Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

Б.П. Середа

НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

Запоріжжя
2009

УДК 620.454

Середа Б.П. Нові матеріали в металургії. ***Навчальний посібник.*** – Запоріжжя: Видавництво Запорізької державної інженерної академії, 2009. – 395 с.

Рецензенти: **Є.О. Джур доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри «Технологія виробництва» Дніпропетровського національного університету.**

А.Ф. Санін доктор технічних наук, професор, професор кафедри «Технологія виробництва» Дніпропетровського національного університету.

Ю.С. Пройдак доктор технічних наук, професор, проректор з наукової роботи Національної металургійної академії.

Рекомендовано до друку:
рішенням вченої ради Запорізької державної інженерної академії)протокол № 5 від 04.11.2008 р.)

Розглянуто основні положення нових матеріалів в металургії. Викладено сучасні уявлення про роботу твердопаливних ракетних двигунів відповідно до працездатності матеріалів і конструкцій за екстремальних умов високих температур і швидкостей газових потоків.

Широко представлені відомості щодо композиційних і тугоплавких матеріалів, технології створення на їхній основі конструкцій, які суттєво відрізняються від традиційних металевих.

Затверджено Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Гриф №1.4/18-Г-2742 від 17.12.08.

ЗМІСТ

ВСТУП 5
РОЗДІЛ 1. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ 6
1.1. Армуючі волокна 6
1.2. Металеві матриці та композиційні матеріали на їхній основі 9
1.3. Композиційні наплавочні матеріали 13
1.4. Металургія гранул - основа створення перспективних авіаційних двигунів 22
1.5. Алмазо-твердосплавний макрокомпозитний матеріал. 33
1.6. Перспективні технології металургії гранул жароміцних нікелевих сплавів 40
1.7. Спрямована кристалізація жароміцних нікелевих сплавів 48
1.8. Отримання високопористих матеріалів із волокон вуглецевих сталей та їх механічні властивості 62
1.9. Застосування металургії гранул при розробці титанових сплавів з інтерметалідним зміцненням 67
РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ ВИРОБІВ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ 75
2.1. Основні етапи технології виробництва виробів з порошків. 77
2.2. Пористі порошкові матеріали 83
2.3. Конструкційні порошкові матеріали 86
2.4. Високотемпературні порокові матеріали 91
2.5. Методи отримання і властивості металевих порошків 95
2.6. Технологічні властивості порошків 102
2.7. Виробництво порошків 104
2.8. Спікання порошків 114
2.9. Псевдосплави на основі вольфраму та міді 124
2.10. Новий композитний вуглецевий матеріал: технологія і перспективи 137
РОЗДІЛ 3. ТУГОПЛАВКІ МАТЕРІАЛИ 142
3.1. Карбіди 142
3.2. Нітриди 150
РОЗДІЛ 4. НАНОМАТЕРІАЛИ 161
4.1. Нанокристалічні тверді тіла 161
4.2. Сучасні наноматеріали 166
4.3. Застосування наноматеріалів 176
4.4. Вплив умов на одержання нанокристалічних порошків 183
4.5. Суперпокриття 194
4.6. Нанопористий анодний матеріал з SnO_2 і графену 196
РОЗДІЛ 5. ВУГЛЕГРАФІТОВІ МАТЕРІАЛИ 199
5.1. Фізичні властивості вуглеграфітових матеріалів 199
5.2. Хімічні властивості вуглеграфітових матеріалів 205
5.3. Вуглецеві матеріали 209
5.4. Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали 229

РОЗДІЛ 6. ФУЛЛЕРЕНИ..... 241
6.1. Фуллерени 241
6.2. Фуллеріти 248
6.3. Нанотрубки..... 257
6.4. Застосування вуглецевих нанотрубок 270
РОЗДІЛ 7. НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ(СВС) 281
7.1. Властивості СВС-матеріалів..... 281
7.2. Макрооднорідні матеріали..... 282
7.3. Макронеоднорідні матеріали..... 332
7.4. Розвиток нових матеріалів отриманих в умовах СВС. 336
7.5. Використання процесів самоpосповсюджуючогося високотемпературного синтезу в технології газотермічного напилення покриттів..... 346
РОЗДІЛ 8. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ..... 358
8.1. Руйнування металів: загальні уявлення 358
8.2. Зломи одноразового навантаження..... 363
8.3. Зломи циклічного навантаження 375
8.4. Світлова мікрофрактографія..... 378
8.5. Електронно-мікроскопічна фрактографія 383
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... 391

ВСТУП

Правильне і найбільш раціональне використання металів і сплавів для потреб промисловості вимагає насамперед глибокого знання їхньої природи та властивостей.

Сучасний розвиток металургії, машинобудування і інших галузей висуває цілий ряд завдань по вишукуванню нових металевих матеріалів, по заміні одних матеріалів іншими, по поліпшенню та вдосконалюванню технології виробництва, зниженню браку і відходів.

Успішне вирішення цих завдань вимагає від працівників промисловості глибоких знань в області металографії металів і сплавів, необхідних знань про загальний закон зміни найважливіших властивостей сплавів від їхнього складу і будови, а також оволодіння сучасними методами дослідження металів. Металург, озброєний цими знаннями, зможе більш упевнено і успішно робити пошуки нових сплавів, правильно будувати технологічний процес їхнього лиття, механічної та термічної обробки.

Автор щиро вдячний професору, доктору технічних наук Я.Д. Когану і кандидату технічних наук, доценту М.О. Потапову, першому заступнику голови правління - технічному директору ВАТ запорізький металургійний комбінат „Запоріжсталь" О.Ю. Путнокі за цінні поради та зауваження, а також вдячний співробітникам кафедри ОМТ ЗДІА та ЦЗЛ ВАТ запорізький металургійний комбінат „Запоріжсталь", начальнику технічного відділу ВАТ „Електрометалургійний завод Дніпроспецсталь" Левину Б.А., технічному директору ВАТ «Запорізький сталепрокатний прокат» Солодовнику В.І., заступнику головного інженера, головному металургу Запорізького машинобудівного бюро «Прогрес» ім. академіка О.Г. Івченко Замковому В.Є., кандидату технічних наук, доценту Кругляк І.В., а також Бєлоконь Ю.О., Коваленко А.К., Кругляк Д.О. за підготовку матеріалів учбового посібника до видання.

РОЗДІЛ 1. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ

1.1. Армуючі волокна

Волокна використовуються як арматура композиційних матеріалів, їм мають бути властиві невелика густина, висока міцність в усьому інтервалі робочих температур, технологічність, мінімальна розчинність у матриці, висока хімічна стійкість, відсутність фазових перетворень при робочих температурах та, якщо можливо не токсичність у виготовленні і експлуатації [1].

Для армування застосовують ниткоподібні кристали (вуса), металевий дріт, неорганічні й органічні волокна. Вуса мають діаметр від часток мікрометра до кількох мікрометрів, а довжину - від часток мікрометра до кількох сантиметрів і широкого використання в якості армуючих елементів конструкційних КМ поки що не знайшли.

Високоміцний металевий дріт із сталі, вольфраму, молібдену і інших металів хоч і має більшу густину і меншу міцність, ніж вуса, використовується в якості арматури, особливо для КМ з металевою основою, набагато частіше завдяки своїй технологічності, широкій доступності і порівняно невисокій вартості. Полікристалічні неорганічні волокна, як і металевий дріт, продукуються промисловістю у великій кількості. їхнім недоліком є висока чутливість до механічних ушкоджень, та все ж невелика густина, висока міцність, хімічна стійкість вуглецевих, борних, скляних, карбідкремнієвих, кварцових і інших волокон дозволяють широко використовувати ці матеріали для армування пластмас і металів. Органічні волокна використовуються лише для армування полімерних матриць.

Волокна бору, карбіду кремнію і борсику (B-SiC), яким властиві висока міцність, жорсткість і невелика густина, найбільш перспективні, для зміцнення матриць на основі легких металів (A1, Mg, Ti) та їхніх сплавів. У літературі надається багато уваги алюмінію, армованому волокнами бору і карбіду кремнію, котрі отримують осадженням із газової фази бору і карбіду кремнію на нагріту до температури 1373... 1473 К поверхню вольфрамового дроту діаметром 12,5 мікрометра. Діаметр волокон, що їх випускає промисловість, складає 90... 150 мікрометрів.

Для отримання волокна використовують одно- чи двокамерний реактор, через котрий зі швидкістю 5... 18 м/год протягується вольфрамова нитка, нагріта за допомогою прямого пропускання струму, який подається через затвори-контакти. Співвідношення компонентів парогазової фази добирається у залежності від конечного, що потребується, діаметра волокна, діаметра вольфрамової підложки та розмірів реактора.

Утворення бору, що осаджується, можна досягнути шляхом відновлення його з тетрахлориду, яке відбувається в середовищі водню за реакцією:

$$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HC1$$

Серцевина волокон бору, отриманих на вольфрамовій підложці, складається з боридів вольфраму WB, W_2B_5 та WB_4 . За тривалого нагріву зберігається в основному фаза WB_4. Утворення зазначених сполук відбувається внаслідок дифузії за взаємодії вольфраму з бором в умовах високотемпературного нагрівання.

Фізико-механічні властивості волокон бору, карбіду кремнію і борсику наведені в табл. 1.1; температурна залежність модуля пружності і міцності волокон - в табл. 1.2.

Волокна бору мають кристалічну структуру β-ромбічної модифікації, що формується за температури 1476 К. Домішки у вихідних продуктах впливають на фазові перетворення.

На рис. 1.1 схематично ілюструються головні особливості будови борного волокна.

Останнім часом при отриманні борних волокон замість вольфрамової нитки з густиною ρ = 19 000 кг/м^3 використовують скловуглецеве чи вуглецеве моноволокно з густиною 1600 кг/м^3, вироблене з термопластичних пеків [2].

У табл. 1.3 і 1.4 наводяться деякі властивості тих та інших борних волокон.

Таблиця 1.1. Фізико-механічні властивості волокон бору, борсику і карбіду кремнію

Матеріал волокна	d, мкм	E, ГПа	$\tau_{зс.}$, Гпа	M	$\sigma_{в.}$, МПа	$\sigma_{виг.}$, %	ε, %
B	100	384...448	169...183	0,2...0,25	2500... 3800	6000... 6500	0,2...0,8
B/SiC	104...145	420			2980		
SiC	100	400... 500	170		2000... 4000	7000	0,3...0,5

Примітка. d - діаметр волокна, E - модуль Юнга, $\tau_{зс}$ - модуль зсуву, μ - коефіцієнт Пуассона, $\sigma_в$ - міцність при розтяганні, $\sigma_{виг}$ - опір вигину, ε - відносне подовження.

З наведених даних видно, що якість борних волокон, які отримані на скловуглецевій мононитці, вища, ніж на вольфрамовій. Окрім того, скловуглецеві моноволокна значно дешевші й доступніші. Порівняння за питомим модулем пружності показує, що у борних волокон він у 5 разів вищий, ніж у скляних.

Таблиця 1.2. Температурна залежність модуля пружності і міцності волокон

Матеріал, власти-вості Т, К	B	B/SiC	SiC	B	B/SiC	SiC
	E, ГПа			$\sigma_{в.}$, Мпа		
293	385...448	420	400... 500	2500... 3800	2980	2000...4000
478			455		2920	2110
588			455		2710	2080
698		350	455		1830	2070
813		280	455		1580	2050

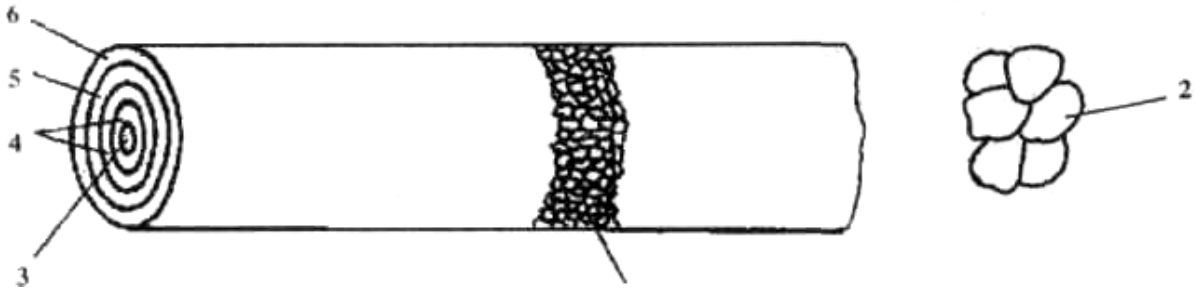


Рис. 1.1. Структурна будова борного волокна: 1 - зовнішній вигляд текстурованої поверхні; 2 - збільшене зображення окремої зернини з субструктурою, що залежить від діаметра волокна; 3 - залишковий вольфрам (вихідний діаметр - 12,5 мкм; звичайно має сильно виражену орієнтацію); 4 - багаті на вольфрам і бор кристалічні зони (зовнішній діаметр - 18 мкм), що за складом відповідають W_2B_5 та WB_4; 5 - шар аморфного бору в поперечнику 20...30 Е з густиною 2,35 г/см^3, типовою для міжплощинних проміжків 4,2, 2,5, 2,7 та 1,4 Е; 6 - зовнішня оболонка

Таблиця 1.3. Порівняльні характеристики волокон на W- та скловуглецевих основах

Матеріал / Характеристики	Волокно на W-основі	Волокно на скло вуглецевій основі
d, мкм	$12{,}7\cdot10^{-6}$м	$25{,}4\cdot10^{-6}$м
$\sigma_{в.}$, Мпа	2500...3500	3700...5000
Стан поверхні	Борознуватий	Гладкий

Примітка. d- діаметр волокна; $\sigma_{в.}$, - міцність при розтяганні.

Таблиця 1.4. Властивості борних волокон

Марка волокна, / Країна	d, мкм	$\sigma_{в.}$, МПа	E, Гпа	$\tau_{зс}$, ГПа
B/W/, Україна	95	3400	395	180
B/W/, США	143	3470	395	180
SiC/B/W/, США	107	3800	395	
B/W, Франція	100	3400	380	
B/W, Японія	97	3750	370	179

Примітка. d - діаметр волокна; $\sigma_в$ - міцність при розтяганні; E – модуль пружності; $\tau_{зс}$ - модуль зсуву.

Волокна бору, карбіду кремнію і борсику використовуються для армування композиційних матеріалів у дискретному і безперервному видах, а також у виді напівфабрикатів - попередньо підготовлених односпрямованих стрічок. Через велику жорсткість в крученому виді їх не застосовують.

Лише в останні десятиліття бор став першорядно важливим елементом: він сам і багато з його сполук знадобилися в атомній і ракетній техніці, металургії, металообробній, хімічній промисловості та іншим галузям.

1.2. Металеві матриці та композиційні матеріали на їхній основі

Зростаючий обсяг застосування композиційних матеріалів у відповідальних конструкціях привернув пильну увагу до розробки і застосування методів, що дозволяють передбачити поведінку таких конструкцій під час навантаження. Ферми, балки, рами й тонкостінні елементи зараз є найбільш розповсюдженими конструкціями, які виготовляють з композиційних матеріалів з металевою матрицею.

Найбільш перспективним і широко вживаним металокомпозитом є система алюміній - бор.

Матриці на основі алюмінію

Алюміній та сплави на його основі, що використовуються в якості матриці КМ, випускаються промисловістю у вигляді зливків, листів, стрічок, фольги, прутиків, дроту й порошку. Головними вимогами, що ставляться до матриць на основі алюмінію та його сплавів, є сумісність з матеріалом армуючих волокон за температур отримання й експлуатації КМ; високі значення міцності й достатньої пластичності за нормальної і підвищеної температур; високі технологічні властивості й корозійна стійкість.

У залежності від технологічних особливостей отримання КМ і типу волокон для матриці застосовують алюміній, та його сплави — ливарні й

такі, що деформуються.

Зміцнення алюмінію високоміцними і високомодульними волокнами дозволяє створити КМ з підвищеними питомою міцністю і питомою жорсткістю, жаростійкістю та регульованою анізотропією властивостей. В КМ на основі алюмінію матрицею служать сплави ДД-1, АМг-6, АМЦ, АМг-3, Д16, 2024, 7075. Армуючими елементами - волокна сталі, бору, борсику, вуглецю і карбіду кремнію. Окрім того, розроблено КМ на основі алюмінію з волокнами вольфраму, молібдену, берилію, титану і SiO_2. Відомі КМ на основі алюмінію, армовані вусами $A1_2O_3$, SiC.

При виготовлені КМ на основі алюмінію застосовують рідинні і твердофазні методи (гаряче пресування, прокатку, екструзію, зварювання вибухом), а також процеси осадження. Так, за допомогою гарячого пресування отримують КМ A1-B, алюміній-борсик, Al-Be, алюміній-сталь, A1- SiC, A1- SiO_2, вихідними матрицями для котрих с фольга, стрічка, лист чи порошок.

Процес здійснюється у вакуумі, на повітрі чи в захисній атмосфері і контролюється напруженням текучості чи повзучості матричного матеріалу. Для зниження температури і тиску можуть використовуватися допоміжні засоби - припої, легкоплавкі чи такі, що утворюють евтектику, метали. Недолік методу - перивність процесу.

Параметри процесу отримання КМ з об'ємною часткою волокон кору 0,5 такі: час - 1 год, тиск - близько 50 МПа, температура - 753 К. Цим способом можна отримати багатошарові стрічки, листи, стрижні, профілі, лопатки компресорів і турбін.

Прокаткою виготовляють КМ, що армовані металевим дротом, наприклад КМ. A1-B, алюміній - сталь. Процес здійснюється за температури (0,7...0,9) $T_{пл}$ і є напівбезперервним чи повністю безперервним.

Недолік: при великих ступенях обтискування відбувається руйнування волокон. Щоб запобігти цьому явищу, застосовують поперечну прокатку. При цьому використовується матриця у вигляді фольги, стрічки, листа чи порошку. Прокаткою можуть бути отримані КМ у формі багатошарової стрічки, листів, балок.

Методом екструзії з КМ виготовляються прутики, труби, армовані безперервними чи дискретними, переважно металевими волокнами. Екструзія здійснюється як у холодному, так і в гарячому стані заготовки. Матриця використовується у вигляді порошку, прутиків і трубчастих заготовок. Як правило, екструзія здійснюється в спеціальних контейнерах.

Останнім часом зварюванням вибухом виготовляються КМ, армовані металевими волокнами, наприклад алюміній - сталь. достоїнством методу є його невисока вартість і можливість отримання листів та виробів великого розміру; недоліком - руйнування крихких волокон бору, карбіду кремнію і т. ін. Цим методом можна виробляти листи, плити, труби, оболонки.

Процеси осадження, що полягають у напилені чи осадженні матричного матеріалу, який застосовують звичайно у вигляді порошку чи дроту, наприклад при плазмовому напилені, не є остаточними. Вони дозволяють

отримувати напівфабрикати для наступного ущільнення. Найбільш розповсюдженим і доступним є напівфабрикат системи А1 - В, отриманий плазмовим розпиленням алюмінію з дроту на орієнтовані волокна бору.

