

А.С.Д. № 21
9.2.97

Челябинский государственный технический университет

На прозах рукописи

СЕНИН Анатолий Владимирович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ПО СПОСОБУ "КОНДЕНСИРОВАННОЕ ГОРЕНЬЕ - ПРОПИТКА"

Специальность 02.00.04. - "Физическая химия"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск - 1994

Работа выполнена на кафедре "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского государственного технического университета.

Научный руководитель — доктор технических наук,
профессор ИМАИЛОВ Г.Г.

Научный консультант — кандидат технических наук,
доцент ПАШКЕЕВ И.Ю.

Официальные спонсоры: доктор химических наук,
профессор ИЗМАИЛОВ Ю.Г.;
кандидат химических наук,
доцент НИСС Г.М.

Ведущее предприятие — Научно-исследовательский институт
металлургии, г.Челябинск.

Защита состоится 23 марта 1994 г., в 14.00 ,
на заседании специализированного совета № 063.13.03
при Челябинском Государственном Техническом Университете.

Адрес: 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76,
ЧГТУ, Ученый совет университета, тел.39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧГТУ.

Автореферат разослан "___" 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
канд. физ.-мат. наук

Бескадов Г.Н.

Актуальность работы. Металлокерамические композиционные материалы (керметы) находят широкое применение в технике благодаря своим особым свойствам, сочетающим пластичность металла и прочность, твердость, износостойкость керамики. Большинство существующих способов изготовления металлокерамических материалов и изделий из них многостадийны, длительны, требуют применения дефицитных металлических и керамических порошков и специального оборудования, размер получаемых изделий обычно невелик. В то же время в некоторых случаях можно предложить более простые методы изготовления, базирующиеся на известных технологических приемах, применении доступного оборудования и недефицитных материалов.

В настоящей работе предлагается один из таких возможных способов. Его отличительной особенностью является сочетание в одной операции, без разделения во времени, традиционно самостоятельных стадий изготовления пористой керамической заготовки, ее пропитки расплавом металла и возможности одновременного формирования изделия конечных размеров. В основу получения металлокерамической заготовки заложен процесс аллюминотермического восстановления оксидных материалов, реализующийся в режиме послойного конденсированного горения шихты. Исходная шихта формуется в виде брикета требуемых размеров и помещается в расплав металла, например сталь. При контакте с металлом в брикете инициируются экзотермические реакции восстановления оксидов - конденсированное горение, - которое самопроизвольно распространяется от поверхности брикета к его центру. В результате, в расплаве металла формируется металлокерамическая заготовка блочной структуры, состоящая из высокоглиноземистого керамического каркаса, в порах которого, частично заполняя их, находится металлический продукт восстановления. Вслед за горением осуществляется пропитка каркаса внешним металлом. В результате пропитки происходит перелегирование металлической матрицы кермета и формируется конечный металлокерамический материал блочной макроструктуры, представляющий собой единство взаимопроникающих друг в друга непрерывных металлической и керамической матриц. Этот материал можно либо извлечь из металла и использовать самостоятельно, либо оставить в нем. В последнем случае при затвердевании внешнего металла будет сформировано изделие с металлокерамической сердцевиной.

Предлагаемый способ базируется на известных процессах, однако имеет свои особенности, которые требуют дополнительной

проработки. Например, основа металлокерамического материала формируется в результате высокотемпературного химического превращения исходных веществ. Возникает необходимость разработать термодинамический метод расчета, который позволил бы прогнозировать состав металлокерамики, температуру горения, а также позволял бы выявить, каким образом и в каких пределах можно воздействовать на состав и структуру металлокерамического материала. Необходимо также исследовать особенности процессов конденсированного горения и пропитки материалов, находящихся в оболочке из жидкой стали. При этом надо учитывать жесткую взаимообусловленность всех стадий процесса формирования металлокерамики.

Разработка физико-химических основ процесса формирования металлокерамических материалов в оболочке из жидкой стали позволяет создать базовый многоцелевой технологический способ, который в различных вариантах может быть применен для решения конкретных задач.

Цель работы. Изучить физико-химические основы процесса формирования металлокерамических материалов, получаемых по способу "конденсированное горение - пропитка" в оболочке из жидкой стали.

Для достижения указанной цели в работе поставлены следующие задачи.

1. Отработать методику расчета фазовых равновесий, реализующихся при конденсированном горении шихтовых материалов.
2. Отработать методику расчета температуры процесса алюминотермического восстановления для случая формирования металлокерамики. Установить зависимость возможной температуры процесса восстановления от состава шихты и внешних условий.
3. Установить зависимость длительности прогорания шихтовых брикетов от состава шихты и внешних условий.
4. Определить возможные режимы и длительность пропитки сталью металлокерамического продукта горения.
5. Подобрать исходные материалы и составы шихт, позволяющие получать металлокерамический материал требуемого состава и макро-структуры.
6. Разработать технологические принципы изготовления металлокерамических материалов по способу "конденсированное горение - пропитка". Опробовать основы способа путем изготовления макро-образцов в лабораторных и промышленных условиях.

