Металлургия и материаловедение

УДК 536.46

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОРИСТОЙ МАХ-ФАЗЫ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА С РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА СВС*

Е.И. Латухин, А.П. Амосов, Д.В. Борисов, А.М. Рябов, В.А. Новиков, А.Ю. Илларионов

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

Рассмотрена возможность получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиционного материала, состоящего из пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана, пропитанного никелем. Для синтеза карбосилицида титана Ti₃SiC₂ использовалась шихта CBC, представляющая собой исходную смесь порошков титана, кремния и углерода (сажи) с соотношением компонентов 3Ti + 1,25Si + 2C. Никель для пропитки каркаса Ti_3SiC_2 вво*дился в трех вариантах: в первом – с добавлением порошка никеля в шихту СВС, во* втором – в виде брикета, прессованного из порошка никеля, между двумя прессованными брикетами шихты СВС, и в третьем – аналогично второму варианту, но с барьерными слоями из бумаги между брикетами никеля и шихты СВС. С использованием рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа установлено, что во всех трех вариантах наличие расплава никеля препятствует образованию МАХ-фазы карбосилицида титана, уменьшая ее количество или полностью разрушая. Это объяснено высокой химической активностью жидкой фазы никеля по отношению к титану при повышенных температурах, приводящей к образованию интерметаллидов никелида титана вместо МАХфазы. При больших количествах никеля продукт синтеза состоит из карбида титана, никелидов титана и никеля. В случае малого количества никеля в интерметаллиды связывается только часть титана, а остальная часть титана идет на образование МАХ-фазы и карбида титана. Таким образом, в исследованных условиях CBC не удается получить каркасный композит Ti₃SiC₂-Ni.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, MAXфаза, Ti₃SiC₂, пористый каркас, никель, пропитка.

^{*}Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-08-00867).

Евгений Иванович Латухин (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Александр Петрович Амосов (д.ф.-м.н., проф.), заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Денис Вячеславович Борисов, аспирант.

Александр Михайлович Рябов, аспирант.

Владислав Александрович Новиков, ассистент.

Алексей Юрьевич Илларионов, лаборант-исследователь.

Введение

Разработка каркасных металлокерамических композитов представляет большой интерес, так как жесткий керамический каркас может обеспечить повышенную износостойкость и возможность сохранять несущую способность при температурах, превышающих температуру плавления металла (сплава) [1, 2]. Традиционным является двухстадийный способ получения каркасных композитов, когда сначала проводится спекание порошков для получения пористого керамического каркаса, а затем пропитка (инфильтрация) каркаса металлическим расплавом. Двухстадийная технология требует больших энергозатрат и дорогостоящего оборудования для получения керамического каркаса и расплава металла. В этой связи заслуживает внимания исследование возможности применения одностадийной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в которой не требуется больших затрат электроэнергии на получение керамического пористого каркаса и расплавление металла [3]. Очень высокие температуры каркаса, синтезированного в процессе горения исходной смеси порошков, улучшают смачивание керамического каркаса металлическим расплавом, и прочность композитов с СВС-каркасом оказывается выше прочности композитов с каркасом, спеченным по традиционной технологии. Наконец, энергосберегающий метод СВС перспективен также для синтеза МАХ-фаз, которые получают в основном длительным реакционным спеканием порошков при высокотемпературном нагреве.

В работе [3] исследовано применение метода СВС-прессования для получения алюмокерамических каркасных композитов на основе MAX-фазы Ti₂AlC. Такие композиты привлекательны своим малым удельным весом, но не могут обеспечить высокую твердость, износостойкость и прочность как при нормальной, так и, особенно, при очень высокой температуре. Для решения таких задач необходимо пропитку керамических каркасов осуществлять не расплавом алюминия, а расплавом других, жаропрочных металлов. Хорошо известны никелевые жаропрочные сплавы, из которых изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания газотурбинных двигателей (ГТД), способные работать до температур 1050–1100 °С. Для ГТД следующего поколения требуются материалы с жаропрочностью на 150-250 °C больше [4]. Разработка КМ с пропиткой каркаса из МАХ-фазы расплавом никеля может привести к созданию материалов с требуемой жаропрочностью. Поэтому целью настоящего исследования являлось исследование взаимодействия расплава никеля и пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана Ti₃SiC₂ в условиях CBC.

Материалы и методы эксперимента

Для проведения исследования были приготовлены порошковые смеси из расчета получения методом CBC соединения Ti₃SiC₂. Шихта CBC для синтеза в режиме горения представляет собой экзотермическую смесь порошковых компонентов в насыпном или спрессованном состоянии. При получении исходных смесей использовали порошки следующих марок: титан марки ПTC, углерод технический марки П701 (сажа), порошок кремния Кр0 и порошок никеля карбонильного ПНК-1Л8. Для удаления влаги исходные порошки подвергали сушке при температуре 60÷70 °C в сушильных шкафах. Время сушки металлических порошков составляло 12 часов; сажи – 24 часа. Дозировку компонентов шихты осуществляли с точностью 0,1 г. Ранее проведенные исследования [5, 6] показа-

ли, что избыточное содержание кремния в данной системе способствует повышению содержания МАХ-фазы в продуктах синтеза, поэтому молярный состав порошковой смеси был следующий: 3Ti + 1,25Si + 2C. Смешивание порошков производили в шаровой мельнице в течение 1 часа.