Рідиннофазовими процесами, що полягають у просочуванні розплавом алюмінію і його сплавів армуючих волокон, можна виробляти КМ А1 - В, А1 - С, А1 - В/SiC, А1 - SiC, А1 - В, алюміній - сталь. Процес здійснюється у вакуумі чи контрольованій атмосфері за температури приблизно 973 К. Для запобігання взаємодії волокон бору чи сталі з розплавом застосовуються покриття, а для поліпшення змочуємості волокон розплавом - також покриття чи поверхнево-активні речовини.

Системи Al-B і алюміній-борсик

Композиційні матеріали А1-В і алюміній-борсик сполучують у собі високі міцність, жорсткість, а також невелику густину з хорошою технологічністю і конструкційною надійністю матриці з алюмінієвих сплавів. Системи А1-В порівняно з полімерними КМ більш міцні у напрямках, що відрізняються від напрямку укладання волокон. Вони мають високі електро- і теплопровідність, пластичність, ударну в'язкість і абразивну стійкість. На них краще наносяться покриття, вони уможливлюють термічну обробку, вологостійкі, не займаються. Конструкції з цих КМ здатні працювати за високих температур.

Алюміній та його сплави за підвищених температур хімічно активні і схильні до взаємодії з волокнами бору в умовах отримання КМ і експлуатації. Взаємодія призводить до утворення крихких реакційних зон і зниження міцності волокон і КМ.

Волокна бору з алюмінієвою матрицею починають реагувати вже на стадії отримання КМ рідинно- і твердофазовими методами. Особливо інтенсивно ця реакція відбувається за температур понад 833 К. В інтервалі температур пресування 753...833 К зниження міцності волокон бору незначне. Після пресування за температури 753 К лише в окремих місцях на поверхні витравлених волокон видно сліди взаємодії. В основному поверхня зберігає характерну для вихідних волокон структуру «кукурудзяного качана».

Для зменшення взаємодії застосовують волокна борсику. Використання волокон борсику і волокон бору, покриття нітридом бору дозволяють значно підвищити температуру пресування, скоротити час процесу, а також забезпечують отримання безпорового монолітного матеріалу з високою міцністю зв'язку.

Основним методом виробництва КМ на основі алюмінію і його сплавів, армованих волокнами бору, є дифузійне зварювання, навіть застосовується просочення в вакуумі і заливання. Матриця для дифузійного зварювання повинна мати вигляд фольги чи порошку. Здійснюється зварювання у дві стадії: за підвищеної і зниженої температур у вакуумі і за розрідження до $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ МПа або в контрольованій атмосфері чи водні.

Головні параметри процесу такі: температура - 853 К, тиск - 30 МПа, витримування - 120 с (високотемпературна стадія); температура - 727...773 К, тиск 35...50 МПа, витримування - 1 800...5 400 с (низькотемпературна стадія). Ущільнення відбувається в прес-формі і в камері з контрольованою атмосферою, в газостаті або автоклавах. Міцність КМ залежить від режиму виготовлення. Так, при пресуванні на повітрі міцність волокон знижується приблизно на 15 %, а при пресуванні в аргоні - на 13 %.

Дифузійним зварюванням виготовляються багатошарові листи, плити, труби, прутики та інші профілі. Прокатку для отримання композиційних матеріалів алюміній - бор застосовують дуже рідко і провадять найчастіше з невеликими ступенями деформації за кілька проходжень. Міцність КМ сплаву алюміній - бор залежить від методу отримання і режимів технологічного процесу, властивостей матеріалу, що застосовується для зміцнювана і матриці, вмісту армуючих елементів у КМ, напрямку їхньої укладки, марки сплаву матриці, діаметра зміцнюючих волокон і температури випробувань.

Композиційні матеріали на основі алюмінію з'єднуються за допомогою паяння, дифузійного, дугового і точкового зварювання, болтових, заклепкових, клейових, клейозварювальних та клейобовтових з'єднань.

Здатність до формоутворення металевих КМ визначається природою зміцнюючих волокон.

Матеріали, що зміцнені металевими волокнами, здатні до значних формозмінювань. Метали, армовані крихкими неметалевими волокнами, або зовсім не здатні до формозмінювання, наприклад А1-С, або ж здатні до обмеженої деформації, як А1-В.

Більшість металевих КМ, що армовані металевими волокнами, задовільно поводяться під час механічної обробки.

Композиційні матеріали, леговані волокнами бору і борсику, через високу міцність волокон практично не піддаються механічній обробці. Для прямолінійних розрізів застосовується абразивне різання. Отвори в КМ А1 - В утворюють шляхом ультразвукового і електроерозійного прошивання. Для розрізання листів на деталі складного профілю використовують електроіскрові верстати з рухомими дротинками, які є різальним інструментом.

КМ на основі алюмінію призначені головним чином для авіаційної і космічної техніки, де висока вартість первинних розробок може окупатися за рахунок виграшу в досягненні кращих експлуатаційних характеристик. КМ на основі алюмінію можуть використовуватись за температур до 725 К. З них виготовляються деталі газотурбінних двигунів літаків та інших літальних апаратів.

В літературі повідомляється про нові розробки КМ з металевою матрицею. Багато уваги, звичайно, приділяється матеріалам з алюмінію і його сплавів. Це зрозуміло, бо він - найбільш розповсюджений метал з низькою густиною і найбільш дешевий, хоча в технологічному відношенні не дуже зручний через свою активність.

Окрім борних волокон і коротких волокон карбіду кремнію зараз для металевих матриць почали застосовувати й інші волокна, наприклад вуглецеві, $A1_2O_3$, нітриди, стальний чи вольфрамовий дріт.

Багато уваги приділяється також КМ з керамічною матрицею, в тому числі й безкисневою. Застосовуються матриці з нітридів, наприклад, Si_3N_4, AlN, оксидів (ZnO_2), а в якості наповнювача найчастіше - нитки SiC, $A1_2O_3$ (волокна), технічні алмази і т. ін.

Матеріали з керамічною матрицею широко застосовуються в якості інструментальних, а також в авіабудуванні, автомобільній промисловості - для підшипників, турбінних лопаток і багатьох інших виробів.

Великий інтерес до композиційних матеріалів визвано тим, що їх можна створювати з багатьма попередньо визначеними властивостями, при цьому економити також вихідні ресурси для отримання їх і знижувати енергетичні затрати [9, 18 - 24].

1.3. Композиційні наплавочні матеріали

Наплавлення – це нанесення за допомогою зварки шару металу на поверхню виробу. При відновленні, ремонті наплавлення виконують приблизно тим же металом, з якого виготовлений виріб, проте таке рішення не завжди доцільно. Іноді при виготовленні нових деталей (і навіть при ремонті) доцільніше на поверхні отримати метал, відмінний від металу деталі. Дійсно, у ряді випадків умови експлуатації поверхневих шарів значно відрізняються від умов експлуатації всієї решти матеріалу виробу.

Так, наприклад, якщо деталь (виріб) повинна визначати загальну міцність, яка залежить від властивостей металу і його перетину, то поверхневі шари часто додатково повинні працювати на абразивний або абразивно-ударний знос (направляючі станин, зуби ковшів землерийних знарядь, жолоби валів канатно-підйомних пристроїв і ін.). Умови роботи можуть ускладнюватися підвищеною температурою, ерозійно-корозійною дією навколишнього середовища (морської води, різних реагентів в хімічних виробництвах і ін.). Як приклад можна вказати клапани двигунів, поверхні ущільнювачів засувок, поверхні валів гарячого плющення і т.п. Іноді такі деталі і вироби цілком виготовляють з металу, який забезпечує і вимоги до експлуатаційної надійності роботи його поверхонь. Проте це не завжди якнайкраще і, як правило, не економічне рішення. Часто виявляється доцільніше весь виріб виготовляти з більш дешевого і достатньо працездатного металу для конкретних умов експлуатації і лише на поверхнях, що працюють в особливих умовах, мати необхідний по товщині шар іншого матеріалу.

Іноді це досягається застосуванням біметалів (низько вуглецева сталь + корозійностійка сталь; сталь + титан і ін.), а також поверхневим зміцненням (поверхневим гаруванням, електроіскровою обробкою і ін.), нанесенням тонких поверхневих шарів (металізацією, напилюванням і ін.) або наплавленням шарів значної товщини на поверхню. У виготовленні нових

виробів в цілях забезпечення належних властивостей конкретних поверхонь звичайно застосовують відносно прості сталі (наприклад, низько вуглецеві), а на робочі поверхні наплавляють, наприклад, бронзу, замінюючи тим самим цілком бронзову деталь, кислотостійку сталь (для роботи в умовах дії відповідного хімічно агресивного середовища) або матеріал, добре працюючий на стирання (за наявності тертя із зносом) і т.п.

Такі шари можна наносити на зовнішні поверхні деталей (наприклад, вали, рейкові хрестовини і ін.) або внутрішні поверхні - звичайно циліндрових виробів (корпуси хімічних і енергетичних реакторів, устаткування хімічних виробництв і ін.

Наплавлення здійснюють нанесенням розплавленого металу на поверхню виробу, нагріту до оплавлення або до температури надійного змочування рідким наплавленим металом. Наплавлений шар утворює одне ціле з основним металом (металевий зв'язок). При цьому, як правило (окрім деяких випадків ремонтного наплавлення, вживаного для відновлення початкових розмірів деталей), хімічний склад наплавленого шару може значно відрізнятися від складу основного металу. Товщина наплавленого металу, утвореного одним або декількома шарами, може бути різною: 0,5 ... 10 мм і більш.

Інтенсивний знос деталей устаткування при їх високотемпературній експлуатації лімітує термін служби крупних металургійних агрегатів, що вимагає пошуку нових наплавочних матеріалів, здатних протистояти високотемпературному зносу, оскільки зміцнення деталей відомими легованими сплавами не відповідає сучасним вимогам. Добрі результати показали композиційні матеріали на різних основах, такі як реліт, ВК 8, різні карбобориди вольфраму і хрому. Проте інтенсивна розчинність твердих частинок в матриці одних композиційних матеріалів, висока трудомісткість отримання і вартість інших примусили дослідників проводити пошук безвольфрамових матеріалів із спечених твердих сплавів на основі карбідів і карбонітридів титана з різними бар'єрними покриттями. Такі матеріали забезпечують мінімальну розчинність і добру змочуємість твердих частинок, підвищують міцність їх зчеплення з матрицею при електрошлакових технологіях отримання композиційних матеріалів, а отже, гарантують високу зносостійкість в умовах високотемпературного зносу.

Розроблено серію композиційних матеріалів на основі спечених твердих сплавів ТН 20 і КНТ 16, основу яких складають карбід TiC і карбонітрид (TiC)N. Такі матеріали були використані для зміцнення деталей металургійного устаткування, які швидко зношуються, що працюють в умовах високотемпературних видів зносу, де традиційні наплавлювальні матеріали не показали достатньої зносостійкості. У нових композиційних матеріалів зносостійкість в 6-8 разів, а термін служби наплавлених деталей з них - в 3-5 разів вище, ніж у тих, що використовуються раніше.

Вивченню властивостей нових композиційних матеріалів і способів нанесення бар'єрних покриттів методом електрошлакових технологій зміцнення деталей металургійного устаткування присвячено цей розділ.

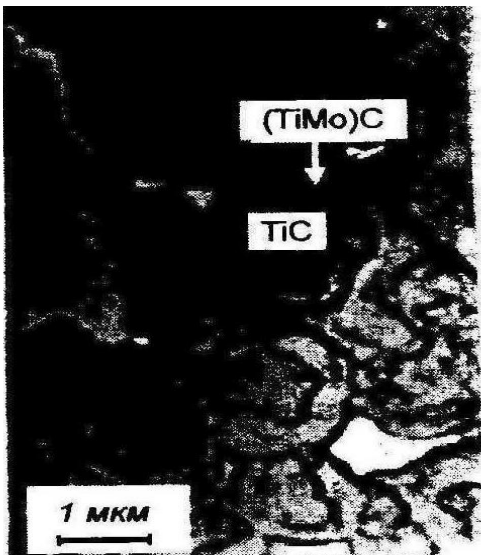


Рис. 1.2. «Кільцева структура» спеченого твердого сплаву ТН 20

Твердий сплав типу ТН 20 (TiC-Mo2C-Ni) після спікання приймає "кільцеву структуру": серцевина складається з карбіду титана TiC, середня зона - з твердого розчину (Ti, Mo)C з невеликою кількістю нікелю, зовнішня зона - з никельмолібденового твердого розчину. Така структура завдяки зовнішній нікелевій оболонці сприяє зниженню реакційної здатності сплаву ТН 20, підвищенню його змочуваності металами групи заліза, що створює передумови до збільшення жароміцності і зносостійкості композиційного матеріалу при високотемпературних видах зносу.

Спечені тверді сплави володіють вельми цінним поєднанням високих міцнісних властивостей з високою ударною в'язкістю: їх твердість HRA 86-92, мікротвердість H_{μ} = 19,5 - 22,0 Гпа, модуль пружності 445 Гпа, межі міцності $\sigma_{сж}$ = 6,0 Гпа, $\sigma_{изг}$ = 12 - 2,5 Гпа, $\sigma_{в} = 0{,}5\sigma_{изг}$, ударна в'язкість 0,8 - 1,2 Мдж/м². Здатність спечених твердих сплавів зберігати в значній мірі вказані властивості при підвищених температурах є надзвичайно важливою їх характеристикою. Спечені тверді сплави вельми стійкі до дії кислот і лугів, деякі сплави помітно не окислюються на повітрі навіть при температурах 600-800 °С, що вельми цінно при високотемпературних способах наплавлення і експлуатації. Міцність зчеплення твердих частинок з матрицею забезпечу високу зносостійкість композиційного матеріалу (тверді частинки не вириваються і не фарбуються з тіла матриці при абразивній дії), досягається регулюванням процесів взаємодії на поверхні розділу тверда частинка - матриця. У разі невеликого розчинення твердих частинок в матриці на поверхні розділу не повинне утворюватися нових фаз, схильних до крихкості, причому товщина перехідної зони повинна бути мінімальною. Повністю уникнути взаємодії практично не вдається, проте регулювати цей процес пропонується двома шляхами: підбором компонентів композиційного матеріалу, не розчинних або допустимо розчинних один в одному, і нанесенням захисного (бар'єрного) покриття на тверді частинки. Перший спосіб має ряд серйозних недоліків, особливо в частині отримання достатньо

зносостійкої і жароміцної матриці; другий представляється більш прийнятним, оскільки бар'єрне покриття, що наноситься, оберігає тверду частинку від перегріву і окислення і служить перешкодою для взаємодії з перегрітим рідким металом, сприяє легуванню матриці і покращує змочуваність твердих частинок сплавом-зв'язкою.

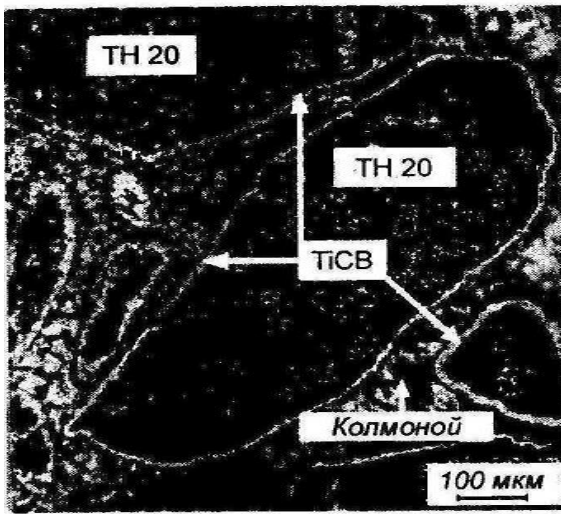


Рис 1.3. Мікроструктура композиційного матеріалу з осадженим на поверхні твердих частин бромом, що дифундує із сплавом-зв'язкою

Бар'єрним покриттям може служити боридний шар, що утворився, на поверхні спечених твердих частинок в результаті дифузії в них бору. Освіта і зростання бориду по дифузійному механізму відбувається відповідно до закономірностями реактивній дифузії, характерною особливістю якої є стрибкоподібна зміна концентрації бору по товщині дифузійного шару. На поверхні при перевищенні межі розчинності бору в титані з'являється фаза TiCB і утворюється нова міжфазна межа, що представляє собою карбоборид титану. На рисунку 1.3 приведена мікроструктура композиційного матеріалу ТН 20 + 55Х16Н75С3Р3, відомого як сплав ПГ-СР3 - колмоной, отриманого електрошлаковим наплавленням по шару шихти (колмоной містить 3,2 % В). При витримці концентрація бору на поверхні прагне граничних значень, які визначаються умовами рівноваги поверхні з насиченим середовищем, а вміст бору в карбобориді титана і δ-твердому розчині на межі розділу в ізотермічних умовах залишається незмінним. В цих умовах інтенсивність зростання бориду на межі розділу визначається швидкостями дифузії бору в його ґратах, в α-твердому розчині і його поверхневою концентрацією. При механізмі дифузійно-кристалізації формування борированого шару необхідне створення умов утворення рідкокристалічного стану при співвідношенні фаз, що забезпечують збереження форми деталі і шорсткості оброблюваних поверхонь, причому кількість рідкої фази звичайно не перевищує 30 %. Твердою фазою можуть бути або ділянки матричного твердого розчину, або тверді складові композиційного матеріалу, що не розплавилися. Температурні і концентраційні умови існування цієї рівноваги визначаються

складами шихти для отримання такого матеріалу і вживаного флюсу. Звичайно для здійснення борирування в шихту вводиться борвмісний сплав-зв'язка, наприклад 55Х16Н75С3Р3, або до складу флюсу додаються бура і борна кислота. Введення в шихту або додавання до складу флюсу борвмісних компонентів приводить до утворення карбоборидів на поверхні твердих частинок. З рисунка 1.4 видно, що на поверхні карбідів є чітка смужка борированого шару, яка завдяки підвищеній мікротвердості сприятливо впливає на зносостійкість при високотемпературному газоабразивному зносі.