Научная новизна. На основании выявленных физико-химических закономерностей впервые разработаны основы принципиально нового технологического способа изготовления металлокерамических материалов, получаемых непосредственно в расплаве металла в результате конденсированного горения и пропитки шихтовой заготовки.

Установлены физико-химические особенности процессов конденсированного горения и пропитки оксидно-металлических материалов, находящихся в оболочке из жидкой стали: длительность зажигания и горения шихты; режимы и длительность пропитки продукта горения; условия опережающего формирования металлокерамики по сравнению с затвердеванием стальной оболочки.

Разработан новый вариант метода расчета высокотемпературных фазовых равновесий. Особенностями метода являются: определение количества, состава и массы равновесных фаз по составу и массе исходной системы с использованием констант химического равновесия и уравнений материального баланса; учет взаимовлияния компонентов жидкых металлических и неметаллических растворов на равновесное состояние системы; возможность установить закономерности чередования фазовых равновесий при изменении состава исходной системы и температуры равновесного состояния.

Систематизированы, дополнены, согласованы термодинамические данные для расчета фазовых равновесий: энергетические параметры термий жидкых металлических и оксидных растворов; температурные зависимости констант равновесия химических реакций между компонентами металла и различными типами оксидных и карбидных неметаллических фаз.

Разработанный метод применен к анализу фазовых равновесий, реализующихся при алюминотермическом восстановлении многокомпонентных оксидно-металлических высокохромистых систем в случае формирования металлокерамических композиционных материалов. Получены новые данные о закономерностях перераспределения элементов между жидким металлом и различными типами твердых, жидких и газообразных неметаллических фаз.

Практическая значимость работы. Разработан метод расчета фазовых равновесий, применимый для теоретического анализа большого числа высокотемпературных процессов, связанных с изменением фазового и химического состояния вещества.

Разработаны физико-химические основы и впервые создан базо-

ый вариант многоцелевого способа изготовления металлокерамических материалов и стальных изделий с металлокерамической сердцевиной. Применимость способа и управляемость технологическим процессом проверены при изготовлении представительного числа модельных деталей в лабораторных и промышленных условиях. Способ может быть рекомендован, например, для изготовления недеформируемой металлокерамической сердцевины штампов изотермической штамповки; для создания износостойких металлокерамических рабочих органов мельничного оборудования; для изолирования зредных отходов в металлокерамической сердцевине стальных контейнеров.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом АН СССР на 1986-1990 годы по проблеме 2.26 "Физико-химические основы металлургических процессов", раздел 2.26.1.1. "Исследование фазовых равновесий при получении абразивных материалов на основе корунда и разработка новых гетерогенных материалов", и в соответствии с Межвузовской программой научно-исследовательских работ на 1990-1993 годы "Новые ресурсосберегающие металлургические технологии", раздел 2.3 "Разработка термодинамических моделей и расчет диаграмм состояния легированных железоуглеродистых систем".

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Всесоюзное научно-техническое совещание "Хром-84", Киев, 1984; VIII Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву, Ташкент, 1986; VI Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 1986; VII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу, Фрунзе, 1988; Всесоюзная научно-техническая конференция "Физико-химия процессов восстановления металлов", Днепропетровск, 1988; Всесоюзное совещание и семинар по исследованию, разработке и применению сплавов хрома в промышленности "Хром-88", Киев, 1988; VII Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Челябинск, 1990; Десятая Всесоюзная конференция по физико-химическим основам металлургических процессов, Москва, 1991; Международная научно-техническая конференция "Актуальные проблемы фундаментальных наук", Москва, 1991; XI Всесоюзная конференция "Поверхностные явления в расплавах и технологиях новых материалов", Киев, 1991; Четвертая ежегодная конференция Ядерного Общества, Нижний Новгород, 1993.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка литературы из 141 наименования, трех приложений; содержит 146 страниц основного текста, 40 таблиц, 70 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Основываясь на имеющихся литературных данных по свойствам металлических, керамических и металлокерамических материалов в работе в качестве целевого выбран металлокерамической композиционный материал блочной макроструктуры, состоящий из керамической матрицы на основе оксида алюминия и металлической матрицы - железо-хромового легированного сплава. Этим объясняются некоторые конкретные особенности работы, например, выбор исходных материалов, тип анализируемых равновесий, температурные условия процесса формирования металлокерамики.