Из порошковых смесей односторонним прессованием формовали шихтовые брикеты в форме цилиндра диаметром 23 мм с массой 10 г и диаметром 40 мм с массой 20 г. Пористость шихтовых брикетов составляла примерно 0,5. Опыты проводились в трех вариантах. В первом варианте использовались шихтовые прессованные порошковые брикеты из смесей (100-X)(3Ti+1,25Si+2C)+XNi, где X=0, 10, 20 и 50 масс. % – содержание никеля. Во втором варианте отдельно прессовались порошковые брикеты из никеля массой 6 и 8 г в пресс-форме диаметром 23 мм, а также массой 12 г в пресс-форме диаметром 40 мм, которые располагались между двух шихтовых брикетов 3Ti+1,25Si+2C массой 10 г каждый для диаметра 23 мм и массой 20 г каждый для диаметра 40 мм. В третьем варианте опыты проводились так же, как и во втором, но между прессованными брикетами 3Ti+1,25Si+2C и никеля были барьерные слои из обычной писчей бумаги (рис. 1).



Рис. 1. Схема слоевой прессованной порошковой заготовки для проведений эксперимента: 1 – брикеты шихты СВС для синтеза карбосилицида титана; 2 – брикет никеля; 3 – барьерные слои из бумаги

Синтез выполняли в засыпке из просушенного речного песка на глубине 15–20 мм [7].

Полученные в результате проведения процесса CBC образцы исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL-6390A с приставкой энергодисперсионного анализатора Jeol JED-2200. Фазовый состав определялся рентгенофазовым методом с помощью дифрактометра ARL X'trA.

Результаты эксперимента

В первом варианте экспериментов исследовали непосредственное воздействие никеля на процесс синтеза MAX-фазы Ti₃SiC₂, когда порошок никеля вводился в исходную смесь порошков. На рис. 2 представлена микроструктура сколов образцов карбосилицида титана, синтезированного без добавки никеля и с 10 % никеля. На основании ранее проведенных исследований известно, что округлые частицы – это карбид титана, а пластины – карбосилицид титана [7]. Из рис. 2 видно, что введение в исходную смесь порошка никеля изменяет микроструктуру продукта реакции.



Рис. 2. Общий вид скола образцов, синтезированных из шихт состава: *a* – 3Ti+1,25Si+2C; *б* – 90%(3Ti+1,25Si+2C)+10%Ni

На рис. 2(б) характерные пластины МАХ-фазы имеют значительно меньший размер, чем на рис. 2(а); этот размер в 5–9 раз меньше, а самих пластин значительно меньше. Кроме того, количество мелких округлых частиц TiC размером 1–5 мкм возросло.

На рис. 3 изображены фотографии образцов, синтезированных с добавками 20 и 50 % никеля в шихту. Эти фотографии сделаны при большем увеличении, которое позволяет заметить, что пластин Ti_3SiC_2 нет на рис. 3, δ , а на рис. 3, a их достаточно много.

Эти выводы соответствуют результатам энергодисперсионного анализа, приведенным на рис. 4 и в таблице. Если судить по элементному составу, то точке 1 соответствует состав TiC-TiNi, который занимает значительную часть площади фотографии микроструктуры на рис. 3, δ и 4, что свидетельствует о наличии значительного количества интерметаллидной фазы никелида титана. Такой результат можно объяснить высокой реакционной способностью никеля в жидком состоянии, которая приводит к образованию интерметаллидной фазы и препятствует образованию МАХ-фазы. В случае малого количества никеля в интерметаллид связывается только часть титана, а остальная часть титана идет на образование МАХ-фазы и карбида титана. Результатам элементного анализа для точек 2 и 3 можно поставить в соответствие состав TiC-TiSi₂-Ni.

Из вышесказанного следует, что никель даже в малых количествах, введенный в шихту перед началом синтеза, уменьшает выход МАХ-фазы карбосилицида титана и размеры его пластин, а большое количество никеля приводит к полному отсутствию МАХ-фазы после синтеза. Таким образом, введение никеля в исходную шихту препятствует образованию МАХ-фазы и не позволяет получить каркасный композит Ti₃SiC₂-Ni.



а б Рис. 3. Общий вид скола образцов, синтезированных из шихт состава: $a - 80\%(3Ti+1,25Si+2C)+20\%Ni; \delta - 50\%(3Ti+1,25Si+2C)+50\%Ni$



Рис. 4. Энергодисперсионный анализ образца, синтезированного из шихты состава 50%(3Ti+1,25Si+2C)+50%Ni

Элемент	Точка 1		Точка 2		Точка 3	
	Macc. %	Атом. %	Macc. %	Атом. %	Macc. %	Атом. %
С	8,34	27,07	7,43	23,17	9,20	29,66
Al	1,10	1,59	_	_	_	_
Si	4,80	6,67	17,38	23,17	5,70	7,85
Ti	51,55	41,96	39,68	31,02	42,90	34,67
Ni	34,20	22,71	35,51	22,65	42,20	27,82

Элементный состав синтезированного материала в разных точках (см. рис. 4)

Во втором варианте экспериментов брикет никеля, находящийся между двух спрессованных слоев шихты CBC, должен был во время синтеза MAX-фазы подогреваться теплом химической реакции ее образования и плавиться. Расплав никеля должен был пропитывать пористые каркасы синтезированной MAX-фазы в прилегающих брикетах и образовывать композиционный материал – каркасный композит Ti₃SiC₂-Ni.