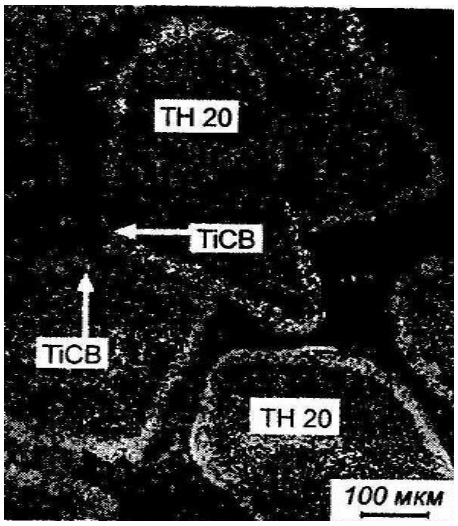


Рис 1.4. Мікроструктура композиційного матеріалу з борированим шаром, отриманий способом електрошлакового наплавлення з добавленням до шлаку бури і борної кислоти

Структура борированого шару, що утворюється, є окремими включеннями бориду різної дисперсності, розподіленими в порівняно м'якому твердому розчині. На твердих частинках, наприклад карбідах титана, процес борирования здійснюється заміщенням атомами бору атомів вуглецю з утворенням або бориду титана TiB, або не стехіометричного складу карбобориду титана (TiC_xB_y). Такі структури називають псевдоевтектичними на відміну від евтектичних структур, отриманих при сплаві шару або при оплавленні композиційних електролітичних покриттів. Псевдоевтектичні структури характеризуються малою крихкістю і високою мікротвердістю, що сприятливо позначається на зносостійкості при високотемпературному абразивному зносі. Крім того, що утворюється на поверхні твердих частинок бар'єрне покриття з борированого шару перешкоджає подальшому розчиненню частинок в матриці композиційного матеріалу, оскільки запобігає взаємній дифузії і міграції рідкого розплаву з матриці в тверді частинки. Таким чином, як видно з приведеного огляду робіт і проведених досліджень, формування дифузійного боридного шару і його властивості багато в чому залежать від складу вживаного рідкого середовища - розплаву. При цьому найбільший інтерес представляють розплави, які можуть одночасно бути середовищем не тільки насичуючої, але і нагріваючої,

наприклад шлакова ванна з борвмісними інгредієнтами. Накопичений експериментальний матеріал дозволяє сформулювати вимоги до такого середовища:

- висока насичуюча здатність при поверхневому зміцненні;
- хімічна нейтральність до композиційного матеріалу, що нагрівається;
- відсутність окислення і зневуглецювання поверхні твердих частинок;
- мінімальна взаємодія з розплавленим шлаком при електрошлаковому наплавленні;
- плавна зміна в'язкості із зміною температури;
- забезпечення доброї змочуваності твердих частинок матрицею і металом, що заливається, при отриманні армованих відливань;
- коефіцієнт теплового розширення матеріалу покриття повинен забезпечувати мінімальні залишкові і термічні мікронапруги на межі взаємодії тверда частинка-матриця;
- економічність середовищ борирования, що використовуються, і екологічна чистота.

Більшості перерахованих вимог задовольняють синтетичні шлаки АН-ШТ1 і АН-ШТ2. Інтервали робочих температур шлаків 900-1100 °С, при цьому їх в'язкість не перевищувала 8 П. Шлаки добре змочують поверхню спечених твердих сплавів, на поверхні повністю відсутній окислений і зневуглецьований шари, при обробці цими шлаками не відбувається збіднення поверхневих шарів твердих частинок легуючими металами.

Проведений аналіз літературних джерел і додаткові дослідження автора цієї роботи дозволяють найвірогіднішим рахувати наступний механізм утворення бар'єрного покриття на твердих частинках, насичених атомами бору при електролізі бури:

1) термічна дисоціація тетраборату натрію:

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow Na_2B_2O_4 + B_2O_3;$$

2) електролітична дисоціація моноборату натрію:

$$Na_2B_2O_4 \rightarrow 2Na^+ + B_2O_4^{2-};$$

3) виділення натрію на катоді:

$$Na^+ + e \rightarrow Na;$$

4) втрата заряду борвмісних аніонів на аноді

$$B_2O_4^{2-} \rightarrow B_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2e;$$

5) взаємодія металевого натрію з розплавом:

$$B_2O_3 + 2Na \rightarrow Na_2O + B_2O_2;$$

$$B_2O_3 + 2Na \rightarrow Na_2O + 2BO;$$

6) відновлення на катоді субоксидів бору:

$$B^{2+} + 2e \rightarrow B;$$

7) втрата заряду аніонів кисню на анод:

$$O^{2-} \rightarrow O + 2e.$$

З приведеної схеми видно, що натрієво-термічне відновлення оксиду бору в шлаковій ванні при електрошлаковому наплавленні композиційного матеріалу відбувається згідно із законом діючих мас тільки у разі борирования при високій густині струму, коли в прикатодном просторі є надмірна кількість натрію. Переміщення бору в основному здійснюється іонами В, які на поверхні металу або твердих частинок відновлюються до B_2O_2. Субоксид бору диспропорціонує з утворенням адсорбційного бору. Утворення борированого шару на поверхні карбідів приводить до збільшення мікротвердості межі розділу тверда частинка-матриця до 29-32 Гпа, підвищенню міцності зчеплення до 780 МПа унаслідок поліпшення змочуючої здатності бору, що володіє самофлюсуючими властивостями; все це веде до підвищення зносостійкості композиційних матеріалів, схильних високотемпературним видам зносу.

При більшості способів наплавлення відбувається істотне розчинення твердих частинок і збагачення матриці продуктами розчинення Ме'С, Ме' і С (тут Ме' – карбідо-утворювальний метал), що негативно позначається на зносостійкості композиційного матеріалу. Намічено декілька шляхів зменшення ступеня розчинення твердих частинок в матриці такого матеріалу, одним з яких є нанесення захисних покриттів. Досліджувалася ефективність дії захисного покриття на основі нікелю, нанесеного на тверді частинки методом осадження. Відзначено, що розчинення твердих частинок в матриці практично не відбувається, оскільки захисне покриття перешкоджає перегріву і окисленню твердих частинок при дії високих температур електричної дуги. Як покриття пропонується використовувати сплави на основі заліза, нікелю, кобальту. Проте застосування такого захисного покриття не приводить до підвищення зносостійкості композиційного матеріалу, оскільки воно розчиняється в матриці при наплавленні, що істотно знижує її мікротвердість і зменшує частку твердих частинок. Для зниження розчинності частинок твердого сплаву в сплаві-зв'язці, захисти від окислення, поліпшення змочуваності твердих частинок сплавом-зв'язкою проведені додаткові дослідження по нанесенню бар'єрних покриттів на твердосплавні частинки. При нанесенні покриттів за основу був прийнятий метод осадження солей.

В приготований розчин парамолібдата амонія 10-20 %-ої концентрації вводяться гранули спеченого твердого сплаву на основі карбіду або карбонітрида титану. Для підтримки заданої температури передбачена паралельна циркуляція води в паровій сорочці. В процесі випаровування води протягом 4-5 ч утворюється пересичений розчин, з якого випадає сіль парамолібденату амонію, що кристалізується на зернах твердого сплаву, як на центрах кристалізації. Парамолібдинат амонію обезводнюється (втрачає чотири молекули води) при температурі 90 - 110 °С, а продуктом, безпосередньо передуючим утворенню триоксиду молібдену, є безводний парамолбдинат амонію. Оболонка з тетрамолібдинату амонію, що утворилася, покриває частинки твердого сплаву.

Отримані твердосплавні порошки з покриттями з парамолібдата амонія піддавали відновленню-карбідизації в струмі водню в печі з графітною трубою при 900 °С протягом 1 год. Тугоплавкі порошки з покриттям з карбіду Mo_2C змішували в млині об'ємом 4 л з порошком сплаву-зв'язки з компонентів Fe, Ni, Co або сплаву на їх основі протягом 24 год в спиртному середовищі. Після змішування отриману пульпу висушували в дистиляторах і вводили в неї пластифікатор, в якості якого використовували 4-%-й розчин "СК" в бензині, потім суміш підсушували в паровій шафі, гранулювали і пресували під тиском 150-200 МПа. Спресовані штабики піддавали двохстадійному спіканню спочатку в струмі водню при температурі 500-600 °С, а потім у вакуумній печі ТВВ-5 при 1280-1450 °С.

На основі отриманих спечених твердих частинок з покриттям з карбіду Mo_2C розроблений новий композиційний матеріал. Компоненти узяті в наступному співвідношенні: 4,5 - 69,95 % металу-зв'язки з компонентів Fe, C, Ni або сплаву на їх основі, 0,05-0,5 % Nb, інше - тверді частинки карбонітрида титана TiC_xN_y, покриті шаром карбіду молібдену Mo_2C.

При цьому вміст вуглецю в карбонітриді титану складає 14-20 %, азоту 0,25-4 %. В цілому це забезпечує високу міцність наплавлювального матеріалу на основі карбонітриду титану з підвищенням його зносостійкості за рахунок запобігання фарбування твердих частинок з композиційного матеріалу. Твердість HRA отриманого нового спеченого твердого сплаву не нижче 88-92.

Розроблений композиційний матеріал має межу міцності при вигині більше 1,6 ГПа, а коефіцієнт варіації по міцності нижче 4,3. Ці показники вище, ніж у відомих композиційних матеріалів при однаковій кількості твердих частинок і сплаву-зв'язки, при збереженні високої твердості карбонітриду титану із захисним покриттям. Техніко-економічна ефективність нового композиційного матеріалу обумовлена двома чинниками: підвищення стабільності властивостей такого матеріалу приводить до значного зниження відсотка браку при отриманні твердих частинок, а підвищення міцності зчеплення твердих частинок з матрицею дозволяє використовувати наплавлюваний композиційний матеріал при роботі в більш жорстких умовах експлуатації з ударними навантаженнями.

Створення на основі проведених досліджень нових композиційних матеріалів і розробці способів електрошлаковій технології отримання таких матеріалів з бар'єрними покриттями дозволяють практично реалізувати ідею моделювання і прогнозування поведінки спечених твердих частинок в розплавах шлакової ванни і матриці. Використовуючи сформовані раціональні програми управління параметрами електрошлакової технології, можна регулювати фізико-механічні властивості поверхні розділу тверда частинка-матриця створених композиційних матеріалів. Дослідженнями макро- і мікроструктури, вимірюванням температурних деформацій і розрахунками напруг на межі розділу тверда частинка-матриця, мікрорентгеноспектральним і рентгеноструктурним аналізами, дослідженнями металографії взаємодії твердих частинок з матрицею і впливу

ступеня розчинності частинок на характеристики міцності при високотемпературному зносі, а також натурними випробуваннями підтверджені високі властивості створених композиційних матеріалів з бар'єрними покриттями, отриманих способами електрошлакової технології для наплавлення деталей, що працюють при різних видах високотемпературного зносу.

Підвищення зносостійкості деталей з твердосплавними покриттями термічною обробкою

Багато працюючих в безпосередньому контакті з грунтом деталі сільськогосподарських машин піддаються наплавленню твердими сплавами. Це вимагає застосування достатньо складного технологічного устаткування, пов'язано з великою витратою литих твердих сплавів і флюсів. Більш раціонально одержувати такі деталі шляхом лиття по моделях, що газифікуються, з одночасним формуванням твердосплавного покриття. В цій роботі досліджуються структура і властивості отриманих литтям по моделях виробів, що газифікуються, із зносостійкими покриттями до і після термічної обробки. Технологія отримання виробів шляхом лиття по моделях, що газифікуються, включає виготовлення пінополістиролової моделі. На робочі поверхні пінополістиролової моделі наноситься рідка суспензія, що складається з порошку сормайта ПГ-С27 з добавками карбіду бору. Добавки карбіду бору B_4C різко збільшують зносостійкість. При виготовленні суспензії як зв'язку використовували пульвербакеліт і 4 %-й розчин полівинилбутираля в спирті, а порошок карбіду бору додавали в кількості 2, 4 і 6 %. Товщина шару обмазки h на пенополістиролової моделі складала 0,5, 1,0, 1,5 і 2,0 мм Після сушки покриття моделі формували в кварцовому піску і заливали рідким металом, відповідним по складу сталі 35ГЛ. При заливці відбувалося вигоряння пенополистироловой моделі і насичення поверхні відливання вуглецем до 0,7 % на глибину 0,25- 0,60 мм При контакті вставки з порошку сормайта з добавками карбіду бору з рідким металом відбувається утворення твердої скориночки відливання, розплавлення вставки, взаємодія рідкої фази вставки з матеріалом скориночки і після кристалізації освіта на поверхні структури білого високолегованого чавуну евтектичного або заевтектоїдного станів. Перехід від зносостійкого покриття до основного металу достатньо різкий, хоча і є перехідні зони від заевтектичної частини до евтектичної, доевтектичної і до зони заевтектичної сталі. Наявність і товщина заевтектичної зони залежать від товщини покриття вставки на моделі, заевтектична зона максимальна при товщині покриття 2,0 мм.

Мікротвердість в межах товщини δ твердосплавного покриття міняється в широких межах. Найвища мікротвердість у зразків, отриманих з товщиною шару обмазки на моделі 2,0 мм. У самої поверхні утворюється заевтектична структура з великою кількістю первинних карбідів хрому і бору з твердістю HV_{100} = 15300 МПа. В той же час мікротвердість перлітової евтектики складає 7300 МПа. На глибині 0,4-12 мм від поверхні залежно від

товщини вставки вже спостерігається структура основного металу твердістю 2600 МПа.

На відлитих по моделях зразках з більш тонким твердосплавним покриттям максимальна твердість і глибина зносостійкого шару нижче, що пояснюється меншою глибиною заевтектичної зони і її відсутністю у разі товщини покриття 0,5 мм, а також меншою кількістю карбіду бору.

1.4. Металургія гранул - основа створення перспективних авіаційних двигунів

Основоположник і творець металургії гранул академік А.Ф. Бєлов пророчо писав: «Металургія гранул - новий шлях підвищення якості конструкційних матеріалів» .

Таблиця 1.5. Вихід придатного великогабаритних дисків із гранул для авіаційних і промислових ГТД

Призначення дисків	Рік	Вихід придатного, %
Для авіаційних двигунів	2003 2004 2005 2006	90,0 95,0 93,0 93,3
Для промислових двигунів	2003 2004 2005 2006	89,0 95,0 96,4 93,51

Сьогодні, коли в постійній експлуатації перебувають більше 50000 дисків, валів, лабіринтів, проставок, крильчаток і інших критичних деталей із гранул у військових, пасажирських і наземних ГТД, можна найбільш об'єктивно оцінити пророкування і намітити рішення найбільш важливих проблем подальшого розвитку технології металургії гранул для потреб авіаційного двигунобудування (рис. 1.5).

У цілому завдання, що постають у цей час перед металургією гранул, успішно вирішується як по якості дисків і валів, так і по обсягах їхнього виробництва. Вони особливо помітні в останні 3-4 роки (табл. 1.5). Механічні жароміцні й ресурсні характеристики основного авіаційного дискового сплаву ЭП741НП, що гарантуються технічними умовами, істотно виросли. (табл. 1.6).

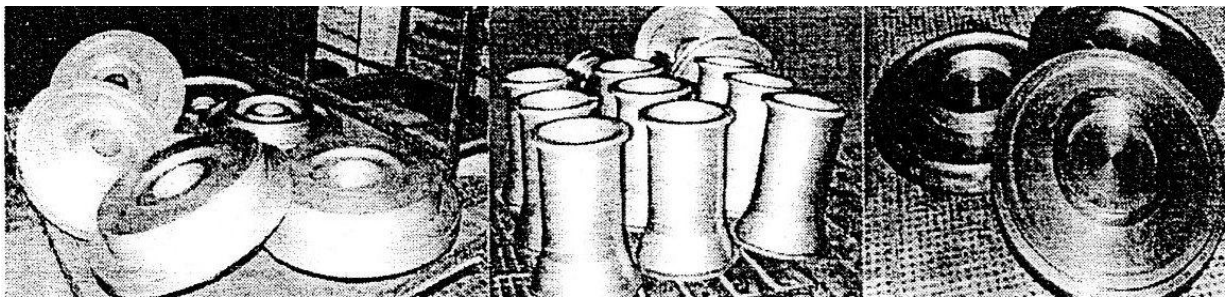


Рис. 1.5. Великогабаритні диски і вали з гранул

Конструкторів авіадвигунів найбільше турбує малоциклічна утома матеріалу дисків .

Конструкційна утома матеріалу критичних деталей двигунів із гранул жароміцних нікелевих сплавів пов'язана з такими структурними параметрами, як величина зерна, морфологія й розподіл зміцнюючої γ'-фази, але, у першу чергу з розмірами й розташуванням дефектів у вигляді часток кераміки (Al_20_3, Cr_20_3, $Si0_2$), шлаків, порівнянних по величині із гранулами .

Таблиця 1.6. Динаміка поліпшення якості дисків і валів із гранул сплаву ЭП741НП для авіаційних двигунів

Показник якості	1981 р.	2006 р.
Крупність гранул, мкм	315	100
Зміст кисню в гранулах, % травні.	0,01	0,004
Зміст неметалічних включень у пробі гранул масою 1 кг, шт.	більше 100	до 5
Ультразвуковий контроль	Ручний, діаметр ПО - 1,5 мм	Автоматизований, діаметр ПО - 0,4 мм
Межа міцності, МПа	1250	1450
Границя текучості, МПа	800	1020
Відносне подовження, %	13	18
Відносне звуження, %	15	18
100-ч тривала міцність зразків з надрізом при 650 °С	850	1020
Опір малоциклової утоми при 650 °С и напрузі 1000 МПа, f=l Гц, цикли	-	5000-7000

Для одержання порошків суперсплавів у промислових масштабах у світі в цей час використовують три основних способи:

-розпилення розплаву інертним газом високого тиску (Atomizing);

-розпилення розплаву розчиненим у ньому воднем (Hydroizing);

-розпилення швидкообертаємої литої заготівлі високотемпературним плазменим струменем (PREP).

У цій роботі досліджували матеріал дисків із гранул жароміцного нікелевого сплаву ЭП741НП, отриманий останнім способом.

При виробництві гранул разом з металом диспергуються частки шлаку й кераміки, які попадають у масу одержуваних гранул. Сумарний зміст включень після розпилення литих заготівель нестабільний й може коливатися в 1 кг гранул від декількох десятків до тисяч часток, розміри яких порівнянні з розмірами гранул. Зростаючі вимоги до надійності виробів, виготовлених методом металургії гранул, обумовили необхідність зменшення гранул з метою зниження розмірів і кількості включень .

Зі зменшенням розмірів включень до ~ 40-50 мкм підвищується довговічність матеріалу, отриманого із гранул. Для того щоб забезпечити включення такого розміру, необхідно для виготовлення деталей двигуна використовувати гранули крупністю менш 70-100 мкм . Однак зменшення крупності гранул має й свої негативні наслідки:

- значно збільшується питома поверхня гранул, у результаті чого може підвищуватися зміст кисню, особливо на поверхні часток, що може привести до росту спадкоємних границь гранул у структурі компактного металу. Тому обробку й зберігання гранул варто вести в атмосфері надчистих інертних газів. При одержанні дрібнодисперсних гранул вимоги по чистоті інертної атмосфери на зміст кисню й пар води повинні бути менше за 4 ppm;

- істотно ускладнюється процес електростатичної сепарації (ЕСС), тому що внаслідок обертання осаджуваних електродів (барабанів) в атмосфері установки ЕСС виникає спрямоване переміщення інертного газу, що приводить до витання найбільш дрібних часток включень у газовому середовищі. У результаті можуть виникати пробої між осаджуваними й коронируючими електродами, які практично припиняють процес добування неметалічних включень із маси гранул.

У світовій практиці порошки жароміцних нікелевих сплавів широко використовують для виготовлення заготівель дисків авіаційних і ракетних двигунів. Як правило, для цих цілей застосовують дрібнодисперсні порошки крупністю менше 70 мкм, одержувані розпиленням розплавленого металу аргоном високого тиску або ж розчиненим у металі воднем.