Параметрическое обеспечение методики расчетов высокотемпературных фазовых равновесий

В работе анализировали фазовые равновесия в системе Fe-Cr-Al-Si-Ti-Mn-Mg-C-O.

Активности компонентов жидких металлических растворов системы Fe-Cr-Al-Si-Ti-Mn-Mg-C рассчитывали в соответствии с теорией регулярных растворов:

$$RT \ln a_k = RT \ln x_k + \sum_{i=1}^n x_i \cdot Q_{ik} - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij}, \quad (1)$$

где a_k , x_k - активность и мольная доля k-го компонента расплава; Q_{ij} - энергетический параметр теории регулярных растворов (энергия взаимообмена). Энергии взаимообмена брали или рассчитывали по литературным данным, при этом проверяли значения Q_{ij} на согласованность между собой по следующим критериям: адекватное описание зависимости активности компонентов от состава раствора; соответствие парциальным и интегральным теплотам смешения при образовании растворов; соответствие диаграммам плавкости двойных систем; адекватное описание растворимости компонентов в металлических

расплавах; соответствие параметрам взаимодействия Багнера.

Активности компонентов жидкок оксидных растворов системы $\text{FeO}-\text{CrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{MnO}$ рассчитывали по варианту теории субрегулярных ионных растворов с общим анионом, учитывающему зависимость координационного числа катионов от состава:

$$\begin{aligned}
 \text{RTln}a_s = & \nu_s \cdot (\text{RTln}X_s + \sum_{i=1}^{m-1} (x_i^2 Q_{i111s} + 2x_i^2 x_j Q_{i112s} + 3x_i x_j^2 Q_{i113s}) + \\
 & + \sum_{j=s+1}^m (3x_i^2 x_j Q_{i222s} + 2x_i x_j^2 Q_{i223s} + x_j^3 Q_{i224s}) - \\
 & - 3 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^2 x_j Q_{i111j} + x_i^2 x_j^2 Q_{i112j} + x_i x_j x_k Q_{i113j}) + \\
 & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^2 x_j Q_{i111s} + x_i x_j^2 Q_{i113s} + 2x_i x_j x_k Q_{i114s}) + \\
 & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{k=s+1}^m (x_i^2 x_k Q_{i111k} + 2x_i x_k x_l Q_{i112k} + x_i x_k x_l^2 Q_{i113k}) + \\
 & + \sum_{j=s+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m (2x_i x_j x_k Q_{i222k} + x_i^2 x_k Q_{i223k} + x_j x_k^2 Q_{i224k}) - \\
 & - 3 \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{i111k} + x_i x_j^2 x_k Q_{i112k} + x_i x_j x_k^2 Q_{i113k})). \quad (2)
 \end{aligned}$$

где x – ионные доли компонентов шлака; m – количество компонентов в шлаке; ν_s – количество катионов в молекуле s -го компонента шлака; i, j, k, l – порядковые номера катионов при суммировании; Q_{ijk1} – энергетические параметры теории. Данный вариант теории и параметрическое обеспечение разработаны на кафедре физической химии ЧТУ. Отсутствующие значения параметров для систем $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ определены в настоящей работе по соответствующим диаграммам состояния.

Фазовые равновесия описывали с помощью уравнений обменных химических реакций между компонентами жидкого металла и неметаллических фаз: жидкими и твердыми оксидами $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{TiO}_2, \text{MnO}$; газообразными оксидами углерода; карбидами титана, кремния, хрома; графитом. Значения констант равновесия рассчитывали методом комбинирования данных, при этом делали аналитическое сравнение значений констант из разных источников, а также изучали практику использования констант при расчетах химических равновесий высокотемпературных процессов.

Методика расчетов и расчет составов равновесных баз при аллюминотермическом восстановлении оксидных материалов

В качестве основы методики расчета фазовых равновесий выбран метод диаграмм состояния. Расчеты настроены таким образом, чтобы по известному составу и массе шихты определить, какие продукты и в каком количестве получается после приведения исходной системы к состоянию равновесия при температуре процесса. В этом случае решение уравнений закона действующих масс для реакций фазообразования и уравнений материального баланса осуществляется совместно, а каждому составу шихтовых материалов отвечает единственный по количеству и составу варикт продуктов взаимодействия. Например, в системе Fe-Al-O при восстановлении Fe_2O_3 алюминием фигуративная точка состояния системы должна лежать на линии сечения Fe_2O_3 -Al (рис.1). При расчетах анализировали часть сечения ab, приходящуюся на гетерогенную область равновесия металла и оксидных фаз. Состав металла определяли на линии cd, являющейся изотермическим сечением поверхности растворимости компонентов в металле, а состав оксидных фаз - на линии квазибинарного сечения FeO - Al_2O_3 .