Согласно проведенным ранее исследованиям, пористость синтезируемого методом CBC каркаса MAX-фазы Ti_3SiC_2 составляет 42 % [8]. Для полного заполнения такого каркаса в виде диска диаметром 23 мм требуется примерно 15,5 г никеля. Однако такое количество никеля не может быть расплавлено теплом образования пористого каркаса. Поэтому опытным путем определялось количество никеля, которое может быть расплавлено между двумя брикетами шихты. Это количество оказалось равным: 8 г для диаметра 23 мм и массы шихтовых заготовок CBC по 10 г; 12 г для диаметра 40 мм и массы шихтовых заготовок по 20 г.



Рис. 5. Общий вид слоевого образца, синтезированного из двух шихтовых брикетов по 10 г и брикета никеля 8 г между ними, диаметр 23 мм

На рис. 5 представлена фотография синтезированного слоистого образца диаметром 23 мм. Из рисунка видно, что слой никеля расплавился и пропитал в основном нижний образец на глубину около 2 мм при общей толщине нижнего образца около 5 мм. Такую пропитку можно объяснить действием капиллярных сил и сил тяжести на расплав. Более детальное исследование микроструктуры образца показало, что пластины МАХ-фазы наблюдаются там, где нет никеля. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа срединной части образца, показанными на рис. 6. Аналогичные результаты были получены на образцах диаметром 40 мм.



Рис. 6. Спектр РФА срединной части образца, представленного на рис. 5

Таким образом, когда расплав никеля образуется рядом с областью синтеза пористой МАХ-фазы карбосилицида титана и начинает пропитывать ее, то за счет своей высокой реакционной способности он приводит к образованию интерметаллидной фазы, что препятствует образованию МАХ-фазы или разрушает ее в области пропитки. В результате образуется пористый композиционный материал, состоящий из верхнего и нижнего слоев МАХ-фазы и композиционный прослойки из карбида титана и никелидов титана.

В третьем варианте экспериментов между брикетом никеля и шихтовыми брикетами вводились барьерные слои. Результаты предыдущих вариантов показали, что если никель присутствует в исходной шихте или его расплав пропитывает каркас МАХ-фазы в процессе его образования, то это препятствует образованию МАХ-фазы и получению однородного каркасного композиционного материала Ti₃SiC₂-Ni. Наличие барьерного слоя должно предотвращать проникание расплава никеля в каркас МАХ-фазы на стадии ее образования, но обеспечивать последующее проникание расплава в каркас через определенное время после образования МАХ-фазы под действием приложенного внешнего избыточного давления. Соответствующие эксперименты без приложения внешнего избыточного давления показали, что при сгорании шихтовых брикетов брикет никеля расплавляется, но не проникает через барьерные слои и не пропитывает каркасы МАХ-фазы, синтезируемые из шихтовых брикетов.

Из результатов динамического рентгенофазового анализа следует, что при зажигании смеси порошков Ti-Si-C сначала за время менее 1 с возникает фаза TiC с достижением максимальной температуры, затем за счет взаимодействия TiC с расплавом Ti-Si через 3 с начинается, а через 6 с заканчивается образование MAX-фазы Ti₃SiC₂ [9, 10]. На рис. 7 показана структура образца диаметром 40 мм, синтезированного при наличии барьерных слоев, с приложением давления через 15 сек после окончания горения. Весь объем образующегося расплава никеля поглощается пористыми каркасами MAX-фазы, заполняя в срединной части прилегающие объемы порового пространства.



а б Рис. 7. Общий вид образцов: *a* – не пропитанная никелем нижняя часть образца; *б* – пропитанная никелем срединная часть образца



Рис. 8. Спектр РФА пропитанной никелем срединной части образца, представленной на рис. 7, б

Представленные рис. 8 результаты рентгенофазового анализа срединной части образца, пропитанного никелем через 15 сек, т. е. после формирования МАХфазы, показали, что полученный материал состоит из карбида титана и интерметаллида.

Из рис. 7 видно, что характерные для МАХ-фазы пластины отсутствуют в той части, где была пропитка никелем на рис. 7, δ , и присутствуют там, где никеля нет на рис. 7, a. В этом отношении нет заметной разницы для образцов диаметром 23 и 40 мм.

Таким образом, задержка в пропитке пористого каркаса МАХ-фазы расплавом никеля с помощью барьерных слоев практически не изменяет картину процесса по сравнению с первыми двумя вариантами экспериментов. Пропитка происходит с разрушением образовавшейся МАХ-фазы и не позволяет получить каркасный композит Ti₃SiC₂-Ni.