Виявлення неметалічних включень у дрібнодисперсних порошках є досить складною проблемою, що вимагає спеціальних методів дослідження. Оскільки зміст включень у масі гранул дуже малий й звичайно не перевищує 1 частки на 1107 шт., тобто на 10 млн. часток гранул, та їхня наявність не може бути виявленою оптичною мікроскопією або хімічним аналізом.

Самі по собі гранули різної крупності по своїм фізико-хімічним властивостях однакові. Однак саме крупність гранул визначає розмір включень, що є присутнім у їхній масі. Оскільки поділ гранул по фракціях звичайно здійснюють на віброситах, осередки сіток яких мають форму квадрата, то саме вони визначають максимальну крупність гранул, що мають сферичну форму. Це положення не ставиться до включень, форма яких може бути тарілчастої, голчастої, лускатої, овальної й т.п.

При проведенні досліджень із тонкими гранулами була встановлена можливість часткового видалення неметалічних включень із маси гранул при розсіві їх по крупності. Включення голчастого типу легко просіюються через осередки ситового полотна й для них застосуємо коефіцієнт форми, що відповідає (1,4 - 1,5) L, де L - величина сторони квадрата осередку сита. Це добре підтверджується результатами статистичної обробки розмірів включень, що є присутнім у масі гранул різного фракційного составу. У масі гранул крупністю менш 200 мкм були присутні окремі включення, розміри яких наближалися до 300 мкм. Та ж сама картина спостерігається й у гранулах фракцій менш 140, 100 і 70 мкм, де максимальна крупність включень приблизно відповідає коефіцієнту 1,5 від діаметра гранул.

Нами були поставлені експерименти по одержанню гранул (а з них і дисків) крупністю менш 100 і 70 мкм.

У гранулах крупністю менш 100 мкм помітне зменшення в 6 разів кількості гранул крупністю (-0,14 + 0,10) мм і зростання в 3 рази частки фракції менш 0,050 мм. На 35 % знизився зміст гранул крупністю (-0,10 + 0,063) мм, тобто відбулося різке зниження частки великих гранул, а зміст гранул крупністю менш 0,063 мм склало 57,5 % від загальної маси гранул.

Після проведення електростатичної сепарації досліджували зміст сторонніх включень у масі гранул на подвоєній кількості проб. У першій пробі кількість неметалічних включень склала 4 шт./кг гранул, а в другий - 2 шт./кг, причому найнебезпечніших для дисків жужільних і керамічних включень не виявлено зовсім. Максимальний розмір включень не перевищував 70 мкм.

Зміст кисню в гранулах крупністю менш 100 мкм становило: після розпилення на установці УЦР-4 - 0,006 % мас; після електростатичної сепарації -0,005 % мас.

Однак слід зазначити, що аналіз змісту сторонніх включень у масі гранул дотепер носив суб'єктивний характер. Після їхнього виділення на лабораторних сепараторах моделі СЭ-31/100 включення за формою й розмірами оцінював оператор-контролер під мікроскопом.

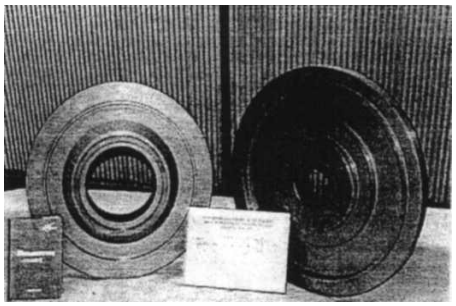


Рис. 1.6. Диски ТВД двигуна АЛ31ФН, виготовлені з гранул крупністю менш 100 мкм

Таблиця 1.7. Результати контрольних іспитів дисків (шифр ДП 525) з гранул сплаву ЕП 741 НП крупністю менш 100 мкм

Номер диску	Механічні властивості при 20 °С						$\tau_{1000\ МПа}^{650°C}$, ч	$МЦУ_{1000\ МПа}^{650°C}$; f=1 Гц, цикли
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ, %	ψ, %	KCU, кДж/$м^2$	$d_{отп}$, мм		
3-21	1489 1498	1011 1006	26,0 27,2	21,0 22,5	55 57	1,62 1,62	312^{50} гл 384^{20} гл	61050 161380
3-22	1514 1498	974 996	26,8 26,8	25,4 24,8	57 70	1,63 1,64	200 гл 284 гл	91950 43650
3-24	1515 1509	1057 1054	28,0 26,0	24,3 22,8	54 56	1,59 1,60	243^{10} гл 256^{50} гл	39240 20120
3-25	1511 1506	1036 1036	24,4 24,8	21,4 24,9	53 56	1,62 1,64	103^{10} гл 605^{10} гл	14520 27860
Мінімум	1489	974	24,4	21	53	1,59	103	14520
Максимум	1515	1057	28,0	25,4	57	1,64	605	161380
Середнє	1505	1021	26,2	23,4	57	1,62	299	57471
Вимоги за ТУ	1400	950	13,0	15,0	40	1,50-1,70	100	5000

Завершується робота з розробки й виготовлення автоматизованої системи контролю в масі гранул неметалічних включень, фракційного составу й чистоти гранул. Автоматизована система контролю гранул (АСКГ) заснована на використанні принципів технічного зору й призначена для контролю оптично непрозорих часток (жужільних і керамічних включень) у масі гранул.

Випробування виготовлення дисків із гранул крупністю менш 100 мкм проводили за діючою технологією на чотирьох досвідчених великогабаритних дисках I ступеня ТВД двигуна АЛ31ФН ФГУП (рис. 1.6). У табл. 1.7 представлені результати контрольних іспитів цих заготівель дисків. Аналіз приведених результатів показав, що рівень механічних характеристик повністю відповідає вимогам технічних умов.

Іспити зразків на малоциклічну утому і тривалу міцність проводили до їх руйнування с метою більш об'єктивної оцінки якості матеріалу. Вони показали дуже високі результати.

На рис. 1.7. зображена мікроструктура досліджуваних зразків, які прошли контрольні іспити. Мікроструктура відповідає структурі сплаву ЕП741НП в термообробленому стані.

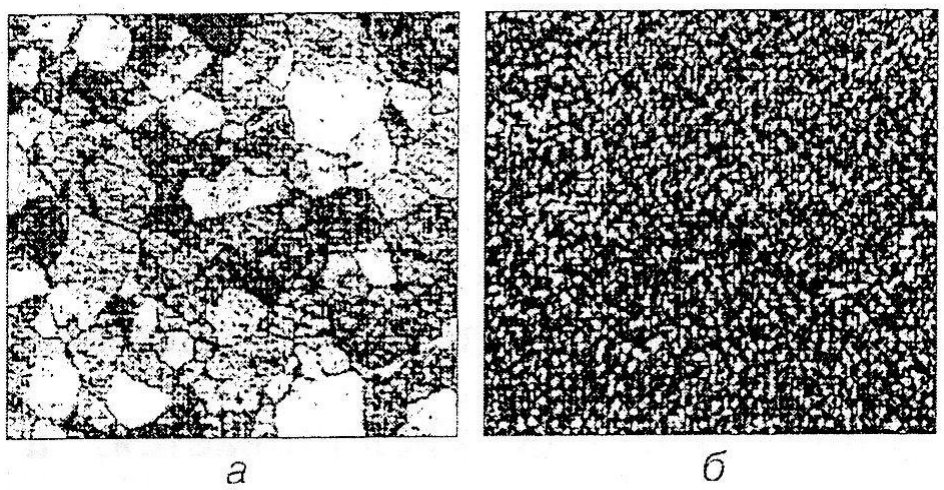


Рис. 1.7. Мікроструктура зразків від дисків, виготовлених з гранул сплаву ЕП741НП крупністю менш 100 мкм: а–травлення на зерно; б–травлення на γ'-фазу, х800

Далі були виготовлені і випробувані 2 дослідні заготівки диску з гранул сплаву ЕП741НП крупністю 70 мкм (табл. 1.8).

Такі гранули отримували методом відсіву на віброситах гранул крупністю 140 мкм.

Іспити на МЦУ, представлені в таблиці 1.9, проводили на гладких зразках при пульсуючому «м'якому» циклі навантаження і зразках з надрізом r=0,25 мм.

Таблиця 1.8. Результати контрольних іспитів дисків (шифр РИ2) з гранул сплаву ЕП 741 НП крупністю менш 70 мкм

Номер диску	Механічні властивості при 20 °С					
	$\sigma_в$,МПа	$\sigma_{0.2}$,МПа	σ,%	ψ,%	KCU,кДж/$м^2$	$d_{отп}$,мм
28	1508 1515	1099 1106	26,4 26,4	26,0 26,0	60 50	1,61 1,59
30	149,9 1515 1468 1505	1057 1117 1061 1103	27,2 26,0 21,2 24,8	25,4 25,1 20,5 22,5	 60 51	 1,61 1,58
Мінімум	1468	1057	21,2	20,5	50	1,58
Максимум	1521	1117	27,2	26,0	60	1,61
Середнє	1503	1091	25,3	24,3	55	1,60
Вимоги за ТУ	1450	1020	16,0	18,0	40	1,50-1,70

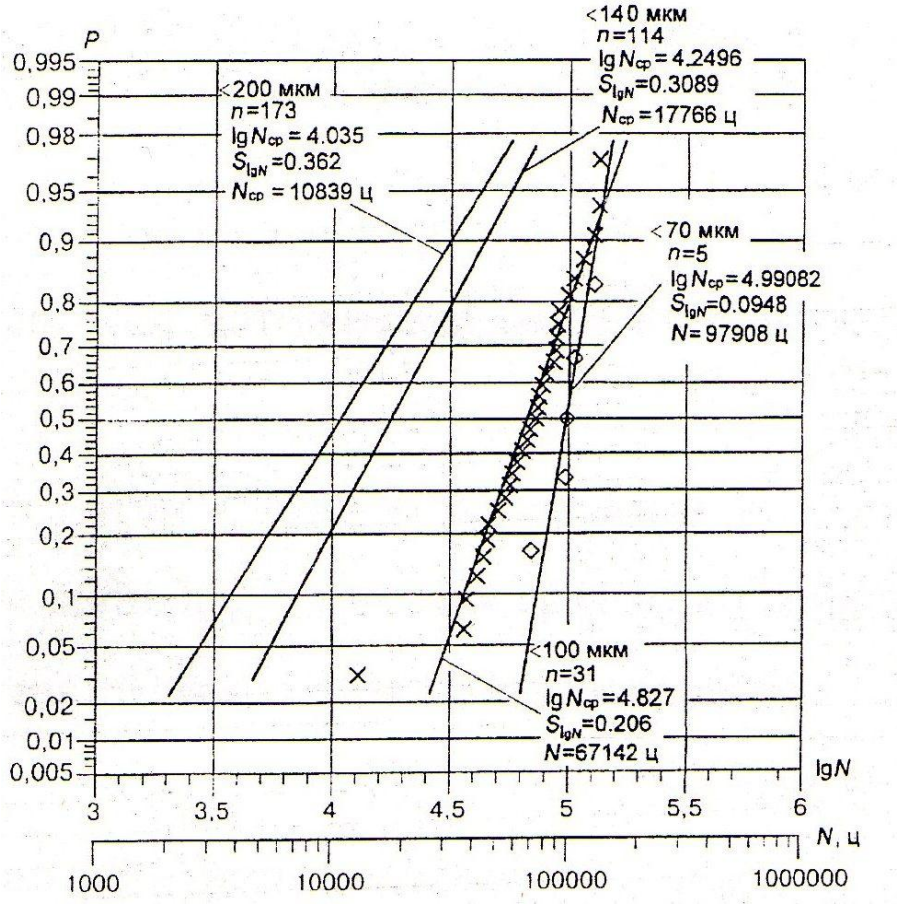


Рис. 1.8. Розподіл вірогідностей логарифму числа циклів до руйнування зразків з гранул сплаву ЕП741НП різної крупності (умови навантаження σ=1000МПа, Т=650° С)

Таблиця 1.9. Результати іспитів на МЦУ дисків з гранул сплаву ЕП741НП крупністю менше 70 мкм при 650°С, f=1 Гц

МЦУ, гладкі зразки, N, цикли						МЦУ, зразки з надрізом r=0,25 мм, N, цикли					
σ, МПа											
1000	1050	1100	1150	1200	1300	500	550	600	700	800	900
105570	49140	52260	10780	2710	970	125610	51990	12640	3380	1850	1380
69860	68110	42010	4410	2400	870	12320		7540			
96860	64420	31630				11723					
127760	28910	22020				11739					
144230											
98580											
98210											
80170											
93540											
72500											
Середнє $N_{ср}$											
98728	52645	36980	7595	2555	920	40348	51990	10090	3380	1850	1380

Таблиця 1.10. Тривала міцність дисків з гранул сплаву ЕП741НП крупністю менше 70 мкм при 650 °С

Гладкі зразки, τ, ч				Зразки з надрізом,r=0,25 мм, τ, ч			
$\sigma_в$, МПа							
1000	1050	1100	1150	1100	1200	1300	1400
718^{20}	216 209 145 147 281 198 237^{10} 200^{50} 328 192^{30}	49^{40} 94^{40}	28^{10}	274 258 660^{15} 738^{55}	335^{15} 1009^{10}	53^{10} 74 396^{20}	48 147^{50}
Тривала міцність при 750°С							
σ, МПа							
550		600		700		800	
736^{20} *гл* 761^{40} *гл*		384^{30} 455^{40}		154^{30} 134^{40}		41^{20} 54^{20}	

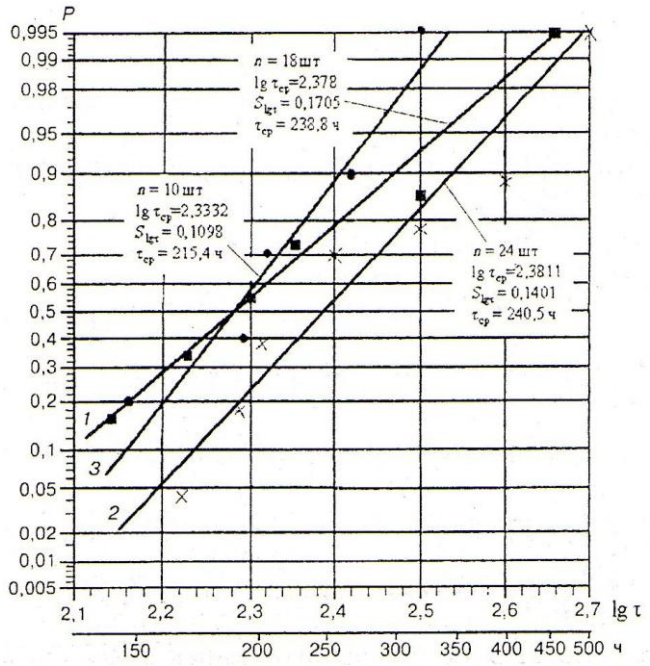


Рис. 1.9. Розподіл вірогідностей логарифму тривалої міцності зразків з гранул різної крупності: 1 – менше 140 мкм(σ=1020 МПа, Т=650 °С); 2 – менше 1000 мкм (σ=1020 МПа, Т=650 °С); 3 – менше 70 мкм (σ=1050 МПа, Т=650 °С);

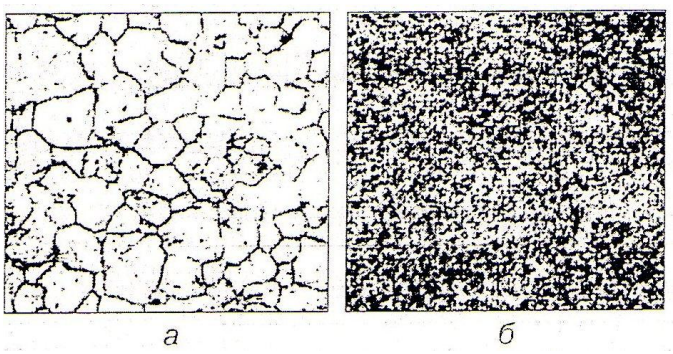


Рис. 1.10. Мікроструктура зразків від дисків, виготовлених з гранул сплаву ЕП741НП крупністю менше 70 мкм: а – травлення на зерно, х100; б –травлення на γ'-фазу, х800.

Середня довговічність (рис. 1.8.) матеріалу заготівок дисків крупністю менше 70 мкм при σ = 1000 МПа склала 98728 циклів. Для порівняння: середня довговічність при крупності гранул менше 200 мкм складає 10839 циклів, менш 140 мкм - 17766 циклів, менш 100 мкм – 67142 циклів. При переході з 200 на 70 мкм середнє значення МЦУ зросло з 10 до 100 тис. циклів, тобто довговічність підвищилася більш ніж в 10 разів.

Досліди на тривалу міцність проводили при 750 °С з різними умовами навантаження (табл. 1.10), вони показали високі значення довговічності зразків навіть при навантаженні 1050 МПа (рис. 1.9).

На рис. 1.10 представлена мікроструктура досліджуваних зразків від дисків, виготовлених з гранул крупністю 70 мкм, які пройшли контрольні досліди. Мікроструктура густиною відповідає структурі сплаву ЕП741НП в турмо обробному стані.

В цілях більш широкого промислового випробування гранул крупністю менше 100 мкм з них була виготовлена велика партія (32 шт.) великогабаритних тяжких дисків для новішого далеко магістрального пасажирського двигуна ПС90А2 рис. 1.11.

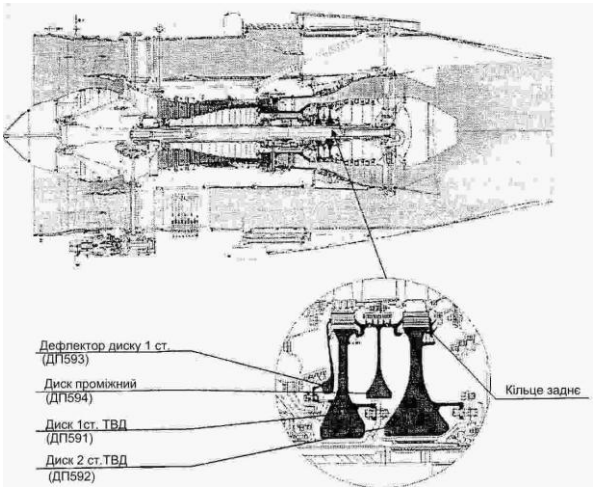


Рис. 1.11. Основні деталі турбіни високого тиску двигуна ПС90А2, виготовлені з гранул сплаву ЕП741НП крупністю менше 100 мкм.

Їх загальний вид та результати випробувань представлені на рис. 1.12 та в табл. 1.11. За цими результатами були зіставлені нові опитні технічні умови.