Для отработки методики выполнена серия расчетов в простых системах, являющихся составными частями более сложных систем. На рис.2 приведены диаграммы фазовых равновесий, реализующихся при восстановлении Fe_2O_3 алюминием. Контрастными линиями обозначены границы фазовых равновесий. С точки зрения формирования композиционного материала диаграмма дает следующую информацию. Варьируя состав шихты (расход алюминия) можно получить керамическую матрицу из корунда (область равновесий V), из корунда и герцинита (область IV), или только из герцинита (область III). Изменяя температуру процесса можно влиять на макроструктуру материала и механизм формирования композита. Например, если при получении композита с керамической матрицей на основе герцинита температура процесса будет выше 1800 °С, то в зоне горения может произойти полное расслоение жидких оксидов и металла - и не будет получена блочная макроструктура металлокерамики. При формировании керамического каркаса на основе корунда лучше вести процесс при температурах 1800...2000 °С. В этом случае процесс идет через область VI равновесия металла с оксидным расплавом и твердым оксидом алюминия. При этом обеспечивается неполное расслоение продуктов в зоне горения и прочное сцепление отдельных фрагментов керамического каркаса за счет реализации стадии жидкокристаллического спекания. Методика позволяет также проследить за изменением состава и коли-

Схема фазовых равновесий в системе Fe-Al-O
при температурах 1600...1700 °C

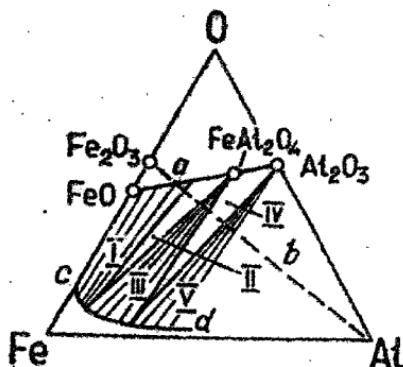
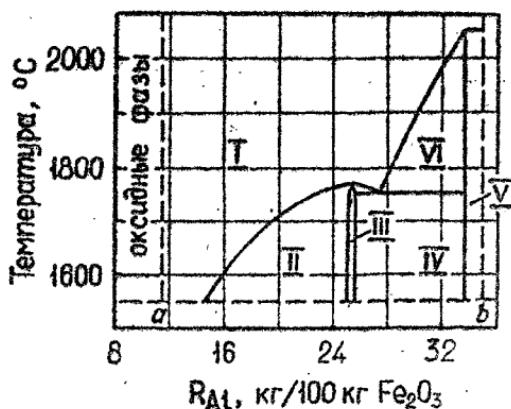


Рис.1.

Фазовые равновесия, реализующиеся в системе Fe-Al-O
при восстановлении Fe_2O_3 алюминием



Области на диаграмме соответствуют фазовым равновесиям:

- I - "[металл] - (жидкие оксиды)";
- II - "[металл] - (жидкие оксиды) - / FeAl_2O_4 /";
- III - "[металл] - / FeAl_2O_4 /";
- IV - "[металл] - / FeAl_2O_4 / - / Al_2O_3 /";
- V - "[металл] - / Al_2O_3 /";
- VI - "[металл] - (жидкие оксиды) - / Al_2O_3 /".

Рис.2

чества равновесных фаз при изменении составе шихты и температуры процесса.

Применяемая методика и термодинамические данные позволили с единых позиций рассчитать фазовые равновесия в хромсодержащих системах, в широкой области составов – от 0 до 100 мас.% хрома в металле. На рис.3,4 приведены диаграмма фазовых равновесий и данные по изменению состава и количества равновесных фаз для случая восстановления смеси оксидов железа и хрома алюминием.

В процессах изготовления композитов для изменения условий смачиваемости керамики металлом используют поверхностно-активные вещества, например титан. Представляло практический интерес проанализировать поведение титана в процессе горения. В результате расчетного анализа установлено, что титан наравне с алюминием участвует в процессе восстановления, в переход титана в металлическую матрицу начинается лишь при расходах алюминия, близких к стехиометрически необходимому на процесс восстановления. Проанализировано также поведение титана и углерода при их совместном нахождении в шихте (углерод вводится для увеличения прочностных характеристик металлической матрицы). При температурах горения титан и углерод могут образовывать карбид титана, тем самым понижая растворимость друг друга в металле. На рис.5 приведена диаграмма фазовых равновесий для этого случая. Установлено, что достичь одновременно высоких концентраций титана и углерода в металле сложно, большая концентрация титана в металле (до 4 мас.%) может быть получена при высокой температуре непосредственно в зоне горения в момент формирования макроструктуры керамики. Приведенная диаграмма позволяет получить и другую информацию, связанную с формированием композиционного материала. Например, наличие углерода в шихте более 3 кг нежелательно, т.к. при высоких температурах (линия a_1b_1) возможно образование газовой фазы, что может привести к "всплытию" металла и затруднить плавку. Линии b_1c_1 дают информацию об устойчивости к растворению в металле карбидной фазы, которая может быть введена в шихту для создания оксидно-карбидной керамической матрицы композита.

