



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84133 (13) C2

(51) МПК (2006)

B22F 3/23 (2008.01)

B22F 9/00

B22F 9/06

B22F 9/02

B02C 19/18 (2008.01)

C22B 5/04 (2008.01)

C22C 33/02

C22C 38/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКІВ ЗІ ЗЛИВКІВ МЕТАЛЕВИХ АБО МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ СПЛАВІВ
ШЛЯХОМ САМОДИСПЕРГУВАННЯ

1

(21) а200500836

(22) 31.01.2005

(24) 25.09.2008

(46) 25.09.2008, Бюл.№ 18, 2008 р.

(72) МОРОЗЕНКО ЄВГЕН ВАДИМОВИЧ, UA,
ГРИШИН ВОЛОДИМИР СЕРГІЙОВИЧ, UA, ЖУРА
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, UA, ПОПОВ ВОЛОДИМИР
МИКОЛАЙОВИЧ, UA, СТЕЦЬ МАКСИМ ЮРІЄВИЧ,
UA(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
"ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ АГРЕГАТНИЙ ЗАВОД",
UA

(56) SU, 1 653 902, A1, 07.06.1991

UA, 14 503, A, 25.04.1997

UA, 69 672, A, 15.09.2004

Заявка UA, 20040503384, A, 15.11.2004

UA, 6 588, U, 16.05.2005

RU, 2 030 971, C1, 20.03.1995

RU, 2 111 835, C1, 27.05.1998

RU, 2 120 839, C1, 27.10.1998

EP, 0 546 799, A1, 16.06.1993

DE, 4 226 982, C1, 09.12.1993

Косаренко Н.Н., Жура В.И., Юхненко В.В., Горгуль
Ю.Е. Особенности эрозии электродов из одно-
именных металлов при электроискровом легиро-
вании // Электронная обработка материалов.-
1981.- № 6. - С.28-30Порошковая металлургия и напыленные покры-
тия: Учебник для вузов. В.Н. Анциферов, Г.В. Боб-
ров, Л.К. Дружинин. и др. - М.: Металлургия, 1987.-
С. 10-27, 32-36, 46-81Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Н.Б. Теория и
технология ферросплавов.- М.: Металлургия,
1988.- С. 522-524

2

Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и
пористых металлов и сплавов. В 2-х т. Т.1.- К.:
Наукова думка, 2002. - С.7 -13, 158-165(57) 1. Спосіб одержання порошків зі зливків мета-
левих або металокерамічних сплавів шляхом їх
самодиспергування, за яким виготовляють шихту з
суміші порошків металів або металокерамічних
матеріалів, яка містить порошок алюмінію, як один
з її компонентів, розміщують утворену шихту з вка-
заних порошків у графітовому тиглі відкритого або
закритого типу, дистанційно підпалюють утворену
шихту електричним струмом для одночасного про-
ходження реакцій алюмотермії і самопоширювано-
го високотемпературного синтезу, з графітового
тигля виймають продукти плавлення у вигляді ме-
талевих або металокерамічних зливків сплавів, з
їх поверхні вилучають утворений корунд та мета-
леві або металокерамічні включення з корунду,
який **відрізняється** тим, що самодиспергування
одержаних металевих або металокерамічних зли-
вків сплавів здійснюють з утворенням порошків
цих сплавів після визначеного часу, який встанов-
люють експериментально, а в склад шихти, як ен-
дотермічний матеріал, додатково вводять порошок
алюмінію у кількості більше стехіометричної для
відновлення металів або створення металокерамі-
чних матеріалів.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що час
до початку самодиспергування зливків металевих
або металокерамічних сплавів у відповідні порош-
ки сплавів визначають зміною вмісту ендотерміч-
ного матеріалу в складі шихти.3. Спосіб за будь-яким з пп. 1, 2, який **відрізня-
ється** тим, що як матеріал шихти використовують
металовмісні промислові відходи в кількості 30-
80% від загальної маси виготовленої шихти.

(13) C2

(11) 84133

(19) UA

Винахід відноситься до порошкової металургії: у виробництві деталей в машинобудуванні різних напрямків промисловості, наплавних покриттів деталей поверхнів тертя, зварних електродів, плазмового напилення та рафінування сталевих сплавів.

З рівня техніки відомо, що для одержання будь-яких металевих сплавів в тому числі і феросплавів, різних модификаторів, керамічних і металокерамічних сплавів можна використовувати метод саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу в сполученні з металотермією [1]. Всі ці реакції являються екзотермічними з великою кількістю виділяемого тепла, температура якого може досягати 2500-4000°C. Саме ці способи були використані для одержання сплавів фероалюмінію у співвідношенні компонентів екзотермічної шихти для фіксування процесу самодиспергування металевих зливків в порошок. А також відомо, що при одержанні FeSiAl треба дотримуватись необхідного співвідношення Al і Si, при перевищенні якого спостерігається явище саморуйнування зливків [2].