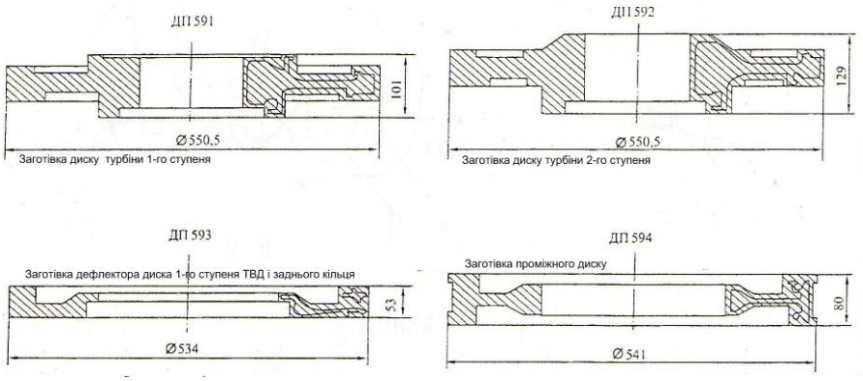


Рис. 1.12. Комплект великогабаритних масивних дисків з гранул сплаву ЕП741НП крупністю менше 100 мкм.

Результати проведеного контролю показали, що неметалічні включення розміром 70 – 140 мкм, які можливі тільки в гранулах крупністю менше 100 мкм, і їх положення у зразку практично не впливає на мало циклову утому матеріалу досліджуваних дисків.

Таблиця 1.11. Механічні характеристики дисків для нового двигуна ПС90А2

Параметри	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ, %	ψ, %	KCU, кДж/ $м^2$	$\tau^{650\,°C}_{1020\,МПа}$, ч	$N^{650\,°C}_{1000\,МПа}$; f=1 Гц, цикли	Середній розмір включень, мкм
Гарантовані за ТУоп 1-809-1123-02	1450	1020	18,0	18,0	40	100	5000	-
Фактичні (середні)	1505	1062	25,6	26,7	59	341	73148	111

Результати проведеного контролю показали, що неметалічні включення розміром 70 – 140 мкм, які можливі тільки в гранулах крупністю менше 100 мкм, і їх положення у зразку практично не впливає на мало циклову утому матеріалу досліджуваних дисків.

При переході до цієї фракції норма по допустимій кількості включень в контрольній пробі була знижена з 10 до 5 шт./кг, зміст кисню у гранулах був знижений до 0,004% мас. Здійснювали автоматизований ультразвуковий контроль з плоскодонним відбивачем діаметром 0,4 – 0,8 мм (на різних зонах дисків) зі 100 % обхватом об'єму готової деталі двигуна. Гарантовані механічні і жароміцні характеристики для дисків таких габаритів і маси знаходяться на дуже високому рівні.

Крупність гранул робить помітний вплив і на тривалу міцність матеріалів дисків. При статичній напрузі (у тому числі і при підвищеній температурі) вплив включень розміром до 250 мкм практично не проявляється. Статистичні параметри тривалої міцності заготівель дисків з гранул сплаву ЕП741НП різної крупності приведені в таблиці 1.12.

Все, викладене вище в частині технології виробництва гранул і дисків, ще більш актуально для виробництва дисків з гранул високоміцних сплавів типу ЕП962П і ЕП962НП. Удосконалена технологія виробництва дисків зі сплаву ЭП962П уже дала гарні результати (табл. 1.13). Зменшення крупності гранул до 100 мкм може ще більше підвищити досягнуті характеристики. На сплаві ЕП962НП отримані дуже високі результати по тривалій міцності при 750 °С.

Подальше нарощування характеристик суперсплавів, поряд зі зменшенням крупности гранул, підвищенням їхньої чистоти по включеннях і промисловому освоєнні гранульованих сплавів ЕП962П, ЕП975П, зв'язано також з розробкою нових, більш складнолегованих сплавів, єдиним шляхом освоєння яких приречена бути тільки металургія гранул. До таких сплавів можна віднести вже наявні ЕП151, ЕП152, ЕП962НП і більш нові сплави

Таблиця 1.12. Статистичні параметри тривалої міцності заготівель з гранул жароміцного нікелевого сплаву ЕП741НП різної крупності

Крупність гранул, менш, мкм	Контрольний норматив по ТУ	Кількість і тип зразків, шт	Мінімальна довговічність, год.	Середнє значення довговічності, год.	Середнє квадратичне відхилення довговічності	Надійність забезпечення контрольних нормативів
140	$\tau = 100ч$ $T = 650°C$ $\sigma = 1020МПа$	18 комбіновані	129,0	238,8	105,2	0,9332
100	$\tau = 100ч$ $T = 650°C$ $\sigma = 1020МПа$	24 комбіновані	174,0	240,5	102,5	0,9893
70	$\tau = 100ч$ $T = 650°C$ $\sigma = 1050МПа$	10 гладкі	145,0	215,0	55,9	0,9173
70	$\tau = 100ч$ $T = 650°C$ $\sigma = 1100МПа$	4 з надрізом	258,0	482,7	252,4	0,9018

Серед проблем, що гальмують подальший прогрес металургії гранул, на першому місці стоїть проблема створення промислової установки плазменої плавки й відцентрового розпилення швидкообертової литої

заготівлі, що забезпечить промислове виробництво гранул крупністю менше 100 – 70 мкм.

Таблиця 1.13. Механічні властивості сплаву ЕП962П, отримані на заготівках напірного кільця Ø 500 мм

Властивості при 20°С	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ, %	ψ, %	KCU, кДж/ $м^2$
Досягнуті $\frac{\text{min}-\text{max}}{середнє}$	$\frac{1603-1649}{1625}$	$\frac{1181-1210}{1196}$	$\frac{14{,}0-20{,}8}{16{,}7}$	$\frac{12{,}3-25{,}1}{17{,}3}$	$\frac{32-43}{34}$
По ТУ 1-809-938-90	1550	1100	10,0	12,0	23

Тривала міцність при 650 і 700 °С						
Властивості	$\tau^{650°C}_{комб}$, ч $\sigma = 105$ МПа	$\tau^{700°C}_{комб}$, ч $\sigma = 82$ МПа	$\tau^{650°C}_{гл}$, ч $\sigma = 110$ МПа	$\tau^{650°C}_{н}$, ч $\sigma = 110$ МПа	$\tau^{700°C}_{гл}$, ч $\sigma = 87$ МПа	$\tau^{700°C}_{н}$, ч $\sigma = 87$ МПа
Досягнуті $\frac{\text{min}-\text{max}}{середнє}$	$\frac{1330-2910}{2060}$	$\frac{1850-3370}{2530}$	$\frac{910-1210}{1060}$	$\frac{9400-9850}{9620}$	$\frac{1360-1680}{1500}$	$\frac{1740-1760}{1750}$
По ТУ 1-809-938-90	≥100	≥100	-	-	-	-

Опір МЦУ на зразках з надрізом r=0,25 мм			
Т, °С	σ, МПа	f, Гц	N, цикли
650	500	1,0	$\frac{\text{min}-\text{max}}{середнє}$ $\frac{8480-37420}{23865}$

1.5. Алмазо-твердосплавний макрокомпозитний матеріал.

Розроблено новий алмазо-твердосплавний макрокомпозитний матеріал, складовими якого є алмазні зерна (розмір - 0,5-0,8 мм чи більше) і твердосплавна матриця WC-Co. У матеріалі реалізуються високі механічні властивості матриці (як у монолітного твердого сплаву WC—Co) з повним збереженням алмазів (відсутність їх графітизації та розчинення у кобальті). Технологія не передбачає застосування надвисокого тиску. У якості вихідних матеріалів використовують заготовки твердих сплавів, спечені у режимі, який забезпечує максимальні фізико-механічні властивості сплаву (1450-1500 °С; витримка 30-60 хв). В заготовках створюють комірки або нарізають канали певних розмірів (глибина, ширина), в які укладають алмазні кристали (зерна), розмір котрих приблизно співпадає з розміром отворів, комірок або каналів. Кінцевим процесом формування композиту є вакуумне просочення-паяння при невисоких температурах (900-1150 °С) адгезійно-активним сплавом. Таким чином здійснюється мінне адгезійно-механічне закріплення алмазних зерен у твердосплавній матриці. Створені матеріали ефективно використовуються, зокрема, для виготовлення бурового інструмента.

Об'єднання в одному матеріалі високих показників твердості, зносостійкості і ударної в'язкості, характерних для сплавів монокарбіду

вольфраму з кобальтом, а також надтвердості алмазних зерен представляється перспективним. Протягом багатьох років ця проблема привертає увагу розробників. Проте при формуванні таких композитів виникає багато перешкод фізико-хімічного і технологічного характеру.

Компактні вироби з порошкової шихти (суміш карбіду вольфраму і кобальту при вмісті від 3-6 до 20%) одержують методами порошкової металургії — пресуванням і спіканням. Причому температура спікання достатньо висока (1450-1500 °С). Вона визначається видом діаграми стану сплавів системи WC-Co і появою рідкої фази. Час витримки пресування при вказаній температурі складає 30-60 хв. Саме при рідкофазному спіканні консолідується структура твердого сплаву і формуються його високі механічні властивості.

Очевидно, що просте введення в шихту порошку або крупніших зерен алмазу не може привести до успіху, оскільки при вказаних високих температурах спікання алмази графітуються і (або) розчиняються в рідкій (багатій кобальтом) фазі. Кобальт (як і інші метали групи заліза) надає своєрідну каталітичну дію на фазовий перехід алмазу в графіт — графітування алмазу у контакті з кобальтом посилюється. При зменшенні температури спікання і часу витримки високі механічні властивості матриці (сплав С-Со) не досягаються.

Зрозуміло, графітуванню алмазів (але не розчиненню!) можна запобігти, якщо процес проводити при надвисокому тиску (як при синтезі алмазів). Це, проте, значно ускладнює технологію отримання матеріалу (особливо, враховуючи тривалий час формування матеріалу), вимагає спеціальної апаратури, різко обмежує розміри виробів. Тому на практиці застосовують звичайні технології порошкової металургії і використовують компромісний варіант — знижують технологічні режими формування, сподіваючись принаймні частково зберегти алмази.

Відомий ряд розробок, виконаних в цьому напрямі. У роботах Інституту надтвердих матеріалів НАН України запропоновані методи прискореного формування алмазно-твердосплавного композиту (гаряче пресування при занижених температурах і малому часі витримки). Це дозволяє частково ослабити процес графітування і розчинення алмазу. У деяких роботах запропоновано заздалегідь покривати алмазні зерна графітним шаром ("жертовний шар"), який, розчиняючись в рідкометалевому розплаві, уповільнює розчинення алмазу. Таким шляхом були одержані відомі матеріали типу "Славутич". Очевидним недоліком цих матеріалів є втрата високих механічних властивостей матриці. Так, для композитів на основі сплавів з 6% кобальту твердість матриці знижена 80 од. НКА проти 90 од. НКА у монолітного сплаву, спеченого по повному температурно-тимчасовому циклу. Зносостійкість такої матриці знижена, напевно, ще більшою мірою. Зрозуміло, і алмазні зерна також частково графітовані. Проте, вказані матеріали застосовуються на практиці — в технології правки абразивних кругів (правлячі олівці), а також в буровому інструменті.

Робилися спроби одержати алмазо-твердосплавні композиції шляхом високотемпературного синтезу (СВС), що саморозповсюджується, в якому використовується дуже швидкий нагрів і малий час витримки. У роботах досліджували суміші алмаз-2Ті-В з отриманням композиту алмаз-боридотитанова матриця. Температура формування, проте, дуже висока (1600-1800 °С), і навіть при малому часі процесу зберегти алмази вельми проблематично. Крім того, істотно звужується область вибору матеріалу матриці для реалізації СВС. Мабуть, використання основи С-Со (найбільш перспективного складу матриці) для багатьох застосувань СВС-процесу неможливо.

У цьому розділі викладено принципово інший підхід до створення алмазно-твердосплавного композиту (макрокомпозиту). Спочатку формують (пресують, спікають по максимальному режиму до монолітного стану) заготовку з твердого сплаву, близьку за формою до потрібної при створенні відповідного інструменту (правлячого, бурового). Потім в твердому сплаві (як правило, з боку лицьової робочої поверхні) за допомогою механічної або електрофізичної обробки створюються отвори — осередки певного діаметру, або нарізуються канали також певної ширини і глибини, розташовані в певному порядку. Істотно, що ширина каналу повинна бути максимально близька до розміру алмазних зерен, так щоб алмазне зерно було фактично затиснуте в канавці або отворі, і зусилля різання через алмазне зерно сприймалося б монолітним сплавом матриці. Далі в отвори або канали укладають (вставляють) алмазні зерна відповідного розміру. Операція укладання алмазних зерен в даний час добре відпрацьована в промислових умовах (у виробництві бурового інструменту) і не зумовлює труднощі. Порожнечі між алмазними зернами заповнюються порошковим сплавом типу ВК. Потім канали або отвори просочуються адгезійно-активним змочуючим алмаз металевим сплавом або (при використанні наперед металізованих алмазів) сплавом, що не містить адгезійно-активних добавок. Просочення-паяння алмазів здійснюється у високому вакуумі. Температура просочення різних сплавів складає від 900 до 1150 °С, тобто значно понижена в порівнянні з температурою формування твердого сплаву (1450-1500 °С). Графітування алмазів при цьому не відбувається. Хімічний склад сплавів виключає розчинення алмазу. Такими прийомами досягається міцне адгезійно-механічне закріплення алмазів в твердосплавній матриці.

У створеному матеріалі реалізуються високі механічні властивості матриці (твердість, стійкість до абразивного зносу — як у монолітного твердого сплаву) і зберігаються повністю непошкодженими алмазні зерна.

Результати досліджень

При створенні виробів із запропонованого алмазотвердосплавного матеріалу необхідно визначити (вибрати) склад матричного твердого сплаву, розмір алмазних зерен і їх концентрацію, ширину і глибину каналів або

діаметр і глибину осередків, розташування каналів і осередків у виробі. Ці параметри залежать від конкретного призначення виробу.

Розроблений матеріал може бути використаний перш за все як інструментальний для жорстких умов експлуатації, а саме: у буровому інструменті і як правлячий (для правки абразивних кругів, наприклад, з карбіду кремнію). Можливе також виготовлення компактного матеріалу, об'ємно-легованого алмазами. Такі матеріали разом з високою твердістю, зносо- і ударостійкістю можуть мати особливі фізичні і електрофізичні властивості. Об'ємно-легований алмазами композит має високу загальну стійкість до зносу і забезпечує високу стійкість робочого тіла до ударних навантажень і абразивного зносу, а здатність поступово в процесі роботи оголяти алмазні зерна дозволяє використовувати його в каменеподрібнювальних машинах.

У цьому розділі ми розглядаємо матеріал, використовуваний в буровому інструменті — в бурових алмазних коронках. Високонавантаженою частиною бурової коронки є поверхні циліндрових (зовнішня і внутрішня) твірних алмазоносної складової, зношення яких має бути мінімальним для збереження початкового діаметру коронки, свердловини і керна. Традиційно ці поверхні коронки армуються крупними кристалами природних алмазів (розміром ~3 мм і вище). Це так звані підрізні алмази. У роботах для цього були використані вставки з матеріалу типу "Славутич".

У нашій роботі як підрізні елементи використовували створений алмазотвердосплавний макрокомпозит з більш зносостійкою матрицею і повністю збереженими алмазними зернами. Такий макрокомпозит володіє кращими ріжучими властивостями. Як матричний сплав вибраний твердий сплав ВК6 .

Після ряду дослідів вибраний розмір підрізних елементів: 6х6х3 мм і 7х6х3 мм (для коронки діаметром 76 мм). Кожен підрізний елемент має по 3 - 4 канавки прямокутного перетину. Ширина канавки залежно від розміру алмазних зерен складає від 0,5-0,6 мм до 0,8-0,9 мм, глибини канавки ~1 мм. Канавки орієнтовані перпендикулярно вектору окружної швидкості обертання коронки. Підрізні елементи встановлювали в кожному секторі коронок із зовнішньої і внутрішньої сторони. Остаточна операція виготовлення підрізних елементів — просочення сплавом-зв'язкою у високому вакуумі при температурі 850-1150 °С, тобто значно нижчої, ніж у виробництві твердого сплаву, так що графітування алмазів не відбувається. Склад сплаву-зв'язки, що виключає розчинення алмазу (вуглецю), розроблений спеціально. З урахуванням технології формування коронок, основним компонентом сплаву була мідь.

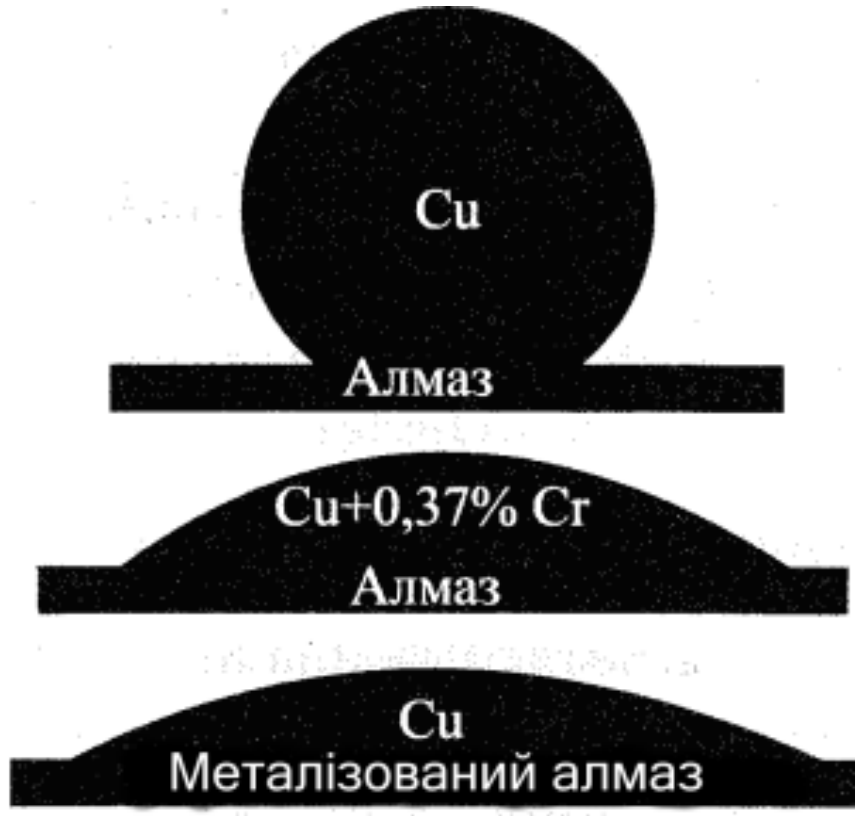


Рис. 1.13. Профіль форми крапель на поверхні алмаза.

Жорсткі умови роботи підрізних елементів пред'являють високі вимоги до міцності кріплення алмазних зерен. Для хімічного кріплення алмазу і хороших капілярних властивостей сплаву при контакті з алмазом мідь легували хромом або використовували наперед металізовані алмази (звичайно хромом).

Кут змочування поверхні алмазу міддю складав 145°, сплавом Cu-Cr — 37°, а кут змочування міддю поверхні металізованого хромом алмазу був рівний 20° (рис. 1.13.). Термодинамічна робота адгезії «рідкий сплав-алмаз» склала 235, 2390 і 2577 мДж/м відповідно. Два останні варіанти контакту алмаз-метал використовували в роботі.