Заключение

Проведено исследование взаимодействия никеля с МАХ-фазой карбосилицида титана как в процессе ее синтеза, так и непосредственно после синтеза. Установлено, что введение как никеля в исходную порошковую смесь, так и расплава никеля в продукты синтеза препятствуют образованию МАХ-фазы, уменьшая ее количество или разрушая ее. Это можно объяснить высокой химической активностью жидкой фазы никеля по отношению к титану при повышенных температурах, приводящей к образованию интерметаллидов никелида титана вместо образования МАХ-фазы. В случае малого количества никеля в интерметаллид связывается только часть титана, а остальная часть титана идет на образование МАХ-фазы и карбида титана.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в отличие от пропитки пористой MAX-фазы Ti₂AlC расплавом алюминия взаимодействие пористой MAX-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 с расплавом никеля как непосредственно во время процесса CBC, так и после него приводит к разрушению MAX-фазы, поэтому пока не удается в исследованных условиях CBC получить каркасный композит Ti₃SiC₂-Ni.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Binner J., Chang H., Higginson R. Processing of ceramic-metal interpenetrating composites // J. of Europ. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 837-842.
- Liu J., Binner J., Higginson R. Dry sliding wear behavior of co-continuous ceramic foam/aluminum alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration // Wear. 2012. Vol. 276-277. P. 94-104.
- Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti₂AlC методом CBC-прессования // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 6. – С. 53-62.
- 4. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 52-57.
- Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M. Solid combustion synthesis of Ti₃SiC₂, Journal of the European Ceramic Society, 5 (1989) 283–287.
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41 (2013) 152–161.
- Amosov A.P., Latukhin E.I., Davydov D.M. The influence of gas atmosphere composition on formation of surface films in self-propagating high-temperature synthesis of porous Ti₃SiC₂, Modern Applied Science, 9 (2015) 3, 17-24.
- Логинов А.С., Латухин Е.И. Исследование макроструктуры пористого карбосилицида титана // Сборник статей VIII международной научно-практической конференции «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени». Ч. 3. Екатеринбург, 3-4 апреля 2015 г. – С. 76-77.
- 9. *Евстигнеев В.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4-1. – С. 21-35.
- Vadchenko S.G., Sytschev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., and Konovalikhin S.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis in the Ti–Si–C System: Features of Product Patterning // Nanotechnologies in Russia, 2015, Vol. 10, Nos. 1–2, pp. 67–74.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2017 г.

INTERACTION OF POROUS TI $_3$ SIC $_2$ MAX-PHASE WITH NI MELT IN SHS PROCESS

E.I. Latukhin, A.P. Amosov, D.V. Borisov, A.M. Ryabov, V.A. Novikov, A.Yu. Illarionov

Samara State Technical University 244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

A possibility was studied to create a composite material by self-propagating hightemperature synthesis (SHS), which consist of porous Ti₃SiC₂ MAX-phase structure, impregnated with a nickel. To synthesize the porous Ti₃SiC₂ skeleton, a SHS charge was used consisting of the initial mixture of powders of titanium, silicon and carbon (soot) in a ratio 3Ti + 1.25Si + 2C. Nickel for impregnating the Ti_3SiC_2 skeleton was introduced in three versions: the first - with the addition of nickel powder in the SHS charge, the second - in the form of a briquette pressed from nickel powder, between two briquettes pressed from the SHS charge, and in the third - similar to the second version, but with the barrier layers of paper between the nickel briquette and briquettes of the SHS charge. Using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive analysis, it was found that in all three cases the presence of nickel melt prevents the formation of the MAX-phase of Ti₃SiC₂, reducing its amount or completely destroying it. This was explained by the high reactivity of liquid phase of nickel relative to titanium at elevated temperatures, leading to the formation of intermetallic phase NiTi instead of MAX-phase. When large amounts of nickel, the synthesized product consists of titanium carbide TiC, titanium nickelide NiTi and nickel Ni. In case of a small amount of nickel, intermetallic compound bounds only a portion of titanium, and the remainder goes to the formation of titanium-containing MAX phase, and titanium carbide. Thus, in the investigated conditions, the SHS process was unable to produce a skeleton composite Ti_3SiC_2 -Ni.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, MAX-phases, Ti_3SiC_2 , porous structure, nickel, impregnation.

Evgeny I. Latukhin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor. Alehander P. Amosov (Ph.D. (Phys. & Math.)), Associate Professor. Denis V. Borisov, Postgraduate Student. Alehander M. Ryabov, Postgraduate Student. Vyacheslav A. Novikov, Assistant. Aleksey Yu. Illarionov, Laborant. laboratory worker. УДК 549.08; 622.276.5:550.064.45

ИЗМЕРЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КВАРЦА ДЛЯ БЕЗЭТАЛОННОЙ ЭКСПРЕССНОЙ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЙ МИНЕРАЛОВ

А.В. Песков, В.А. Ольховская

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

Приведены результаты определения степени совершенства кристаллического строения минералов из группы кварца количественным рентгенографическим методом. Получены индексы кристалличности, коррелирующие со степенью совершенства, установлена их связь со структурными дифракционными параметрами. Рассчитаны корундовые числа для образцов кварца различного генезиса с целью оперативного уточнения минералогического состава нефтесодержащих пород и механических примесей в продукции скважин.

Ключевые слова: дифракционный пик, интенсивность, метод внутреннего стандарта, корундовое число, индекс кристалличности.

Введение

Количественный анализ породообразующих минералов остается актуальной задачей, в частности при изучении пород, аккумулирующих нефть и газ, а также механических примесей, осложняющих добычу углеводородного сырья. Точный количественный анализ минералов можно проводить методом Ритвельда, который предполагает использование специальных программ и требует значительных затрат времени на эксперимент. В ряде случаев для практических целей более удобен экспрессный рентгенографический анализ, применявшийся, в частности, при изучении терригенных пород – фрагментов механических примесей, выделенных из продукции нефтяных скважин [1]. Результаты были получены в процессе исследования более ста искусственных бинарных и многокомпонентных смесей кварца, каолинита, кальцита, доломита, альбита, пирита. В качестве внутреннего стандарта в экспериментах использовался кварц.