Процеси одержання зливків виконують в графітових тиглях відкритою типу або у графітових тиглях, які розташовуються у металевих конструкціях здатних герметизувати ємність, що забезпечує ведення процесу під певним тиском.

Найбільш близьким по технічній суті і одержаному позитивному результату, являється інформаційне джерело - одержання металевих порошків, які основані на використанні фізико-хімічних процесів. Ці процеси являються такими технологіями, при використанні яких одержання порошків суттєво пов'язано із використанням різного хімічного складу початкових матеріалів, устаткування, відмінних конструкцій та енергетичних джерел на проміжні технологічні переходи [6].

У вказаному аналізі існують недоліки, які являють собою наступні показники:

По-перше, одержання різних порошків методом металотермії потребує у більшості випадків необхідність протікання реакції у ємностях, яка повинна відбуватися при підтримці відповідної температури та визначеного складу атмосфери.

По-друге, при одержанні порошку заліза методом відновлення твердих сполук з вуглецем використовується енергетичне устаткування, наприклад, тунельна піч, муфельна прохідна піч, шахтна піч, піч, з крокуючим подом, піч обертання, кільцева піч. Із підготовчого технологічного устаткування необхідні грохоти з різними розмірами сіток, сушильні шкафи, з температурою 500-800°C. В деяких випадках потрібне брикетування, а для нагрівання брикетів необхідні тигельні печі, де температурний діапазон повинен бути 1000-1100°C. Відносно інших порошків використовуються плазмохімічні методи, де потрібна температура в плазмотроні 4000-10000°C.

Перелічені способи у вищевказаному аналізі одержання металічних порошків супроводжуються великими енергетичними та матеріальними растратами, а також використовується складне технологічне устаткування.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб одержання порошків із металевих або металокерамічних сплавів, які получують в процесі алюмотермії і саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу, що забезпечить зниження ресурсо-і енерго-витрат.

Для рішення поставленої задачі в спосіб одержання порошків само диспергуванням, що включають підготовку шихти, що містить здрібнювання металовміщуючих матеріалів і порошок алюмінію; розміщення шихти в графітовому тиглі, відкритого або закритого типу; дистанційний підпал шихти; процес протікання одночасних реакцій алюмотермії і саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу; витяг продуктів плавлення з тигля; відділення шлаків з поверхні металевого або металокерамічного злитків, заданого хімічного складу; процес самодиспергування злитків; поділу одержаного порошку на фракції.

Застосування алюмотермії і саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу для одержання злитків заданого хімічного складу з наступним диспергуванням в часовому інтервалі, визначеному експериментально, дозволяє одержувати порошки з зернистістю в широкому діапазоні від 10^{-3} до 10^{-9} м.

Це досягається визначенням співвідношенням екзотермічних сумішей і їх фізико-хімічних показників.

Заявлений спосіб становить собою наступні технологічні переходи:

1) Підготовка початкових матеріалів (сушка 80-250°C та здрібнення пристроєм) та змішування у певному співвідношенні компонентів екзотермічної шихти і завантаження в графітові тиглі відкритого типу або в графітові тиглі, які розташовані в металевих конструкціях здатних герметизувати ємність.

2) Дистанційний підпал здійснюється за допомогою вольфрамової або ніхромової спіралі електричним струмом величиною 40-50А. Повне горіння, витримка певного терміну часу до охолодження або падіння тиску.

3) Транспортування тиглів до технологічних столів, розвантаження продуктів горіння та їх розподіл на метал і корунд та виключення металевих включень з корунду та невеликих корундових покриттів з поверхні зливка. Далі ці продукти зберігаються в окремих ємностях.

4) Протягом певного часу металеві зливки само руйнуються, як на окремі фрагменти 20-40мм, так і порошок. Фракції, які не руйнувалися відкладаються для використання їх у наступних плавках або для подальшого диспергування, а порошок класифікується ситами на з метою використання в технологічних процесах.

5) Для отримання більш дрібних фракцій порошків збільшують час технологічного тримання з періодичним класифікуванням зернистості.

Приклад 1

Спосіб одержання порошків із металевих сплавів [8].