Далее в работе исследовано перераспределение элементов между металлическим и неметаллическими продуктами восстановления материалов, которые предполагалось использовать для получения модельных образцов металлокерамики. Установлена степень перехода элементов в металлический продукт восстановления в зависимости от состава шихты, расхода алюминия на процесс, температуры процесса.

Диаграмма фазовых равновесий, реализующихся в системе Fe-Cr-Al-O при восстановлении смеси Fe_2O_3 , Cr_2O_3 алюминием, $t=1900^\circ\text{C}$

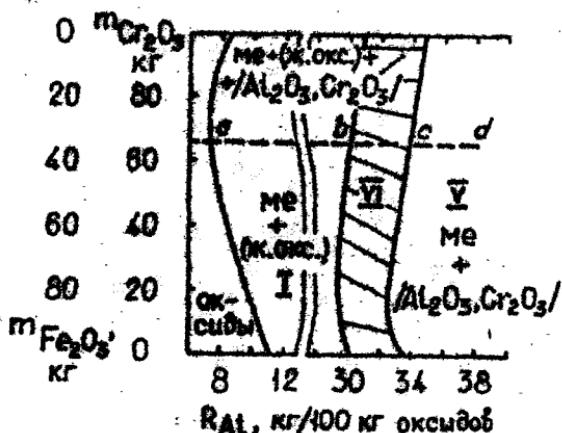


Рис.3

Изменение количества и состава равновесных faz вдоль линии abc

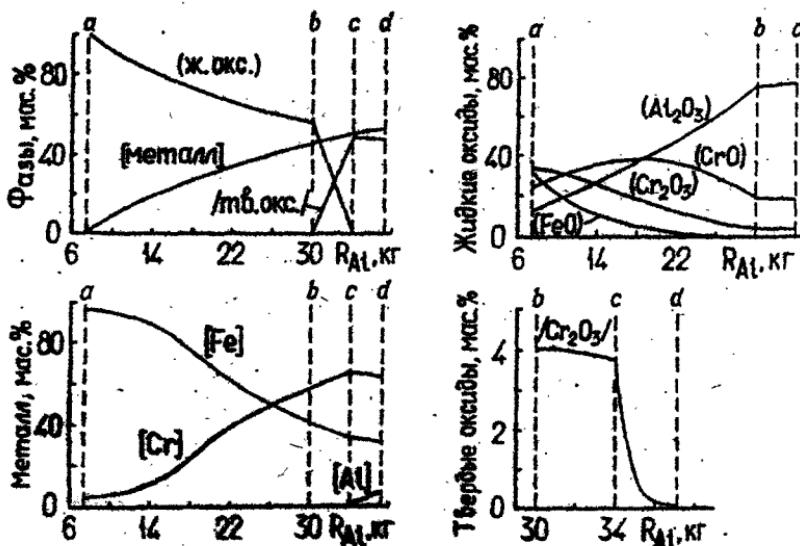
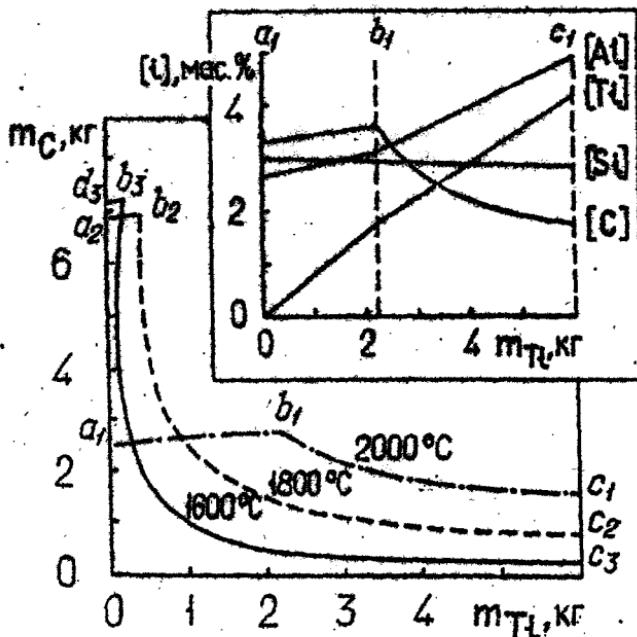


Рис.4

Диаграмма фазовых равновесий для шихт, содержащих титан и углерод



В шихте: соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 34\text{кг}/66\text{кг}$;
расход алюминия 1,05 от стехиометрически необходимого.