Кварцевые песчаники относятся к наиболее распространенному типу коллекторов месторождений нефти Урало-Поволжья и других регионов России, на территории которых ведется добыча углеводородного сырья. Экспрессный рентгенографический анализ и метод внутреннего стандарта могут применяться для определения содержания кварца, преобладающего в составе песчаников, а также присутствующего в терригенной части нефтенасыщенных карбонатных коллекторов. При обработке результатов измерений используется следующая система уравнений:

Александр Владимирович Песков (к.г.-м.н.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Валерия Александровна Ольховская (к.т.н.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

$$\begin{cases} \frac{I_{1}}{I_{2}} = \frac{K_{1}}{K_{2}} \cdot \frac{X_{1}}{X_{2}}, \\ \frac{I_{N-1}}{I_{N}} = \frac{K_{N-1}}{K_{N}} \cdot \frac{X_{N-1}}{X_{N}}, \\ \sum_{1}^{N} X_{i} = 1, \end{cases}$$
(1)

где *Х* – концентрации определяемых фаз;

I – интенсивности аналитических пиков определяемых фаз;

К – пересчетные коэффициенты;

N – количество фаз.

Измеряя отношение интенсивностей аналитических линий каждой фазы и фазы, принятой за стандартную, а также определяя постоянные коэффициенты на двойных смесях, по формулам (1) находят содержание всех минералов. Если в качестве внутреннего стандарта используется корунд, то для определения количества кварца ориентируются на карточки образцов кварца из картотеки PDF, где корундовое число – отношение интенсивности самого сильного пика кварца к пику корунда – варьирует от 3,05 до 3,6. В работе [2] приводится значение корундового числа 4,7. Поэтому при выполнении анализа возникает проблема, обусловленная отсутствием четкого понимания того, какое значение коэффициента пропорциональности необходимо использовать. Кроме того, в песчаниках, сцементированных кремнистым цементом, который представлен халцедоном (скрытокристаллическим кварцем), корундовое число, вероятно, будет меняться.

Известно, что на интенсивность дифракционных пиков может влиять степень совершенства кристаллического строения минералов, и от этого будет зависеть точность определения минералогического состава экспрессным методом. В данной работе приведены результаты исследования образцов кварца разного генезиса, для которых определялся индекс кристалличности, выбранный в качестве характеристики дефектности кристаллического строения. Подсчет индекса кристалличности осуществлялся приближенным аппроксимационным методом по измеренным рентгенографическим параметрам. Наряду с индексами кристалличности, коррелирующими со степенью совершенства, представлены результаты определения корундовых чисел образцов кварца и диагностированы их изменения, также зависящие от степени совершенства.

Измерения и анализ результатов

Для определения индекса кристалличности, размера блоков когерентного рассеяния (бкр) и микроискажений были выбраны образцы горного хрусталя, волжского агата, мориона, халцедона, яшмы из сборов геологоминералогического музея Самарского государственного технического университета и кварцевых песчаников из керна нефтяных скважин.

Образец халцедона был отделен от конкреции, состоящей из голубоватосерого халцедона и белого пористого кварца. Конкреции собирались в расположенном близ села Чекалино (Сергиевский район, Самарская область) карьере, в котором обнажены известняки и гипсы казанского яруса пермской системы. Халцедон установлен по шлифам в поляризованном свете.

Образец яшмы был отобран на Подгорненском месторождении (Борский район, Самарская область), где на берегу реки Кутулук вскрыты линзовидные

скопления в нижнем триасе галек кремнистых пород (кварцита, кварца, яшм, роговика, серпентенита, порфирита и др.), снесенные с Предуралья и Урала.

Два образца песчаника получены из керна, отобранного на Флёровской площади, расположенной в южной части Самарской области. Песчаник разнои мелкозернистый, кварцевый с кремнистым, порово-базальным, базальнопоровым, реже контактовым цементом. Кроме кварца в состав входят редкие акцессории – пирит и каолинит.

Образец мориона отобран в Шенталинском районе Самарской области.

Эксперименты проводились на электронном микроскопе JEOL JSM-6390A с разрешением до 3 нм. Полученные результаты обрабатывались с помощью пакета программ SmileShotTM. Рентгеноструктурный анализ выполнен на установке Thermo scientific ARL XtrA.

Для исследования образцы дробились и растирались в дистиллированной воде в агатовой ступке до получения густой суспензии. Полученную массу помещали в кювету. Для повышения надежности усредненных результатов применялся метод квадратования и квартования. При расшифровке полученных результатов использовалась картотека PDF.

Индекс кристалличности определялся по следующей формуле [3]:

$$K_{\rm H.K.} = 10 \cdot F \cdot a/b, \tag{2}$$

где F = 1,23 для используемого дифрактометра;

a – интенсивность дифракционного максимума, измеренная от вершины пика при $2\theta = 67.78^{\circ}$ до минимума в основании пика при $2\theta = 67.97^{\circ}$, на медном излучении;

b – интенсивность дифракционного максимума, измеренная от вершины пика при $2\theta = 67.78^{\circ}$ до минимума в основании пика при $2\theta = 67.3^{\circ}$.

Изображение пика схематично представлено на рис. 1, где по горизонтальной оси отложен угол дифракции 20 (град.), по вертикальной – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей (в произв. ед.). То же характерно и для всех остальных приведенных дифрактограмм.



Угол дифракции 20, град.

Рис. 1. Дублет пика 212 и параметры для определения индекса кристалличности

Хотя индекс кристалличности кварца не относится к фундаментальным параметрам и имеет относительное значение (от 10 до величин \leq 1), некоторые исследователи его рассматривают как основную структурную характеристику кварца. До сих пор не установлена, хотя и очевидна, его количественная зависимость от структурных параметров, таких как размеры кристаллитов и деформаций решетки из-за дефектов и механических напряжений [3, 4].