При поданні заяви на спосіб одержання фероалюмінію авторами Морозенко Е.В., Журой В.І., Гришиним В.С. та ін. був одержаний фероалюміній

у вигляді шматків зливка. Потім ці шматки зливків пройшли хімічний аналіз, які виконала лабораторія металургійного заводу ім. Петровського, де у сплаві знаходився ендотермічний матеріал (39,34% алюмінію). Але через 19 днів шматки зливка з яких брали проби на аналіз почали здрібнюватися, а через 28 днів повністю перетворились на порошок.

Даний продукт просіяли через сито 4мм. На ситі залишився порошок, 0,8% його ваги склала фракції від 0,5 до 5мм. Такий матеріал можна використовувати як домішку ендотермічного матеріалу наступної плавки.

Приклад 2

В лабораторних умовах була виконана екзотермічна реакція ферохромбора - матеріал}, який широко використовується як стійка неплавка при спрацюванні деталей, наприклад, для металургійного устаткування. Такий зливоч ферохромбора після 3-х місяців також перетворювався у порошок.

Виконані також дві плавки по металокераміці з різним співвідношенням вхідною одного із компонентів в шихті, де спостерігалось самодиспергування. Але дві плавки ще не можуть визначити кількісні показники самодиспергування. Самодиспергування являється цікавим явищем, і при фундаментальному його дослідженню може стати ефективним застосуванням в галузі порошкової металургії.

Автори запропонованого способу провели лабораторні дослідження по фероалюмінію, виконуючи плавки у графітових тиглях місткістю 10 л. Всього проведено 11 плавоч з поступовим збільшенням надлишкового алюмінію як ешюермічного матеріалу.

Стехіометричний склад $\text{FeO} + \text{Al}$ в 11-й плавці металомісткі відходи (окалина і стружка) склали більш 80%.

Мета даної методики з однієї сторони досягти як можливо більш складовий відсоток алюмінію у сплаві, з другої - зменшити турбулентність процесу і викиди металевої фази, оскільки плавки виконували у відкритих тиглях.

Запропонований процес базується на атомно-молекулярній взаємодії. На нашу думку він полягає в наступному: так як Al - є винятком, який полягає в існуванні одночасно механічного і магнітного спінів ядра. Це може впливати на самодиспергування системи Fe-Al в період кристалізації і наступного знаходження даних елементів у зливці [9].

Відомо, що температура плавлення Fe 1539°C , а температура кристалізації у початковий період (центри кристалізації) формуються в пристінних областях при загальній температурі розплаву 1300°C . Тоді як Al (температура плавлення 660°C) при температурі 1300°C знаходиться в рідинному стані, то при реакції відновлення заліза температура досягає близько 2500°C , що створює умови турбулентності, яка і є причиною руйнування сингонії заліза. Крім того, при температурі 700°C з'являється магнітне поле заліза (Fe), а алюміній знаходиться ще в рідинному стані.

Цілком можливо, що в даному випадку виникає взаємодія ядер цих елементів де можливі сили відштовхування та притягання, про що вказують одержані результати досліджень на дифракторному рентгенофазовому приладі ДРОН-3. Це фази Fe Al , Fe_2Al , Fe_2Al_5 .

Показники лабораторних плавоч, в тому числі і самодиспергування зливків вказані в таблиці 1.

Приклад 3

В процесі проведення плавоч по металокераміці, в якості початкових матеріалів використовували рутіловий концентрат, порошок алюмінію марки ПА-4, графіт пластинчатий та оксиди заліза, як промислові відходи.

Дослідженнями було встановлено, що при перевищенні у шихті кількості вуглецю одержані спеки піддавались довільному руйнуванню. Крім того, збільшення кількості вуглецю істотно вплинуло на зменшення часу процесу плавки і збільшило тепловіддачу.

Рентгено-фазовий аналіз зроблений на дифрактометрі рентгеновському показав, що порошок металокераміки має високий відсоток карбіду титану, що вказує на хороше відновлення титану і деяку кількість вуглецю.

Дані порівнювальних плавоч по металокераміці приведені в таблиці 2.

Переважа цього процесу заключається в тому, що енергетичні витрати на плавку необхідного матеріалу відсутні. Запропонований процес потребує тільки класифікації одержаних порошоків по фракційному складу. По способу одержання фероалюмінію [8] в сучасний час виконані дослідно-промислові плавки.

Розроблений технологічний регламент виробництва порошоків фероалюмінію.