Спеціально досліджували міцність закріплення алмазних зерен в твердосплавній матриці. Адгезійну міцність контакту-спаю алмазного монокристала і металу вивчали раніше. При цьому для визначення міцності проводили випробування на розрив. Міцність контакту чистої алмазної поверхні і міді близька до нуля (<0,5 МПа). Для контакту металізованого хромом алмазу і сплаву на основі міді ця величина склала 160-165 МПа.

Міцність закріплення алмазного зерна в матриці ВУС-6% визначали з урахуванням умов роботи бурового інструменту, при яких критичним для зерна є навантаження. Методика визначення міцності при зрушенні алмазного зерна описана в роботі. Експерименти проводили таким чином. Алмазне зерно розміром ~2 мм поміщали на поверхню пресування із сплаву ВК6 у вигляді циліндра діаметром 14 мм і заввишки 10 мм (рис. 1.14.).

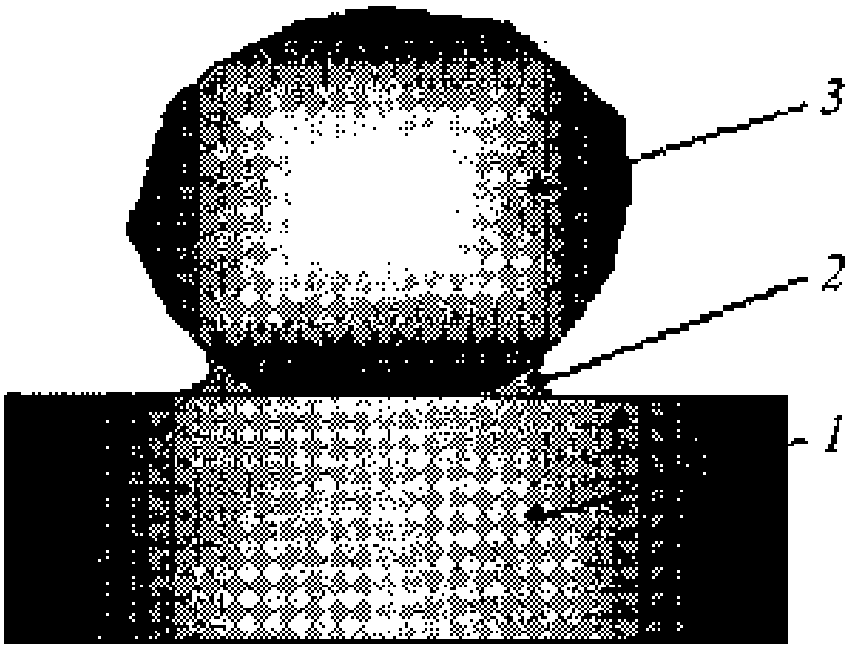


Рис. 1.14. Закріплення зерна на поверхні пресування з порошку ВК6 після просочення розплавом міді: 1 — пресування ВК6; 2 — галтель сполучаючого металу; 3 — зерно алмазу

Нижній торець пресування приводився в контакт з розплавленою міддю. Здійснювали візуальне спостереження за зразком. Просочуючий сплав піднімався по капілярах пресування і з'являвся на її верхньому торці, змочуючи і припаюючи алмазний кристал (кристали). Експерименти проводили у високому вакуумі.

Після півхвилинної витримки зразок охолоджувався, і потім за допомогою спеціального пристрою на розривній машині Р-05 вимірювали міцність кріплення алмазу при зрушенні (рис. 1.15.).

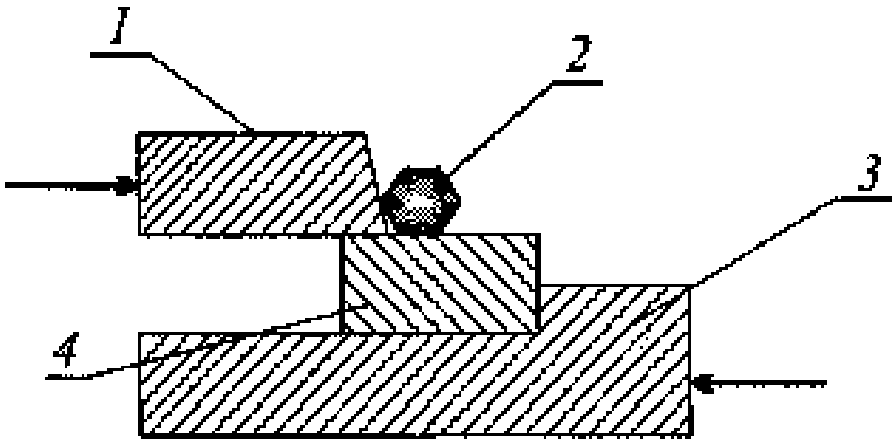


Рис. 1.15. Схема визначення міцності паяного контакту при зрушенні металізованого хромом зерна алмазу на поверхні просоченої пігулки з порошку сплаву ВК6: 1 —верхній зрушуючий ніж; 2 — припаяне зерно алмазу; 3 — упор-підставка; 4 — просочена металом пігулка пресованого порошку шихти ВК6

Результати визначення міцності піддавали статистичній обробці.

Міцність контакту зерна алмазу з підложкою при зрізі

Просочуючий матеріал	σср,МПа
Мідь	<1
Мідь (зерно алмазу металізоване хромом)	95,0±28

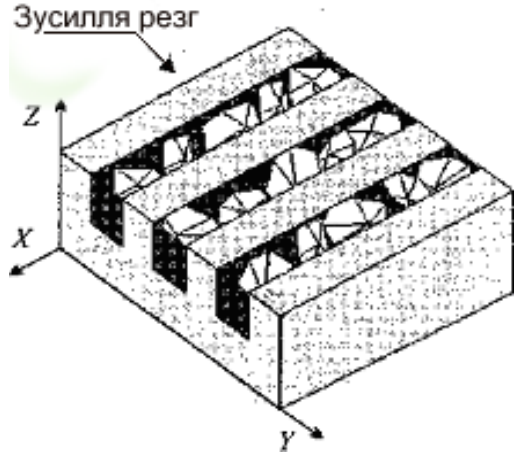
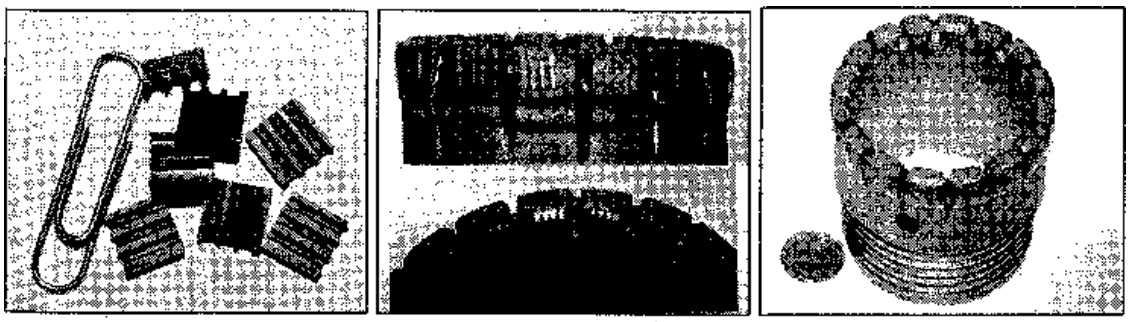


Рис. 1.16. Структура алмазо-твердосплавних підрізних елементів і розташування алмазів в них .

Міцність кріплення алмазу багато разів зростає при використанні хрому. Зрозуміло, знайдені значення більшою мірою відносяться до адгезійної міцності (тобто міцності зчеплення поверхонь) і не повністю відображають загальну міцність кріплення зерна алмазу в твердосплавній матриці, яка обумовлена також механічним обхватом зерна матеріалом матриці з вельми високими фізико-механічними характеристиками. Проте, ці величини достатньо великі (для систем з хромом) і дозволяють вибрати режими формування композиту.

Була виготовлена дослідна партія бурового інструменту (бурові коронки діаметром 76 мм з 16 секторами). Інструмент випробуваний у виробничих умовах при бурінні порід високої твердості (X-XI категорія буримості), зокрема в особливо жорстких режимах. Розроблені коронки показали підвищену працездатність: середня проходка коронки склала 20-25 м (проходка серійного інструменту 15-18 м) . Всього були відпрацьовані 30 одиниць нового інструменту.



а *б* *в*

Рис. 1.17. Підрізні елементи бурових коронок: *а* — заготовки підрізних елементів; *б* — розташування підрізних елементів на зовнішній і внутрішній сторонах секторів бурової коронки; *в* — вид відпрацьованої бурової коронки

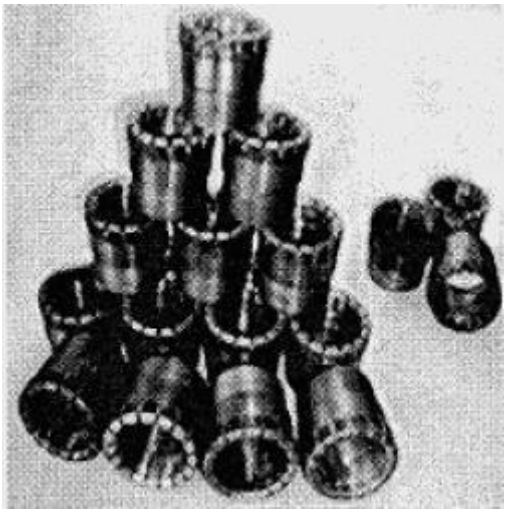


Рис. 1.18. Бурові коронки

На рис. 1.16-1.18 представлені схема і структура алмазо-твердосплавних підрізних елементів, а також фотографія бурових коронок.

1.6. Перспективні технології металургії гранул жароміцних нікелевих сплавів

У главі розглянуто основні технологічні аспекти технології виробництва бліскових конструкцій: блісків з лопатками без охолоджуючих внутрішніх порожнин і блісків з порожніми лопатками. Показано основні завдання й способи їх вирішення при створенні суцільнозварного ротора компресора високого тиску.

При створенні газотурбінних двигунів (ГТД) нового покоління, обумовлених зниженим (у порівнянні з існуючим) відношенням маси двигуна до величини його тяги, доцільно використовувати в конструкції компресора, турбіни й камери згоряння окремі вузли, виготовлені з композиційних і функціонально–градієнтних матеріалів.

Завдання створення газотурбінних двигунів нового покоління - підвищення ККД турбіни на 4-5 %, а також ступеня стискання при одночасному зниженні маси двигуна, досягається за рахунок збільшення

кількості лопаток і зменшення діаметра робочих коліс компресора й турбіни. При цьому кріплення в диску хвостової частини лопаток класичним способом - за допомогою «ластівчиного хвоста» - стає неможливим через відсутність достатнього простору в ободній частині диска (рис. 1.19).

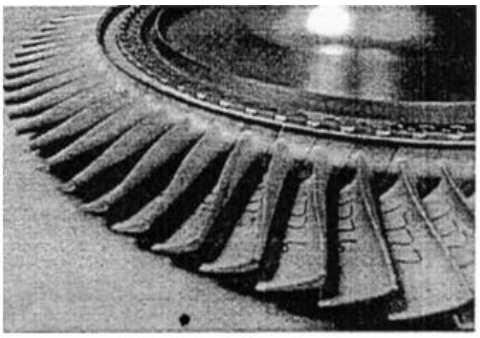


Рис. 1.19. Класичне приєднання лопаток до диска за схемою «ластівчиного хвоста»

Вирішення цієї проблеми полягає в створенні конструкції дисків турбіни або компресора (як роторної, так і статарної частин двигуна), у якій лопатки з'єднують із тілом диска способом гарячого ізостатичного пресування (ГІП) або класичним дифузійним зварюванням. Такі конструкції одержали назву блісків - дисків з лопатками (від англійського Blade & Disk), або блінгів-дисків з лопатками й бандажним кільцем (Blade Disk & Bondage Ring).

Схема бліска дозволяє з'єднувати між собою лопатки зі сплавів, отриманих спрямованою кристалізацією (СНК), або з монокристалічних матеріалів (МК) з диском із гранул нікелевих суперсплавів. Основною перевагою конструкції блісків і блінгів, по оцінці фахівців, є зниження маси вузлів двигуна до 30 % у порівнянні із класичною конструкцією робочих коліс, тому що в цьому випадку при з'єднанні лопаток з диском можна відмовитися від конструкції «ластівчиного хвоста», а використовувати з'єднання лопаток з диском «встик» (рис. 1.20).

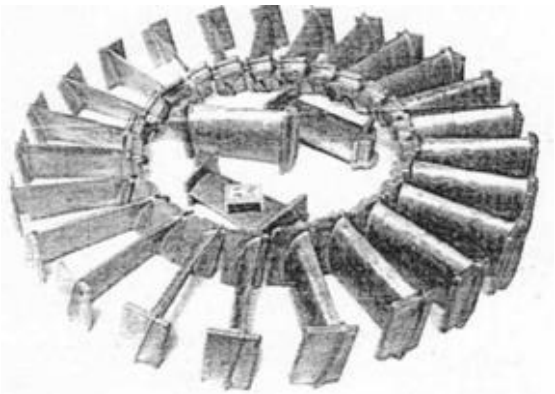


Рис. 1.20. Вид лопаток для з'єднання за схемою бліска

Один з ефективних способів одержання блісків з функціонально-градієнтними властивостями - метод гарячого ізостатичного пресування комбінованих виробів із гранульованих і монолітних конструкційних матеріалів.

У результаті впливу високих температур і тиску в зоні з'єднання матеріалів отримують моноколесо з литих і гранульованих сплавів, сполучаючих у собі переваги обох матеріалів: високу жароміцність литих лопаткових сплавів і високу міцність дискової частини бліскової конструкції (рис. 1.21).

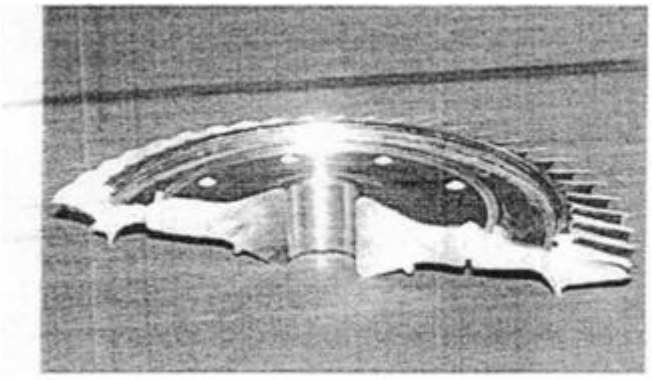


Рис. 1.21. Бліск, одержаний шляхом з'єднання лопаток з диском за методом ГІП

Умовно проблему створення блісків можна розділити на два основних напрямки:

- одержання блісків з лопатками без охолоджуючих внутрішніх порожнин;
- виготовлення блісків з лопатками, що мають внутрішні порожнини охолодження.

Другий напрямок більш складний, ніж перший, тому що технологічна схема одержання дисків з лопатками методом ГІП не передбачає виготовлення лопаток із внутрішніми порожнинами.

Розробка технології одержання блісків містить у собі два основні завдання, рішення яких приводить до бажаного результату:

1. Забезпечення заданої точності геометричних параметрів газодинамічного тракту дисків турбіни або компресора, тобто точність міжлопаткового простору повинна бути порівняльною з точністю лиття по виплавлюваних моделях, що при відомих усадках у процесі ГІП гранульованих матеріалів, а отже і при зміні лінійних розмірів зони з'єднання сплавів є досить не тривіальним завданням.
2. Розробка технологічних параметрів ГІП і термічної обробки для забезпечення заданого комплексу властивостей для дискового й лопаткового сплавів, а також у зоні з'єднання матеріалів. При цьому враховується будь-яка зміна фазового складу в зоні з'єднання й термостабільність лопаткового сплаву, особливо якщо мова йде про лопатки з монокристалічних матеріалів.

Кожний етап технології виробництва блісків являє собою комплекс пошукових дослідницьких і науково-конструкторських робіт.

Для забезпечення геометричної точності бліскових робочих коліс необхідно спроектувати оснащення, що забезпечувало б точні, задані конструкторами, розташування лопаткового вінця за допомогою закріплення лопаток у просторі між заставними елементами з урахуванням усадки й зміни геометрії після ГІП самих заставних елементів (рис. 1.22)

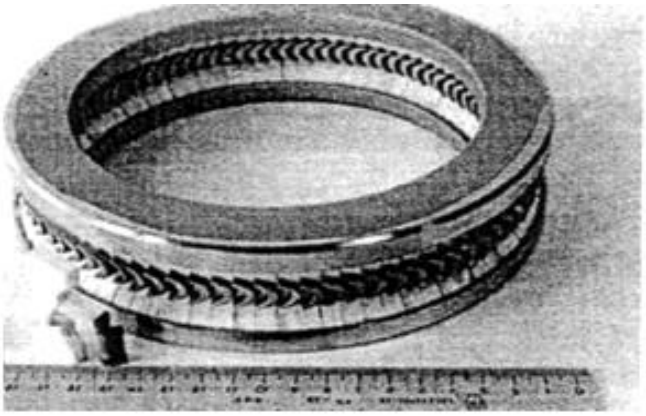


Рис. 1.22. Збірка за схемою бліска вінця лопатки з гранул дискового сплаву ЕП741НП і литих лопаток із сплаву ЖСЗДК

Сьогодні існують тривимірні комп'ютерні моделі формозміни в процесі ГІП порошкових матеріалів і монолітних лопаток, які дозволяють звести до мінімуму число послідовних ітерацій для одержання заданої геометрії заготовок. При проведенні «піонерських» робіт у цій області розрахунки проводили методами послідовного наближення й експериментальним випробуванням їх на практиці. Вид бліска для виробу із гранульованого жароміцного нікелевого сплаву ЕП741НП і лопаток, отриманих спрямованою кристалізацією зі сплаву ЖСЗДК представлений на (рис. 1.23).