Соотношение концентраций в металлическом продукте восстановления
 $[\text{Fe}]/[\text{Cr}] = 1/3$ при средней концентрации $[\text{Cr}] = 65$ мас.%

Линии соответствуют границам фазовых равновесий:

- $a_1 b_1$ - "металл" - (жидкие оксиды) - газ (CO, CO_2)";
- $b_1 c_1$ - "металл" - (жидкие оксиды) - $/\text{TiC}/$ ";
- $a_2 b_2$ - "металл" - $/\text{Al}_2\text{O}_3/$ - газ (CO, CO_2)";
- $b_2 c_2$ - "металл" - $/\text{Al}_2\text{O}_3/$ - $/\text{TiC}/$ ";
- $d_3 b_3$ - "металл" - $/\text{Al}_2\text{O}_3/$ - графит";
- $b_3 c_3$ - "металл" - $/\text{Al}_2\text{O}_3/$ - $/\text{TiC}/$ ".

Рис.5

Применимость методики расчетов и термодинамических данных подтверждены путем сопоставления расчетных значений степеней перехода элементов с экспериментальными данными, наблюдаемыми в практике алюминотермического производства различных металлов, ферросплавов и лигатур, а также химическим и микрорентгеноспектральным анализом металлокерамического материала, полученного в промышленных условиях при изготовлении модельных образцов.

Тепловой баланс и температура процесса алюминотермического восстановления

Особенность формирования блочной макроструктуры металлокерамики состоит в том, что продукты восстановления (металл и оксидные фазы) не должны полностью расслойиться за время нахождения в зоне горения. Это возможно, например, если температура горения не превышает температурного интервала затвердевания высокоглиноземистой керамики, формирующей каркас композиционного металлокерамического материала.

Возможная температура горения и ее зависимость от состава шихты определяются из анализа теплового баланса процесса восстановления путем сопоставления статей прихода и затрат теплоты. Для реализации расчетов созданы алгоритм и программа машинного расчета теплового баланса; составной частью программы является расчет равновесного состава продуктов алюминотермического восстановления, методика которого изложена ранее. Расчетным анализом и экспериментально установлено, что основным источником теплоты в процессе восстановления являются химические реакции горения (80...95 отн.% от общего прихода теплоты). Максимальные температуры горения 1700...2100 °С, обеспечивающие формирование блочной макроструктуры металлокерамики, достигаются при тепловыделении в химических реакциях 40...60 кДж на грамм-атом шихты.

Применимость методики расчета подтверждена путем сопоставления с фактическими температурами горения шихт в лабораторных и промышленных условиях, а также путем экспериментального калориметрического определения теплот горения некоторых шихт.

Определение длительности затвердевания стальных деталей с металлокерамической сердцевиной

Проверку применимости основ разрабатываемого способа проводили в лабораторных и промышленных условиях путем изготовления

методом литья модельных деталей с металлокерамической сердцевиной, имеющих форму плоского параллелепипеда. Детали отличались по весу: крупногабаритные массой от 200 до 800 кг с одной и двумя металлокерамическими прослойками, и мелкосортные массой от 10 до 20 кг с одной прослойкой. Выбранные типы деталей позволяли исследовать условия формирования металлокерамики в двух крайних случаях - при длительном и малом времени существования жидкой стали. В данном варианте длительность существования жидкой стали является отправной точкой при отработке временных характеристик процессов горения и пропитки, т.к. они должны завершиться до момента затвердевания стальной оболочки.

На основании известных методик рассчитана длительность затвердевания стали в различных частях деталей. Предварительно определены теплофизические характеристики материала шихтового брикета. Установлено, что в крупногабаритных деталях жидкий металл в контакте с брикетом может находиться в течение 70...170 минут, в мелкосортных - до 5 минут. Результаты расчета подтверждены путем измерения температуры стали в форме во время затвердевания крупногабаритных деталей.

Определение длительности прогорания шихтовых брикетов

Длительность прогорания шихтовых брикетов состоит из двух составляющих: времени зажигания (это время формирования устойчивой зоны горения в поверхностных слоях брикета) и времени перемещения зоны горения по шихтовому брикету. Путем термометрирования процесса горения шихтовых брикетов определено, что линейная скорость перемещения зоны горения составляет 0,2...0,6 мм/с для шихт на основе хромового концентрата, и 0,9...1,1 мм/с для шихт на основе гематита. Ширина зоны горения составляет 9...14 мм и 2...4 мм для каждого типа шихты соответственно. Экспериментально установлена зависимость времени зажигания от соотношения объемов и толщины слоев металла и шихтового брикета в модельных образцах, и от термичности шихты. Применимость результатов подтверждена при термометрировании процесса горения шихтовых брикетов непосредственно в затвердевающих деталях в промышленных условиях.