Таблиця 1

Показники лабораторних досліджень по фероалюмінію

№ плавки	Загальна маса шихти, кг	Надлишкова маса алюмінію в шихті, кг	Вихід металеві фази, до маси шихти, кг/%	Розрахункова величина алюмінію у зливці, %	Кількість алюмінію у зливці по хім. аналізу, %	Самодиспергування		Примітка
						початок	кінець	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1,020	0,150	0,357 / 35	42,0	11,9	-	-	Приблизно 1/3 алюмінієвої стружки не розплавилась. Самодиспергування не спостерігалось вже 1 рік
2	2,113	0,211	0,772 / 35	27,33	15,4	-	-	Аналогічно першій плавці, але кількість алюмінієвої стружки, що не розплавилась зменшилась і з'явився білий порошок Al_2O_3
3	3,112	0,300	1,774 / 57	16,91	28,43	-	-	Горіння спокійне. Самодиспергування не спостерігається 10-й місяць f
4	4,22	0,870	2,397 / 56,8	36,21	24,5	24.12.03	15.01.04	Збільшена екзотермічна суміш. Спочатку перетворились в порошок металеві включення у корунді. Зливка почав розпадатись через 5 діб
5	5,32	1,370	2,926 / 55,0	46,8	26,0	05.04.04	12.09.04	Збільшений надлишковий Al на стільки як і в 4-й плавці. Зливка почав руйнуватися через 6 діб на 12.09.04 залишилися шматки, придатні для рафінування сталі з фазами FeAl та Fe_2Al_5 розміром більш 25мм
6	6,613	1,889	3,915 / 59,2	48,27	34,0	20.04.04	26.04.04	Самодиспергування почалось із основних частин зливка. Залишилися шматки менш 25мм. Цей матеріал придатний як додаток до наступних плавки.
7	7,767	2,288	5,35 / 66,15	42,76	Не визначалось	18.06.04	01.07.04	Почали руйнуватися найдрібніші частини зливка, а після 13 діб руйнуванню підпали основні частини, зливка.
8	8,677	2,680	5,34 / 61,568	50,1	36,13	29.06.04	19.07.04	Диспергування основного зливка почалось через 13діб, тобто з 12.07.04, а 19.07.04 залишилось на руйнування невелика кількість дрібних частин вагою 450г. Інтенсивність процесу самодиспергування була швидшою ніж плани №7.

9	9,157	3,157	4,944 / 54,0	63,7	Не ви-значалось	29.07.04	-	Після 3-х діб почали руйнуватися дрібні (не більше 20мм) частини зливка. Самодиспергування основного зливка продовжувалося до 15.09.04.
10	11,444	3,611	7,218 / 63,08	50,02	39,31	28.07.04	25.08.04	Після 2-х діб маса порошку від металевих включень у корунді складала 4г. Зливки знаходився в суцільному стані його руйнування почалося через 12 діб. Повне руйнування закінчилося через місяць.
11	12,344	4,011	6,495 / 52,61	61,10	42,0	15.11.04	Продовжується	В даній контрольній плавці підсумкова кількість відходів промислової окалини і відходів механічної обробки алюмінієвих сплавів складала більш 80%. Диспергування (розпад основного зливка) почався 16.1.04, а порошок почався утворюватися 17.11.04

Таблиця 2

Лабораторні проби по металокераміці

№ проби	Загальна маса шихти, кг	Маса одержаного спека, кг	Технологічні витрати, кг	Початкові матеріали, %	Результати рентгенового аналізу	Строк самодиспергування
1	0,350	0,320	0,03	TiO ₂ FeO C Al	TiO ₂ - 10% Al ₂ O ₃ - 70% TiC - 15% C - 5%	Самодиспергування не спостерігалось
2	0,350	0,300	0,05	Був збільшений вуглець на 5% проти плавки 1	C - 67% TiO ₂ - 8% Al ₂ O ₃ - 5% TiC - 20%	Самодиспергування почалося через 3 доби

Використані джерела:

1. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид Ю.И., Боровинская И.П. «Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», учебное пособие для вузов, - М, МИСиС, 1999г., 176 с

2. М. И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин «Теория и технологии производства ферросплавов», - М, «Металлургия», 1988, стр.522

3. Россия, патент №2111835, 27.05.98, В22F9/30

4. СССР, Ас №1653902, 07. 06.91, В22F9/08

5. Україна, деклараційний патент №14503, 25.04.97, В 22 F 9/08

6. Под редакцией док. техн. Б.С. Митина «Порошковая металлургия и напыленные покрытия», М, «Металлургия», 1987г.

7. Україна, деклараційний патент на корисну модель №6588, 16.05.2005, В 02 С 98/06

8. Україна, деклараційний патент №69672, 15.09.2004, С 22С 98/06

9. Н.Н. Косаренко, В.И Жура, В.В. Юженко «Особенности эрозии при электроискровом легировании», - М, ж-л «Электронная обработка материалов», №6, 1981г.