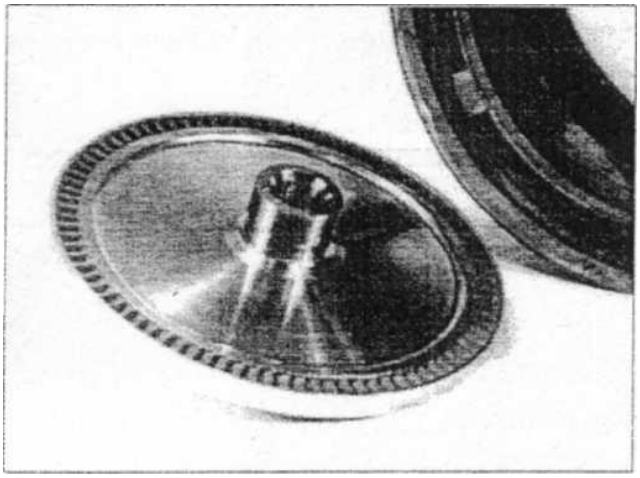


Рис. 1.23. Вид бліска з гранул сплаву ЕП741НП і лопаток, отриманих спрямованою кристалізацією із сплаву ЖСЗДК

Для здійснення завдання одержання блісків в умовах реального виробництва необхідне виконання наступних технологічних і науково-технічних рішень:

- швидке проектування заставних елементів;
- одержання ливарних форм для виробництва заставних елементів на основі комп'ютерної стереолітографії поліорганічних матеріалів з можливістю коректування їхньої геометрії;
- лиття під тиском заставних елементів по виплавлюваних моделях;
-іонно-плазмове напилювання «бар'єрних» покриттів для пригнічення дифузії матеріалу заставних елементів у сплав і забезпечення заданої чистоти поверхні контакту в зоні контакту заставного елемента з лопатками й диском;
- підготовка й складання блискових конструкцій в умовах «чистої кімнати»;
- гаряче ізостатичне пресування й термічна обробка;
- хімічне витравлювання заставних елементів з лопаткового вінця;
- розробка ефективних методик неруйнівного контролю, що гарантують 100-відсотковий контроль обсягу чистової деталі;
- контроль зони з'єднання методами неруйнівного контролю й оцінка механічних характеристик матеріалу диска, лопаток і зони з'єднання «гранули-лопатка» на « зразках-свідках»;
- проведення металографічного й мікрорентгеноспектрального методів аналізу зони з'єднання «лопатка-диск» і зон переходу «Заставний елемент-лопатка» й «Заставній елемент-диск»;
- проведення розгінних випробувань дослідних зразків блісків, у тому числі до руйнування.

Найважливішим питанням технології є розробка режимів компромісної термічної обробки пари матеріалів, що з'єднуються, у результаті якої встановлено, що руйнування біметалічних зразків при кімнатній температурі проходить по менш міцному лопатковому сплаві, а при випробуваннях на тривалу міцність і при робочій температурі - по гранульованому дисковому сплаві й ніколи не проходить по зоні з'єднання сплавів (рис. 1.24).

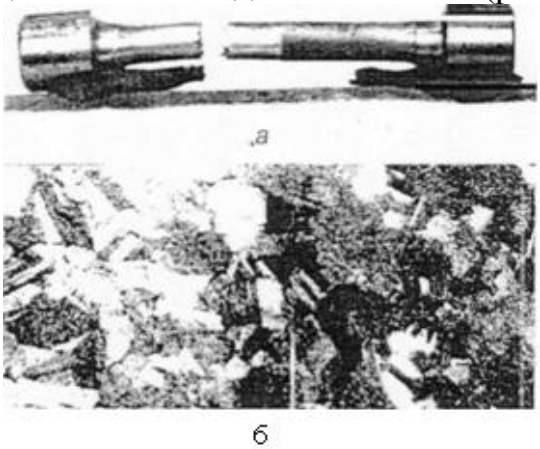


Рис. 1.24. Вид комбінованого зразка зі сплавів ЕП741НП і ЕІ698МП після випробування на розтягування (а) і мікроструктура зони з'єднання (б)

Для одержання блискових конструкцій з полими лопатками всі перераховані вище етапи дослідження повинні бути доповнені наступними операціями:

- розробка й виготовлення принципово нових конструкційних матеріалів для заповнення внутрішніх порожнин лопаток, що забезпечують незмінність механічних властивостей і геометричних параметрів внутрішніх порожнин лопаток при температурах ТІП, і відсутність «паразитних» перехідних зон між матеріалом і лопаткою як після ГІП, так і після термічної обробки;
- проведення металографічного й мікрорентгеноспектрального методів аналізу по всьому перетині лопатки в зоні контакту матеріалу-наповнювача й матеріалу лопатки;
- можливість видалення матеріалу-наповнювача хімічним травленням, виплавленням та ін.;
- забезпечення екологічних норм технологічного процесу.

Інший обсяг досліджень і організації виробництва дисків з порожніми лопатками повністю повторює ті ж етапи, що й для блісків з неохолоджуваними лопатками.

Біметалічні диски для суцільнозварного ротора ГТД

Ще одним напрямком технології виробництва заготовок із функціонально-градієнтними властивостями для газотурбінних двигунів нового покоління є створення суцільнозварного ротора компресора високого тиску - КВТ (рис. 1.25).

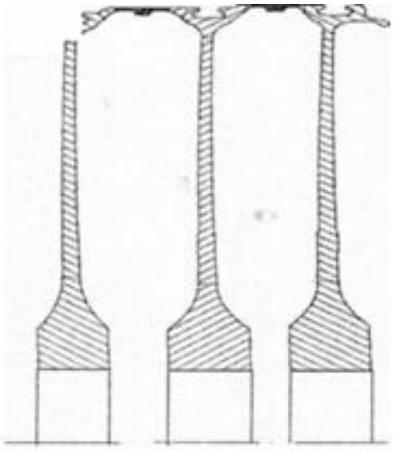


Рис. 1.25. Схема суцільнозварного ротора ГТД

Використання суцільнозварного ротора замість традиційних болтових з'єднаннь дозволяє знизити вагу конструкції вузла КВ на 15-20 %, зменшити вібрацію й рівень шуму. При цьому обертовий момент передається частково як через зварюємі проставки, матеріал яких володіє більше низьким рівнем механічних характеристик, ніж дисковий сплав, так і через спеціальні шпильки, передбачені конструкцією ротора.

Схема суцільнозварного ротора являє собою три або більше щаблі компресора, з'єднаних між собою за допомогою електронно-променевого зварювання (ЕПЗ).

Спеціальні кільцеві проставки виготовляють із жароміцних зварювальних нікелевих сплавів типу ЕІ698П (ЕІ698МП), тому що дискові сплави з високим ступенем легування не мають здатності зварюватися традиційними методами, за винятком зварювання тертям.

Як видно з наведеної на рисунку 1.25 схеми, два крайніх диски ротора мають по одній зварювальній проставці, а центральний диск – по дві з кожної сторони. Ця конструкція ротора й визначає основні завдання, які необхідно вирішити при створенні технології його виробництва гарячим ізостатичним пресуванням.

Так як зварюваність жароміцних нікелевих сплавів методом ЕПЗ прямо залежить від величини зерна (чим дрібніше зерно, тим краща зварюваність), матеріал проставки повинен мати ультрадрібне зерно. У зв'язку із цим виготовлення кілець, що зварюються, традиційними методами пластичної деформації злитка є неприйнятними. Тому матеріал зварювальних проставок необхідно одержувати методом металургії гранул, що дозволяє забезпечити розмір зерна після ГІП і термічної обробки на рівні 20-40 мкм.

Як і у випадку бліскових конструкцій, для кожної пари матеріалів, що з'єднуються варто розробити компромісні режими ГІП і термічної обробки. Різниця в хімічному складі дискового й зварювального сплавів визначає розходження в температурі загартування й режимах багатоступеневого старіння. Дане завдання є ключовим у технології створення біметалічних дисків КВД. Крім того, останній щабель старіння необхідно проводити у дві стадії: до і після ЕПЗ.

Ще одне завдання - прецизійне розташування двох кільцевих проставок у середньому диску ротора після ГІП, що може бути вирішене шляхом використання товстостінних «капсул спрямованої деформації». Останні, на відміну від листових капсул, дозволяють регламентувати висотну й діаметральну усадки гранульованого матеріалу, а також забезпечують тверду фіксацію проставки в капсулі перед заповненням її гранулами дискового сплаву й, що більше важливо, у процесі усадки при компактуванні (рис. 1.26).

Така ж схема застосовна й для крайніх дисків суцільнозварного ротора, що мають тільки по одній проставці, однак є більш простою з інженерної точки зору розрахунків спільної формозміни гранульованого й монолітного матеріалів у процесі ГІП.

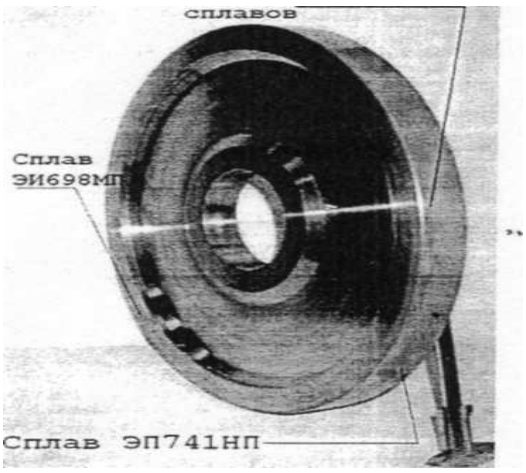


Рис. 1.26. Комбінована заготівля диска VII щабля для суцільнозварного ротора КВД зі сплавів ЕП741НП і ЕІ698МП

Така ж схема застосовна й для крайніх дисків суцільнозварного ротора, що мають тільки по одній проставці, однак є більш простою з інженерної точки зору розрахунків спільної формозміни гранульованого й монолітного матеріалів у процесі ГІП.

Представляє проблему й власне технологія з'єднання біметалічних заготівель за допомогою ЕПЗ у єдине ціле. Режими електронно-променевого зварювання повинні забезпечити рівномірний «провар» усього периметра диска й, що особливо важливо, одержати заданий рівень механічних характеристик матеріалів і не допустити поводок суцільнозварної конструкції після зварювання, а також забезпечити 100-відсоткову гарантію якості звареного з'єднання методами неруйнуючого контролю.

Технологія виготовлення окремих деталей - проставок, капсул, «зразків-свідків» і інших, висуває підвищені вимоги до якості матеріалів і включає додаткові операції контролю на кожній технологічній операції, у тому числі додатковий контроль елементів капсул, надточний контроль температурних параметрів ГІП і термічної обробки. Необхідно відзначити, що будь-яке незначне відхилення від заданих параметрів технологічного процесу приводить до негативного результату. Тому при створенні й виробництві бліскових конструкцій і біметалічних дисків для суцільнозварних роторів мають бути враховані спеціальні вимоги до матеріалів і точність технологічних параметрів.

Досвід створення дисків для суцільнозварного ротора КВД двигуна НК-93 був випробуваний наприкінці 80-х років XX сторіччя.

До теперішнього часу проведені дослідження властивостей наступних пар матеріалів: ЖС26 + ЕП741НП, ЖС30+ЕП741НП і ЖС32+ЕП741НП, і накопичено значний досвід по одержанню біметалічних деталей зі сплавів ЕІ698П и ЕП741НП.

На закінчення можна відзначити, що запропоновані технології знайшли застосування при створенні двигунів нового покоління для військової й цивільної авіації.

1.7. Спрямована кристалізація жароміцних нікелевих сплавів

Метод спрямованої кристалізації був розроблений для одержання монокристалів П.Бріджменом в 1925р. і надалі вдосконалений Д.Стокбаргером (звідси назва - метод Бріджмена-Стокбаргера). За цим методом монокристали вирощують за рахунок витягування тигля або форми з розплавом з нагрівача, тобто структура формується в аксіальному температурному градієнті G_z останнього. При одержанні монокристалів довільної орієнтації дно тигля виконується у вигляді конуса, у вершині якого створюється переважне переохолодження розплаву, де й зароджується один кристал. Для підвищення надійності формування монокристалічної структури в основі тигля виконується перемичка. Одержання заданої кристалографічної орієнтації досягається застосуванням затравочного кристала, або запалу.

Просування поверхні розділу «розплав-кристал» може здійснюватися як за рахунок переміщення тигля щодо нагрівача, так і нагрівача щодо тигля. Крім того, метод Бріджмена-Стокбаргера можна реалізувати взагалі без переміщення форми - шляхом плавного зниження температури нагрівача, що складається з декількох, окремо керованих секцій (метод power down).

Як відомо, науковим обґрунтуванням застосування методу спрямованої кристалізації у виробництві турбінних лопаток ГТД слугують результати дослідження механізмів високотемпературного руйнування полікристалічних жароміцних сплавів. Зокрема, було показано, що руйнування в процесі повзучості відбувається по межах зерен, орієнтованим перпендикулярно осі діючої напруги. Цей механізм був експериментально підтверджений. Нікелевий жароміцний сплав ЕІ437 руйнується по ділянках меж зерен, розташованим перпендикулярно прикладеному навантаженню, причому зародження пор і тріщин по цих місцях починається вже на початку другої стадії повзучості.

Саме ця остання обставина й дозволила зробити висновок про можливість значного підвищення тривалої міцності за рахунок «видалення» зі структури матеріалу поперечних складових границь зерен.

Дана мета була досягнута застосуванням у технології лиття лопаток спрямованої кристалізації, яка дозволяє сформувати у виливці структуру, що складається зі стовпчастих зерен, границі яких в основному паралельні напрямку головної розтягувальної напруги. Застосування цього способу для жароміцних сплавів традиційного легування дійсно дозволило значно підвищити короткочасну й тривалу міцність, а також пластичність матеріалу за рахунок виключення зі структури найбільш «слабких» областей, тобто дозволило повніше реалізувати потенційні можливості сплаву.

Однак, як би ідеально не були орієнтовані стовпчасті кристали у виливці, їх межі завжди будуть мати горизонтальні ділянки, що виникають за рахунок стикування галузей дендритів другого порядку, що належать сусіднім зернам. Тому наступним кроком у вдосконалюванні структури

жароміцних сплавів стало одержання виливок лопаток без більшевуглових меж зерен або, інакше кажучи, монокристалічних турбінних лопаток.

Крім того, використання монокристалів дозволяє реалізувати ще одну можливість підвищення експлуатаційних характеристик турбінних лопаток, а саме: використовувати анізотропію міцностних властивостей. Це підвищення досягається за рахунок оптимальної орієнтації монокристалічної структури щодо діючих у лопатці механічних і термічних напруг, тобто застосуванням монокристалічних лопаток із заданою кристалографічною орієнтацією.

Створення технології виробництва монокристалічних лопаток дозволило вдосконалювати композиції жароміцних сплавів, зокрема, створити клас сплавів, що не містять у своєму складі елементів-зміцнювачів меж зерен (так звані безвуглецеві жароміцні сплави). Це, у свою чергу, дозволило реалізувати системи легування й режими термічної обробки, що забезпечують значне підвищення міцністних характеристик у порівнянні з аналогічними параметрами сплавів традиційного легування.

Процес одержання лопаток зі стовпчастою структурою називають зазвичай технологією спрямованої кристалізації, а одержання монокристалічних лопаток - технологією монокристалічного лиття, хоча, як уже було сказано вище, в обох випадках використовується той самий метод спрямованої кристалізації й, як правило, ті самі установки.

Слід зазначити, що монокристалічні турбінні лопатки являють приклад практично єдиного застосування монокристалів як конструкційний матеріал.

Параметри спрямованої кристалізації й основні типи ростової структури виливків з жароміцних сплавів, одержуваних названим методом

Основними параметрами, що характеризують процес спрямованої кристалізації, є осьовий температурний градієнт G_z (°С/мм) на фронті кристалізації (ізотермі ліквідусу) і швидкість переміщення фронту росту R (мм/хв.). Оптимальні умови для одержання монокристалічної виливки створюються в тому випадку, коли в установці забезпечуються:

- плоский фронт росту в макроскопічному масштабі;
- стабільне положення фронту кристалізації щодо нагрівача протягом усього процесу формування виливки.

Виконання цих умов досягається, якщо $G_z >> G_r$, де G_r - радіальні температурні градієнти, а швидкість витягування форми з нагрівача W= -R (W+R=0) тобто фронт росту в процесі кристалізації нерухливий щодо теплового вузла установки.

Відношення G_z/R для даного сплаву, тобто для сплаву з даними T_L і $\Delta T_{крист}$, визначає тип структури, що формується: структура з мікроскопічно плоским фронтом росту, ніздрювата, дендритно-комірчаста.

Структура із плоским фронтом росту в жароміцних сплавах формується при $G_z \approx 10\text{-}120$ ^{0}С/мм, $R \approx 0.1$ мм/хв ($G_z/R \approx 100\text{-}120$). Структура такого типу використовується тільки при кристалізації евтектичних жароміцних сплавів типу ВКЛС. Ніздрювата структура формується при

Gz≈10-12 °С/мм, R≈0,3 мм/хв *(G_z/R≈30-40)* і складається зі стовпчастих осередків, орієнтованих уздовж напрямку росту, тобто паралельно G_z. Цей тип структури не використовується у виливках з жароміцних сплавів. Для сплавів типу ВКЛС наявність зазначеної структури є бракувальною ознакою, у сплавах звичайного типу вона не дає якого-небудь приросту міцностних характеристик у порівнянні з дендритно-ніздрюватою структурою. Останній тип структури характерний для всіх монокристалічних і односпрямованих виливків з жароміцних сплавів, одержуваних у промисловому виробництві. Виливка з дендритно-ніздрюватою структурою залежно від типу установок спрямованої кристалізації формуються в широкому інтервалі градієнтів і швидкостей росту G_z = 1,5-20 °С/мм, R = 3 - 20 мм/хв.

Власне, стовпчасте зерно або монокристал жароміцного сплаву з дендритно-ніздрюватою структурою формується галузями одного дендрита, що зародився від одного центра кристалізації, або запалу (слід зазначити, що зворотне твердження не завжди вірно, при зростанні можуть виникати сторонні зерна за рахунок «скривлення» групи дендритних галузей, що утворилися від одного зародка).

При цьому осі першого порядку формуються завжди уздовж того напрямку <001>, що утворить мінімальний кут з напрямком температурного градієнта G. У результаті морфологія дендритної структури виливка здобуває орієнтаційну залежність. На рис. 1.27. представлені фотографії, на яких зображена ростова структура монокристалів [001] і [111].

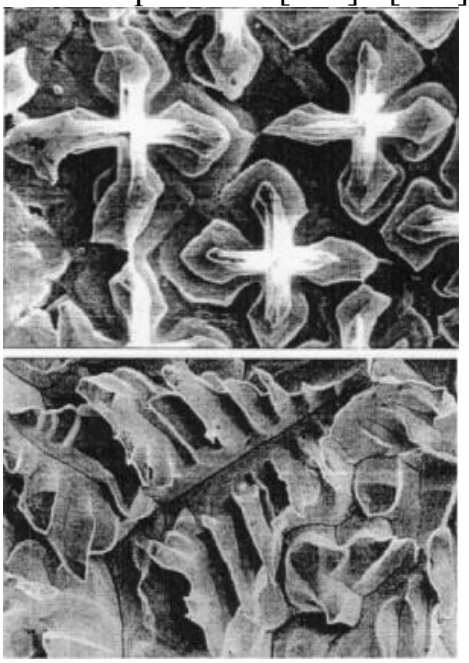


Рис. 1.27. Дендритна структура монокристала орієнтації: <001>; <111>

Структура монокристала [001] складається з дендритних галузей першого порядку, які паралельні кристалографічному напрямку [001], орієнтованому уздовж теплового потоку, і які вибудувані рядами уздовж площин (010) і (100). Ці галузі розвинені практично на всю довжину злитка. Галузі другого порядку розташовані поперек теплового потоку й тому

розвинені слабко. Монокристал із орієнтацією [111], що виросла в умовах макроскопічно-плоского фронту, не має дендритних галузей, переважно розвинених у якому-небудь одному напрямку [001]. При рості такого монокристала в тому самому напрямку [001] відбувається безперервне чергування осей або перехід осей першого порядку в осі другого порядку й навпаки. У результаті дендритна структура здобуває форму тривимірної сітки з розміром осередку, що відповідає межам дендритної відстані. Упорядковане розташування дендритних галузей у площинах (001) проявляється на поперечному шліфі у вигляді трьох систем пересічних під кутом 60 град ліній [011], які утворять рівносторонні трикутники.