В ходе исследований производилась съемка дифрактограмм образцов кварца на медном излучении с $5-50^{0}$ для фазового анализа со скоростью 1^{0} в минуту. Для определения индекса кристалличности осуществлялась съемка квинтиплета в диапазоне от 67^{0} до 69^{0} при скорости сканирования детектора $0,25^{0}$ в минуту, для определения параметров совершенства кристаллического строения – съемка пиков *hkl* = 101; 202 также на скорости $0,25^{0}$ в минуту.

Дифрактограммы как результат рентгенографического анализа представлены на рис. 2–4. По дифрактограммам образцов кварца, зарегистрированным в диапазоне от 67^{0} до 69^{0} , установлен набор дифракционных максимумов с $2\theta = 67,78^{0}...67.97^{0}...68.13^{0}...67.78^{0}$ с hkl = 212; 203; 301.

Спектрограммы образцов, полученные методом энергодисперсионного анализа (ЭДА), приведены на рис. 5. В образцах помимо основных элементов Si и О выявлены второстепенные: Fe, Ca, Mg, Al. К примеру, в образце мориона Aкс-04 обнаружены: Fe – 21,6 %; Ca – 3,1 %; Al – 1,4 %; Mg – 0,4 % (см. рис. 5, *a*). По набору пиков дифрактограммы в образце кроме основного компонента кварца идентифицированы гетит и кальцит. Присутствие Al, вероятно, обусловлено примесью глины с содержанием менее 1 %, то есть ниже порога чувствительности рентгенографического анализа. В образце волжского агата (см. рис. 5, *e*) обнаружено незначительное содержание кальция и магния. Пик на дифрактограмме d = 2,89 анг. (см. рис. 2, *a*) указывает на присутствие следа доломита.

Обобщенные результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Рассмотрим полученные значения индекса кристалличности по исследованным образцам. Максимальному значению 10 соответствует индекс кристалличности горного хрусталя Урала. Его пики квинтиплета на дифрактограмме (см. рис. 3, *a*) имеют четкие контуры, хорошо разрешены. Близкие значения индекса кристалличности, как следует из табл. 1, имеют образец мориона ($K_{и.к.}$ = 9.6) и образец № 5 кварцевого песчаника Флёровской площади ($K_{и.к.}$ = 8,6).

Минимальным значением $K_{u.к.} = 1,55$ характеризуется яшма, рефлексы квинтиплета имеют значительно большие уширения и слабо разрешимы (см. рис. 3, *в*). Халцедон, агат и образец № 1 кварцевого песчаника имеют значения $K_{u.к.}$ соответственно 4,1; 4,8; 5,9. Относительно мориона рефлексы халцедона, агата и образца № 1 кварцевого песчаника более слабо разрешены и расширены.

Дифрактограммы агата, халцедона, яшмы, зарегистрированные при средней скорости сканирования детектора 1° в минуту, характеризуются также более широкими линиями. На этих же образцах и эталонном кварце при скорости сканирования детектора $0,25^{\circ}$ в минуту были отсняты дифракционные максимумы 101 и 202. Далее были получены физические уширения этих линий (см. табл. 1), произведен расчет параметров несовершенств кристаллического строения халцедона и мориона с использованием аппроксимационных функций: сочетаний Гаусс – Гаусс, Коши 1 – Коши 1, Гаусс – Коши 1 и Лауэ [5, 6, 7, 8].

Таблица 1

Характеристики кварца различного генезис
--

N⁰	Генетическое название	Место нахождения	Индекс кристал- личности	Физическое уширение пика 101, рад	Размер бкр, <i>D</i> , ангстрем (по пику 101 и формуле Селякова)	Элементы примесей по ЭДА	Примеси минера- лов
1	Горный хрусталь	Урал	10	_	-	_	_
2	Волжский агат	Берег р. Волги, г. Самара	4,1	0,0028	567	1,2%-Mg 3,7%-Ca	Следы доломита
2	Морион Акс-04	Шенталин- ский район,	9,6	0,0011	1435	21,6%-Fe, 3,1%-Ca, 1,4-Al	Кальцит, гетит
5	Морион Акс-05	Самарская обл.	9,6	0,0011	1435	1,3%-Fe, 0,8 %-Ca, 1,1% -Al	Кальцит, гетит
4	Халцедон	с. Чекалино, Сергиевский район, Самарская обл.	4,7	0,0015	1040	1,5%-Al	_
5	Яшма	Подгорнен- ское м-е, Борский р-н, Самарская обл.	1,5	0,0024	641	_	_
6	Кварцевый песчаник, обр. № 1	Флёровская пл., гл. отбора 4389,8 м	5,9	_	_	1,6%-Al	Следы доломита
7	Кварцевый песчаник, обр. № 5	Флёровская пл., гл. отбора 4391,0 м	8,6	_	_	1,4%-Al	_

Результаты расчета представлены в табл. 2. Процедура исследования предполагала выделение экспериментальной величины уширения $K_{\alpha 1}$ методом Речингера. Предварительный выбор аппроксимационной функции осуществлялся по критерию $B_{0.5}/B$, где $B_{0.5}$ – ширина линии на половине высоты пика, B – интегральная ширина линии. Полученные размеры бкр (D) при использовании функций Коши 1 – Коши 1, Гаусс – Коши 1 и Лауэ близки как для мориона, так и для халцедона (см. табл. 2). Отношение $\beta_2/\beta_1 = 1,09$ близко к отношению секансов, из чего следует, что уширения связаны в основном с малостью размеров блоков. Для мориона характерно большее значение бкр и индекса кристалличности по сравнению с халцедоном. Индекс кристалличности для ряда образцов кварца – мориона, халцедона, агата и яшмы – возрастает при снижении физического уширения линий 101 и 202. Значения размеров бкр D, рассчитанные по формуле Селякова аналогично [9], менее приемлемы.













