта вследствие снижения температуры в зоне горения, что позволяет избавиться от разбавления исходной шихты конечным продуктом и существенно повысить производительность процесса синтеза.

Предполагается, что технология СВС-ФГ может быть эффективной и при использовании в качестве исходных горючих элементов не только чистых порошков, но и металлосодержащих отходов различных производств (опилок, стружки, различных шламов и отходов катализаторов), что позволит решить проблему их утилизации, так как можно быть уверенным, что получаемые в данном случае материалы (нитриды, карбиды, карбонитриды титана) будут иметь достаточно высокие потребительские характеристики.

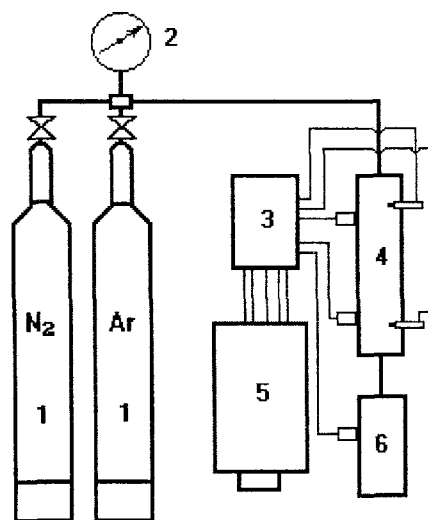
На первом этапе были осуществлены исследования по возможности переработки стружки некоторых титановых сплавов (см. таблицу).

Марка	Содержание в сплаве, % по массе						
	Al	Mo	Cr	Si	Fe	V	Zr
BT3-1	5,5-7,0	2,0-3,0	0,8-2,3	0,15-0,40	0,2-0,7	–	–
BT-9	5,8-7,0	2,8-3,8	–	0,20-0,40	–	–	0,8-2,0
BT-20	5,5-7,5	0,5-2,0	–	–	–	0,8-1,8	1,5-2,5

При изучении горения шихты, содержащей стружку титановых сплавов и сажу, шихта помещалась в проточный фильтрационный СВС-реактор и после продувки реактора инертным газом поджигалась вольфрамовой спиралью, нагретой электрическим током. Продукты составов от $TiC_{0,6}$ до $TiC_{0,99}$ практически однофазны. В карбиде состава от $TiC_{0,6}$ до $TiC_{0,4}$ выявлены две фазы: нестехиометрический карбид титана и титан, который располагается по границам зерна карбида. Титан в данном случае играет роль связки и количество его растет с уменьшением количества углерода в продукте. Расчетный состав $TiC_{0,4}$ явился минимальным по содержанию углерода, при котором процесс химического взаимодействия (а, следовательно, и горения) осуществляется в режиме фильтрационного горения. Полученные частицы продукта подвергались разрушению раздавливанием на гидравлическом прессе. Испытания показали, что наиболее прочными и твердыми являются частицы продукта расчетного состава $TiC_{0,44}$. Синтезированный материал может найти применение в современной технике для изготовления износостойких и жаропрочных изделий, работающих в агрессивной среде.

Горение системы титан – азот осуществлялось следующим образом. Стружка титановых сплавов загружалась в реактор СВС-ФГ (см. рисунок), на входе давление азота, который продувался через реактор, менялось от 0,2 до 2 МПа. Фронт горения останавливался при прекращении подачи азота в реактор или замене его на аргон при более интенсивной продувке последнего. Особенностью синтеза является образование пересыщенных твердых растворов азота в титане во фронте горения с последующим разложением их при охлаждении на

твердые растворы более низкого состава и нитрид титана. Полученные экспериментальные данные отражают особенность быстропотекающих СВС-процессов, которые реализуются в неравновесном механизме горения (неравновесный механизм Боровинской [2]) при котором структурные превращения протекают далеко за фронтом горения после завершения химического реагирования. Установлено, что вначале происходит реакция титана с азотом, приводящая к образованию пленки нитрида титана на поверхности частицы титана. При этом вследствие роста температуры начинается плавление титана. Пленка нитрида титана растрескивается, и азот проникает в расплавленный титан, образуя твердые растворы, которых в дальнейшем переходят в нитрид титана. В процессе исследований выявлено, что основная часть нитрида титана образуется уже после прохождения фронта горения (волна догорания). Вследствие



Установка фильтрационного горения

1 – газовый баллон; 2 – манометр; 3 – усилитель;
4 – реактор фильтрационного горения; 5 – многоканальный осциллограф; 6 – газоприемник

«мягких» условий фильтрационного реактора (относительно низкие давление и температура) полного разрушения частиц титана при горении не происходит, и жидкая фаза остается внутри частиц. Образующийся нитрид титана имеет вид, соответствующий начальному состоянию титановой стружки, не требующей значительных усилий на дробление и измельчение.

Исследование и разработка технологии переработки шламов ЭХО методом СВС – более сложная задача. В отличие от титановой стружки шламы представляют собой смеси простых и сложных оксидов. Основой этих смесей является оксид титан, но кроме него присутствуют оксиды железа, хрома, гидроксиды щелочных металлов. Для переработки шламов использовался СВС с восстановительной стадией.

Этот тип горения подобен горению термитных составов, известных с прошлого века. СВС-смеси содержат оксиды металлов, неметаллы или их оксиды и металл восстановитель (Al, Mg). Горение таких составов включает две общие стадии: восстановление металла (элемента) из его оксида (термитная стадия) и взаимодействие восстановленного металла (элемента) с неметаллом (стадия СВС). Продукты горения, как минимум, содержат две фазы: химические соединения основных элементов и оксид металла-восстановителя (MgO , Al_2O_3). В зависимости от условий синтеза получаемые продук-

ты могут быть перемешанными (конгломерированными) или сепарированными. Оксиды часто считаются побочными продуктами синтеза, но в некоторых технологиях оба продукта являются целевыми (например, получение литого карбида хрома и розового корунда в СВС-металлургии). Этот тип горения получил название СВС с восстановительной стадией. В результате экспериментов были получены опытные образцы порошковых материалов на основе карбидов титана, хрома и их композиций с оксидом алюминия [1].

Разработанная технология СВС-переработки титансодержащих отходов машиностроения в порошки тугоплавких нитридов, карбидов, карбонитридов нашла применение на Самарском подшипниковом заводе ГПЗ-4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амосов А.П. Использование СВС с фильтрацией газов для получения композиционных порошков «оксид алюминия – тугоплавкий карбид» / А.П.Амосов, А.Г.Макаренко, А.Б.Окунев // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Труды Всероссийской конф. / ИСМАН. М., 2002.
2. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота / И.П.Боровинская, В.Э.Лорян // Порошковая металлургия. 1978. № 11.
3. Мержанов А.Г. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / А.Г.Мержанов, И.П.Боровинская, В.М.Шкиро // Открытия, изобретения. 1984. № 32.