Установлено, что в крупногабаритных деталях время прогорания шихты составляет 8...12 отн.% от длительности затвердевания детали, при этом на время зажигания приходится 66...80 отн.%, а на время перемещения зоны горения - 20...34 отн.% от времени прогорания. В мелкосортных деталях время прогорания составляет 10...50

отн.% от длительности затвердевания, а соотношение между временем зажигания и временем перемещения зоны горения примерно такое же, как в крупногабаритных отливках.

Определение длительности пропитки сталью металлокерамического продукта алuminотермического восстановления шихтовых материалов

На основе расчетного анализа и экспериментальных результатов установлено, что пропитка металлокерамического продукта восстановления сталью осуществляется преимущественно как пропитка крупнопористого тела с капиллярами диаметром более 100 мкм под действием атмосферного давления, гидростатического напора жидкости и за счет разрежения, которое создается в порах брикета при горении путем связывания газообразных кислорода и азота в конденсированные оксиды и нитриды. Поверхностные силы обеспечивают пропитку капилляров диаметром менее 50 мкм и прочное сцепление металлической и керамической матриц.

Установлено, что пропитка начинается сразу после прогорания шихтового брикета, когда в порах создано разрежение. Относительные временные характеристики процесса пропитки одинаковы для крупногабаритных и мелкосортных деталей, для лабораторных и промышленных условий. Основная масса металла (80...85 отн.%) впитывается за короткий промежуток времени, составляющий 8...10 отн.% от общей длительности пропитки. Суммарное время прогорания и пропитки брикетов по отношению к длительности затвердевания деталей имеет следующие значения: крупногабаритные детали - 10...15 отн.% от длительности затвердевания; мелкосортные - 15...65 отн.%.

Исходные материалы и составы шихт для получения металлокерамических композитов

При отработке основ способа использованы следующие шихтовые материалы: восстанавливаемые оксидные материалы - хромовый концентрат, гематит, оксиды кремния и титана; металлические материалы - ферротитан, ферромарганец, феррохром, хром углеродистый, железо-хром-алюминиевая лигатура; восстановитель - порошковый алюминий; упрочняющие керамическую матрицу наполнители - зерна нормального и хромитанового электрокорунда фракции 0,8...3,0 мм. Рудные материалы и ферросплавы использовали после измельчения до фракции менее 0,2 мм. Для шихтовых брикетов крупногабаритных деталей в качестве основного оксидного компонента использовали

хромовый концентрат, что позволило получить в сердцевине отливок металлокерамический материал блочной макроструктуры, состоящий на 18 мас.% из аллюмагниевой шпинели, на 6 мас.% из зерен корунда и на 76 мас.% из металлической матрицы состава стали 30Х13. Шихту брикетов для мелкосортных деталей составляли на основе гематита, что обеспечивало более быстрое прогорение и пропитку брикетов в условиях малого времени существования жидкой стали. Состав шихты обеспечивал получение металлокерамического материала, состоящего на 9 мас.% из корундовой керамической матрицы, на 10 мас.% из зерен корундового наполнителя и на 81 мас.% из металлической матрицы состава штамповой стали 7Х4.

Технологическая схема процесса изготовления деталей о металлокерамической сердцевиной

В результате выполненных исследований разработана базовая технологическая схема процесса изготовления методом литья стальных деталей с металлокерамической сердцевиной. Технология предусматривает использование недефицитных шихтовых материалов и применение стандартных технологических операций и оборудования для изготовления отливок в литейных цехах.

Технологическая схема состоит из трех параллельных потоков: изготовление литейной формы; изготовление шихтовых брикетов по технологии формовки стержневых элементов литейных форм; подготовка жидкой стали. Эти потоки соединяются на стадиях сборки формы и заливки стали в форму. После заливки, без вмешательства извне, в форме образуются детали с металлокерамической сердцевиной. После охлаждения следует разделка формы и термообработка деталей. По приведенной технологической схеме в лабораторных и промышленных условиях изготовлено представительное количество крупногабаритных и мелкосортных деталей с металлокерамической сердцевиной. Установлены технологические параметры, позволяющие осуществлять контроль и управления процессом.

Выводы по работе

В результате проведенных исследований установлены физико-химические закономерности процесса формирования металлокерамических материалов, получаемых по способу "конденсированное горение - пропитка" в оболочке из жидкой стали.