Рис. 5. Спектрограммы энергодисперсионного анализа образцов кварца: *а* – морион (Акс-04); *б* – морион (Акс-05); *в* – волжский агат

Таблица 2

Значения размеров бкр (D) и микроискажений ($\Delta d/d$) мориона и халцедона, рассчитанные с применением различных аппроксимирующих функций

Минерал	hkl	-	Размер бкр, І	Микроискажения, ∆d/d		
	πκι	Гаусс – Гаусс	Коши 1 – Коши 1	Коши 1 – Гаусс	Лауэ	Гаусс – Коши
Морион	101, 202	1215	2440	2110	2270	0,00025
Халцедон	101, 202	615	1068	1065	1068	0,000043

Таблица 3

Корундовые числа для кварца различного генезиса

№	Генетическое	К	Относительная	K		
	название	(кварц 0,334	погрешность	Кварц 0,334	Кварц 0,334	Кварц 0,334
		нм / корунд	δ_x (%)	нм / корунд	нм / корунд	нм / корунд
		0,348 нм),		0,348 нм,	0,209 нм,	0,209 нм,
		по ширине		по высоте	по ширине	по высоте
1	Кварц (горный хрусталь, обр. № 1)	6,0	7	6,3	4,1	4,7
2	Кварц (горный хрусталь, обр. № 2)	6,8	15	7,2	5,1	5,3
3	Халцедон	5,1	11	4,1	2,95	2,64
4	Кварцевый песча- ник (Флёровская пл., обр. № 1)	6,7	12	6,63	3,83	4,77
5	Кварцевый песча- ник (Флёровская пл., обр. № 5)	6,13	8	7,6	3,5	5,68
6	Яшма	5,6	1	4,7	3,87	3,4
7	Кварц (PDF 00-005-0490)	4,80	_	-	3,6	_
8	Кварц (PDF 00-046-1045)	4,55	-	-	3,41	-
9	Кварц (PDF 01-070-7344)	4,07	_	_	3,05	_
10	Кварц [2]	6,27	_	_	4,7	_

Для получения корундовых чисел были выбраны два образца горного хрусталя двух месторождений, халцедон, яшма и два образца кварцевого песчаника Флёровской площади (табл. 3). Исследования проводились при 4-кратной перенабивке кюветы. Корундовые числа определялись относительно двух пиков корунда 0,348 и 0,209 нм при скорости сканирования детектора 0,25⁰ в минуту. Значения корундовых чисел рассчитывались по интегральной ширине и высоте пика. Подсчитывалась относительная погрешность δ_x (%) для *К* кварца 0,334 нм относительно пика корунда 0,348 нм, измеренная по интегральной ширине пика:

$$\delta_{x} = \frac{\sigma_{x}}{\bar{x}}, \qquad (3)$$

где δ_x – относительная погрешность;

 \overline{x} – среднее значение измерений;

 $\sigma_{\rm r}$ – среднее квадратичное отклонение.

Если рассматривать реальное корундовое число, определенное относительно пика корунда 0,209 нм, то тенденция к его увеличению с ростом степени совершенства прослеживается вполне отчетливо (см. табл. 3). Для большинства образцов корундовые числа приближаются к значению 3,6 для образца кварца (PDF № 00-005-0490).

Что касается альтернативного корундового числа, то по сравнению с яшмой, характеризующейся минимальным индексом кристалличности, а также халцедоном, значения, полученные для более совершенных образцов горного хрусталя и кварцевого песчаника, также существенно выше.

Разнообразие в корундовых числах для образцов кварца из картотеки PDF подтверждается альтернативными результатами эксперимента. Очевидно, для корректного количественного анализа необходимы эталонные образцы конкретного месторождения и выполнение работ по уточнению степени совершенства кристаллического строения. Это позволит детализировать представление о геологическом строении и свойствах пород, диагностируя в них наряду с чистым кварцем включения скрытокристаллического кремнистого цемента с иным значением корундового числа.

Заключение

С помощью рентгенографических измерений для образцов кварца различного генезиса получены индексы кристалличности и параметры совершенства кристаллического строения, рассчитаны корундовые числа и установлена связь между индексом кристалличности и физическими уширениями дифракционных параметров.

Корундовое число для халцедона значительно меньше, чем для ряда образцов кварца изученных месторождений. Целесообразно провести дополнительные исследования образцов халцедона, агата, яшмы разных месторождений, что, возможно, позволит установить зависимость, выражающую уменьшение корундового числа для минералов группы кварца при увеличении их дефектности.

Используя количественные оценки параметров кристаллической структуры кварца, можно уточнять минералогический состав нефтесодержащих горных пород, традиционно определяемый с использованием поляризационного микроскопа. Полученные параметры целесообразно использовать в качестве дополнительной характеристики при описании гранулометрического состава пород.