В ходе исследований решены следующие задачи.

1. Систематизированы, дополнены, согласованы термодинамические данные по константам химического равновесия и параметрам теорий жидких металлических и оксидных растворов для расчета химических равновесий между металлическими и неметаллическими фазами при алюминотермическом восстановлении многокомпонентных хромистых материалов в системе Fe-Cr-Al-Si-Ti-Mn-Ng-C-O. Отработана методика расчета фазовых равновесий, позволяющая установить состав равновесных фаз и концентрационные координаты границ фазовых равновесий, их изменение и чередование фазовых равновесий при изменении состава исходных материалов и температуры процесса восстановления. Установлены закономерности перераспределения элементов между металлическим и неметаллическими продуктами восстановления при 1600...2100 °C.

2. Отработаны методика и программа машинного расчета теплового баланса процесса восстановления оксидных материалов в режиме конденсированного горения. Установлена зависимость температуры горения от состава шихты и внешних условий, определен интервал термичности шихты, позволяющий получать металлокерамические материалы требуемой макроструктуры.

3. Определены длительность зажигания и линейная скорость перемещения зоны конденсированного горения в шихтовых брикетах, установлена их зависимость от термичности шихты и от соотношения толщин металлических и металлокерамических прослоек в отливках.

4. Установлены длительность и режим пропитки сталью материала прогоревшего шихтового брикета.

5. Подобраны исходные оксидные и металлические материалы и составы шихт, позволяющие в результате алюминотермического восстановления получать в сердцевине стальных отливок металлокерамические материалы требуемого состава и макроотструктуры.

6. Разработана базовая технологическая схема многоцелевого способе изготовления стальных деталей с металлокерамической сердцевиной, получаемой по способу "конденсированное горение - пропитка". Применимость схемы проверена в лабораторных и промышленных условиях путем изготовления представительного количества модельных образцов деталей.

ПУБЛИКАЦИИ

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Пашкев И.Д., Сенин А.В., Демидов Ю.Я. Исследование горения шихт при алюминотермическом восстановлении оксидов хрома в производстве оксидкерметов // Химическая физика процессов горения

и взрыва. Горение конденсированных систем: Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. - Черноголовка: Ред.-изд. отд. ОИФ АН СССР, 1986. - С.21-24.

2. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю. Термодинамический анализ металлотермического восстановления оксидов железа // Физико-химия процессов восстановления металлов: Научн. сообщения конференции. - Днепропетровск:ДМетИ, 1988. - С.96.

3. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю. Термодинамический анализ процессов металлотермического восстановления оксидов железа и хрома // VII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу: Научн. сообщения. - Фрунзе:ИЛИМ, 1988. - С.377-378.

4. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю. Исследование зоны реакции при металлотермическом восстановлении хромового концентрата // Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. науч. тр. - Челябинск:ЧПИ, 1989. - С.102-108.

5. Сенин А.В., Михайлов Г.Г. Моделирование фазовых равновесий "жидкий металл - оксиды" в системе Fe-Cr-O в области высоких концентраций хрома // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научн. сообщения VII Всесоюзной конференции. - Челябинск:ЧПИ, 1990. - Т.1. - Ч.II. - С.283-285.

6. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю. Определение времени пропитки пористого металлокерамического материала сталью // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научн. сообщения VII Всесоюзной конференции. - Челябинск:ЧПИ, 1990. - Т.III. - Ч.II. - С.259-262.

7. Сенин А.В., Михайлов Г.Г., Пашкеев И.Ю. Термодинамическое моделирование процессов образования оксидных включений в хромистых сплавах // Физико-химические основы металлургических процессов: Научн. сообщения Десятой Всесоюзной конференции. - М.:Черметинформация, 1991. - Ч.I. - С.230-233.

8. Михайлов Г., Пашкеев И., Сенин А., Лопатко В. Технология изготовления композиционного металлокерамического литья по способу "твердофазное горение - пропитка" // Актуальные проблемы фундаментальных наук: Тезисы докладов Международной научно-технической конференции. - М.:Изд-во МГТУ, 1991. - Т.4. - С.71-73.

9. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю. Расчет составов фаз, образующихся при металлотермическом восстановлении оксидных материалов // Физико-химические основы металлургических процессов: Сб. научн. тр. - Челябинск:ЧПИ, 1992. - С.74-89.

Техн. редактор А.В.Миних

Издательство Челябинского
государственного технического университета

ЛРЮ2С364. 20.01.92. Подписано в печать 08.02.94. Формат бумаги
60x84 I/I6. Печать офсетная. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,99.
Тираж 100 экз. Заказ 27/52.

УСП издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.