Авторы выражают признательность директору геологоминералогического музея СамГТУ А.А. Сидорову, руководителю лаборатории РДЭЗМ СамГТУ С.А. Стеценко и сотруднику лаборатории В.А. Новикову за помощь при проведении экспериментов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Песков А.В., Ольховская В.А. Экспрессная оценка содержаний минеральных фаз в механических примесях при добыче нефти // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 3. – С. 43-53.
- Шванов Ю.А., Герасимов В.Н., Попов Б.Л., Слуцкин К.Л. Автоматизация рентгенографического количественного фазового анализа породообразующих минералов // Рентгенография минерального сырья и ее прикладное значение. – М.: ВИМС, 1984. – С. 76-100.
- Murata K.J., Norman M.B. An index of crystallinity for quartz // American Journal of Science. 1976. Vol. 276. – P. 1120-1150.
- Юргенсон Г.А., Тумуров Г.Т. О совершенстве кристаллического строения жильного кварца // Известия вузов. Геология и разведка. – 1980. – № 6. – С. 50-59.
- 5. Нагорнов В.П., Смыслов Е.Ф. Аналитические выражения для определения размеров блоков и величин микроискажений в рентгеновском методе аппроксимации. Рег. № 275–81. Деп. УДК 539.26. Аннотация опубл. в журнале «Известия вузов. Физика», 1981. Т. XXIV, № 3. С. 123.
- Нагорнов В.П. Аналитическое определение параметров субструктуры деформированных поликристаллов в рентгеновском методе аппроксимации с использованием функций Коши // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 28. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1982. – С. 67-71.
- Нагорнов В.П. К вопросу аналитического определения параметров тонкой кристаллической структуры с помощью функций Гаусса и Коши // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 32. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е. 1984. – С. 24-28.
- Смыслов Е.Ф., Нагорнов В.П. Простой критерий выбора аппроксимирующих функций // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 34. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1985. С. 140-141.
- Садовничий Р.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород максовской залежи // Труды Карельского научного центра РАН. – 2015. – Ноябрь.

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2016 г.

MEASURING X-RAY-GRAPHICAL PARAMETERS OF QUARTZ FOR STANDARDLESS QUICK ASSESSMENT OF MINERAL CONTENTS

A.V. Pescov, V.A. Olkhovskaya

Samara State Technical University 244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

Results of determining a perfection level of a quartz group mineral lattice pattern through the quantitative X-ray diffraction method are given here. Crystallinity indexes that correlate with a perfection level are obtained; their dependence on structural diffraction parameters is defined as well. Corundum coordination numbers for quartz of various genesis are calculated in order to promptly clarify the mineralogical composition of oil rocks and mechanical admixtures in well streams.

Keywords: diffraction peak, intensity, internal standard method, corundum coordination number, crystallinity index.

Alexander V. Pescov (Ph.D. (Geologo-Mineralogical)), Associate Professor. Valeriya A. Olkhovskaya (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

УДК 536.46

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГРАНУЛ КОМПОЗИТА FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC

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

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

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) получены гранулы композита FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃-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 перспективными материалом для магнитноабразивной 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 (CBC), который является более энергоэффективным, быстрым и не требующим сложного оборудования для проведения процесса [7].

Работа [8] посвящена получению порошков состава Fe-TiC методом CBC 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 CBC 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 CBC 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 CBC 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-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC методом CBC 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

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

Характеристики исходных материалов

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

СВС-реакция:

термитная реакция:

$$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe + 752,4$$
кДж/моль. (2)

Из исходных порошков отдельно изготавливались гранулы CBC-шихты (Ti+C) и гранулы термитной шихты (Fe₂O₃+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* – Fe₂O₃+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:

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 Fe₂O₃ + 2Al 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: *a* − 40 %; *b* − 50 %; *e* − 60 %; *c* − 70 %; *d* − 80 %; *e* − 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.



Таким образом, в результате проведенного эксперимента был получен композит FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC.

Микроструктурный анализ (рис. 7) показывает, что гранулы продукта реакции представляют собой композиционный материал с матрицей состава FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃, в которой распределены зерна TiC.

Средний элементный состав фаз представлен в табл. 2.



Рис. 7. Микроструктура гранул продукта реакции

Таблица 2

C	редний	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	
С	5,47	18,33	14,13	31,89	
0	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 Fe₃Al 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:

$$Fe_2O_3 + 2Al + Ti + C \rightarrow x_1FeAl + x_2Fe_3Al + x_3Al_2O_3 + x_4TiC + x_5TiO_2 + x_6CO\uparrow(3)$$

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

Предположение об образовании TiO_2 сделано на основании того, что в данном оксиде титана количество кислорода максимально. Однако фактически возможно образование другого оксида, смеси оксидов титана или оксикарбида титана TiC_xO_y .

Отсутствие фазы 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 FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC энергоэффективным методом CBC. 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Исследование СВ синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты насыпной плотности // Ш Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике». К 85-летию академика А.Г. Мержанова. Черноголовка, ИСМАН, 2016 г. – 232 с.
- 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 Selgpropagating High Tempera-ture Synthesis. Abstract Book. Antalya, 2015. P. 95.
- 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.
- 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.
- Патент 2161548 РФ. Способ получения порошков тугоплавких соединений / А.П. Амосов, Д.В. Закамов, А.Г. Макаренко, А.Б. Окунев, А.Р. Самборук, Б.С. Сеплярский. Зарег. 10.01.2001. Патентообладатель: СамГТУ.

Статья поступила в редакцию 2 февраля 2017 г.

SELF-PROPAGATING HIHG-TEMPERATURE SYNTHESIS OF FEAL-FE₃AL-AL₂O₃-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-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC composite are obtained by the method of selfpropagating 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.