Величина $(G_z/R)^{-1}$ визначає також імовірність виникнення на фронті росту сторонніх кристалів, підвищення градієнта й/або зниження швидкості росту зменшують цю ймовірність. Слід зазначити, що, крім режимів росту, імовірність появи сторонніх кристалів визначається також чистотою сплаву, зокрема, по таких домішках, як кисень і азот. Ці елементи утворюють у розплаві над фронтом росту частки оксидів нітридів, які можуть бути центрами гетерогенного зародкоутворення при їхньому вмісті більше 10 ppm. Дані, що ілюструють вплив азоту на технологічність при литті монокристалічних турбінних лопаток надані на рис. 1.28.

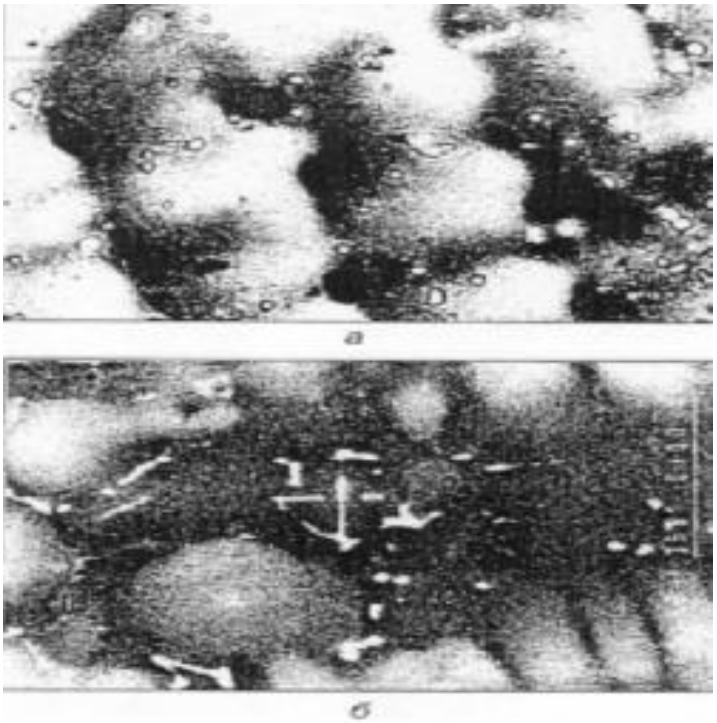


Рис. 1.28. Вплив змісту азоту в шихтовій заготівлі на структуру литих лопаток: а - серійна технологія (глобулярні карбіди в центрі карбідів); б - серійна технологія (пластинчасті карбіди)

Дисперсність дендритних осей першого порядку й інших структурних складових (евтектика γ - γ', евтектика γ-МС) зв'язана зі швидкістю охолодження GR (^{0}С/хв) співвідношенням Броді-Флемінга: $\gamma=A\,(GR)^{-n}$. Було показано, що для монокристалів типу ЖС26, ЖС36 з орієнтацією [001] цей

Таблиця 1.14. Вплив змісту азоту в шихтовій заготівлі на структуру литих заготівель

Сплав	Технологія виплавки	Зміст азоту, % мас.	Устаткування (ливарна піч)	Тип лопатки	Вихід придатного по монокристалічній структурі, %
ЖСЗО-ВІ	Серійна	0,0015 0,0025	ПМП-2	1 щабель Вир. НК86	5-10
	Спеціальна (ГНЦ ВИАМ)	0,0004	ПМП-2	1 щабель Вир. НК86	80-85
ЖСКС-1ВИ	Серійна	0,0020	УВН-8П	1 щабель Вир. ГТЭ-60	~20
	Спеціальна (ГНЦ ВИАМ)	0,0005	УВН-8П	1 щабель Вир. ГТЭ-60	80

вираз має вигляд:

$\lambda_{(001)}^{[100]} = 680 мкм (GR)^{-0.33}$, де $\lambda_{(001)}^{[100]}$ - міждендритна відстань у поперечному перерізі (001), вимірювана в напрямку [100].

Цікаво відзначити, що для монокристалів з орієнтацією [111] цей вираз має вигляд:

$\lambda_{(111)}^{[112]} = 630 мкм (GR)^{-0.33}$, де $\lambda_{(111)}^{[112]}$ -міждендритна відстань у поперечному перерізі (111), вимірювана в напрямку [112]. Якщо внести виправлення для нахилу галузей в [111], то справжня міждендритна відстань для нього буде в 1, 2-1,4 рази менше, ніж для кристала [001] (рис. 1.29).

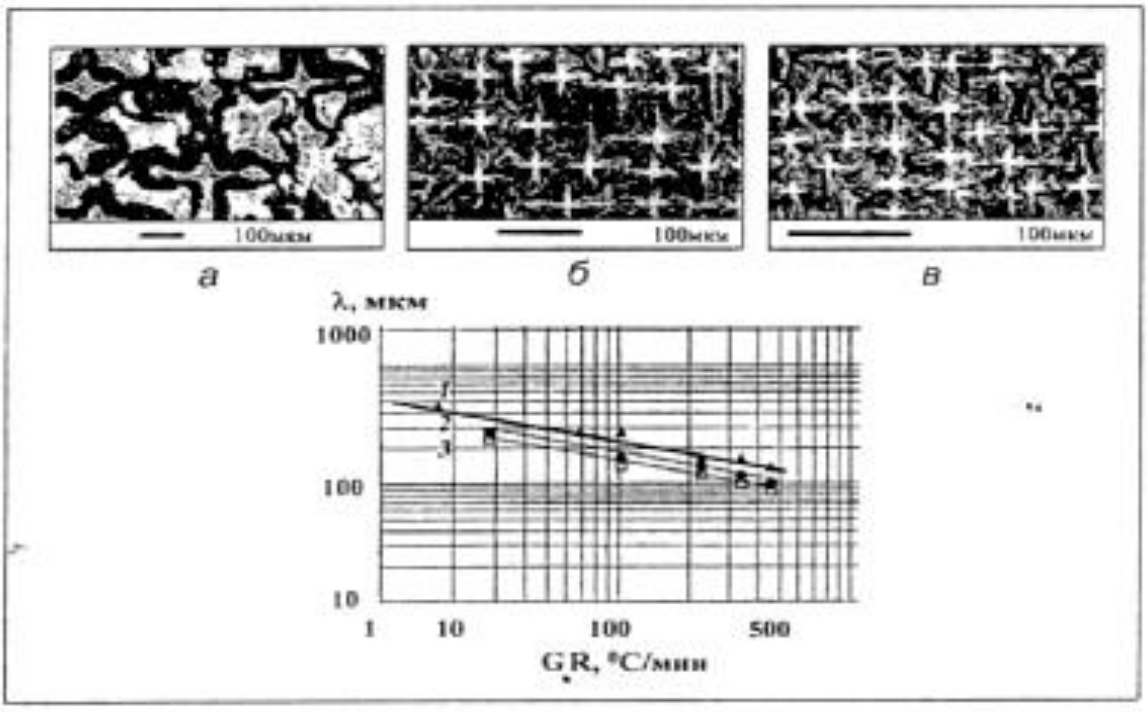


Рис. 1.29. Вплив швидкості охолодження при кристалізації (CR.) на міждендритну відстань λ: а - *<001>; GR=18 °C/хв;* б - *<001>; GR=90 °C/хв;* в - *<001>; GR =300 °C/хв;*

1 - $\lambda \frac{\langle 001 \rangle}{\langle 001 \rangle}$; 2 - $\lambda \frac{\langle 112 \rangle}{\langle 111 \rangle}$; 3 - $\lambda \frac{\langle 001 \rangle}{\langle 111 \rangle}$; $\lambda \frac{\langle 100 \rangle}{\langle 101 \rangle} = 680 (GR)^{-0.32} мкм$

Таким чином, підвищення ростового градієнта дозволяє знизити ймовірність виникнення сторонніх кристалів, одержувати виливки турбінних лопаток з більш високими швидкостями кристалізації, а виходить, з більш дрібною структурою, що позитивно позначається на міцностних характеристиках матеріалу й дає можливість скоротити час термообробки виливків. Крім того, підвищення зменшує висоту рідко-твердої зони, у результаті чого поліпшується її живлення, а виходить, знижується частка ливарної мікропористості у виливку. Так, підвищення 0,*1* з 1,5-2,0 °С/мм до 7,0-8,0 °С/мм при постійній швидкості росту R=3 мм/хв приводить до зниження об'ємної частки мікропористості $V_{мл}$ з 0,6 до 0,2 % (рис. 1.30).

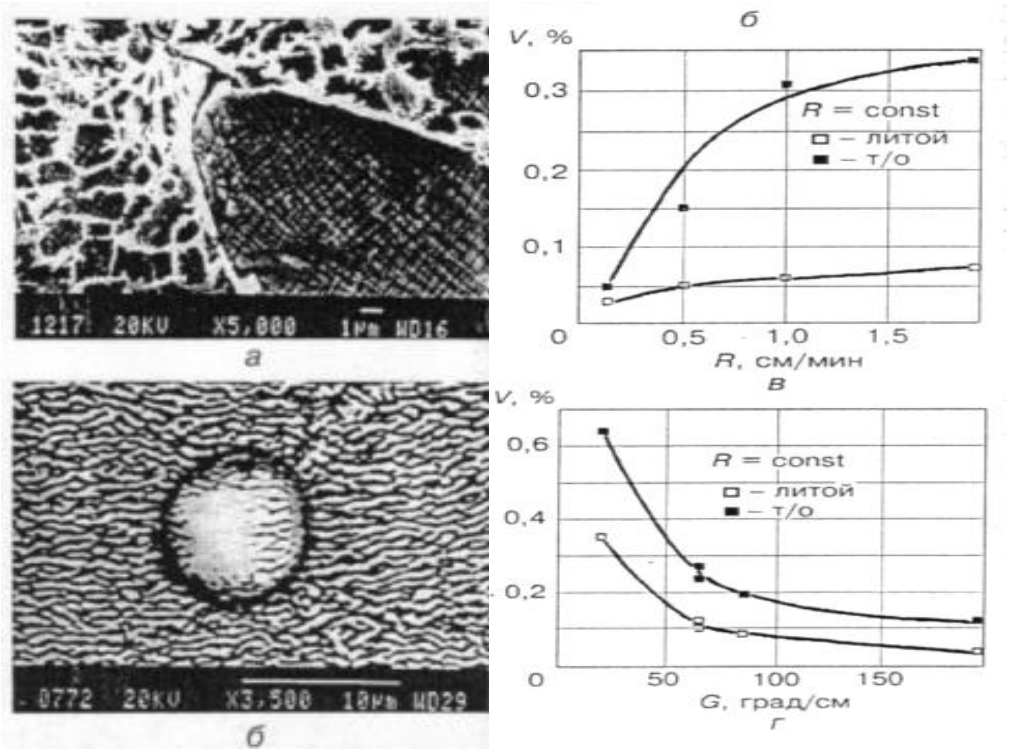


Рис. 1.30. Мікропористість у монокристалічних виливках (а, б) і вплив режимів росту (в) і термообробки (г) на об'ємну частку пористості: а - литий стан: б – гомогенізація

Слід зазначити, що повністю усунути мікропористість в області дендритно-ніздрюватого росту не вдається. Це пов'язано з тим, що останні порції розплаву евтектичного або близького до нього складу кристалізуються в практично повністю замкнутому просторі закристалізованого твердого розчину, сформованого осями дендритів другого й третього порядків, тобто довжина каналів живлення в рідко-твердій зоні виливки припиняє впливати на $V_{мп}$. Слід також зазначити, що безвуглецеві монокристалічні жароміцні сплави в значно більшій мірі схильні до утворення ливарної мікропористості й микрорихлості, ніж вуглецевовмістні сплави традиційного легування. Найбільш наочно це проявляється, наприклад, при порівнянні двох сплавів ЖСЗОМ і ЖСЗО. Це пов'язане з наявністю у вуглецевовмістному сплаві

великої частки карбідної евтектики γ-мс (до 20 % об.), що робить більш широкими канали живлення в рідко-твердій зоні, хоча їхня довжина є більшою в порівнянні з безвуглецевими сплавами, оскільки в останнього менший інтервал кристалізації.

Як показали дослідження, для практично повного усунення мікропористості у виливках зі спрямованою й монокристалічною структурою доцільно застосовувати гаряче ізостатичне пресування (ГІП), сполучаючи його з термообробкою, що забезпечує істотне підвищення витривалості й тривалої міцності матеріалу.

Установки спрямованої кристалізації жароміцних сплавів

На рис. 1.31 представлена схема установки фірми Ролс-Ройс, конструкція якої типова для закордонної технології спрямованої кристалізації. Ливарна форма 1, точніше кажучи, блок з декількох форм для виливки турбінних лопаток (6-8 штук) установлюється у двозонний нагрівач опору 2 на рухливій водоохолоджуваній плиті-холодильнику 3 і закріплюється спеціальним пристосуванням. Через те, що форма для збільшення тепловідводу від металу виготовляється з відкритим дном, тримачі забезпечують її щільний контакт із холодильником, перешкоджаючи витіканню розплаву. Заливання розплаву здійснюється сифонним методом через центральний стояк. Порожнини блоку, що формують власне виливок лопатки, відділені від ливарної системи пористими керамічними фільтрами, які встановлюються при складанні модельного блоку.

Плавлення шихтової заготовки проводиться окремою нерухливою індукційною піччю 4 в одноразовому тиглі з донним зливом 5. У його основі перебуває циліндричний плавильний, виконаний зі сплаву виливки стопор, що перекриває зливальний отвір. Контроль заливання здійснюється візуально через спеціальне вікно, розташоване між індукційним нагрівачем і піччю підігріву форми. Після заливання металу у форму починається процес спрямованої кристалізації витягуванням форми з нагрівача. Тепловідвід від форм здійснюється за рахунок контакту з водоохоложуваним холодильником і випромінюванням від її стінок на водоохолоджувані стінки камери кристалізації (радіаційне охолодження). Для підвищення G_z у основі нагрівача форми виконані екрани, що відтинають частину його випромінювання на частину виливки, що кристалізується.

Для забезпечення роботи печі в безперервному режимі служать змінні камери кристалізації й вакуумні затвори, що дозволяють проводити завантаження шихтової заготівлі без развакуумування основного обсягу печі.

Типові режими росту в установках такого типу:

$T_{верхн.\ зони}'$ = 1500-1510 °С,

$T_{нижн.\ зони}''$ = 1520-1530 °С,

Ростовий градієнт становить 3-5 °С/мм.

Розглянемо процес формування виливки зі стовпчастою односпрямованою структурою в установках такого типу. У ливарній формі

під порожниною, що утворить виливок, виконується так званий стартер висотою ~40 мм, де відбувається формування необхідної структури. У результаті заливання металу безпосередньо на водоохолоджуваний холодильник у основі ливарного блоку утвориться структура з безліччю дрібних (20-50 мкм) рівноосних зерен. Із цих зерен формується стовпчаста структура, що спочатку не має якої-небудь ростової текстури. Утворення

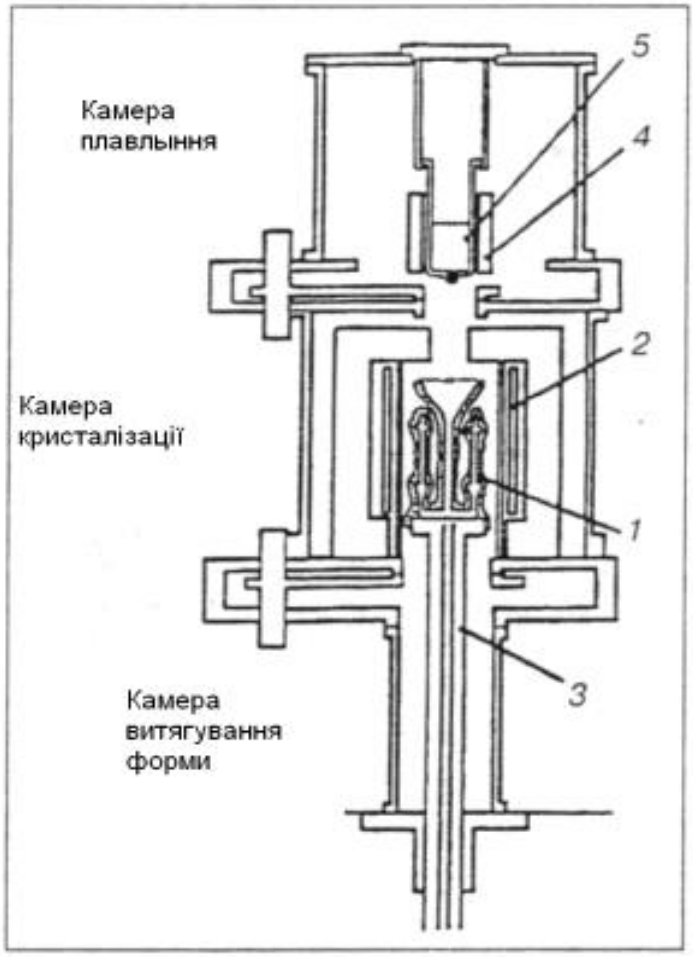


Рис. 1.31. Схема установки для спрямованої кристалізації фірми «Ролс-Ройс»: 1 - ливарна форма; 2 - нагрівач опору; 3 - водоохолоджувана плита-холодильник і витягаючий пристрій; 4 - нагрівач індукційної печі; 5 - тигель і шихтова заготовка.

текстури [001], характерної для дендритного росту ГЦК-металів, відбувається за рахунок конкурентного росту стовпчастих зерен, де є витиснення тих з них, орієнтація яких найбільш вилучена від напрямку переважного росту - кристалографічного напрямку [001]. У результаті конкурентного росту утвориться зростова текстура, що складається зі стовпчастих зерен, які мають аксіальну орієнтацію, близьку до [001], і довільну азимутальну орієнтацію. Уже на половині висоти стартера така аксіальна текстура <001> має точність $a_{<001>}$= 10-15 град з поперечними розмірами стовпчастого зерна 2-5 мм. У результаті формується виливка турбінної лопатки з односпрямованою стовпчастою структурою. До

зростової структури робочих турбінних лопаток ГТД із тонко стовбчастою односпрямованою структурою зерен пред'являються тверді вимоги. На пері лопатки не допускається місць зародження нових стовпчастих зерен. Має бути забезпечена відсутність різнозернистості між замком і профілем пера лопатки. Припустиме відхилення границі зерна від вертикальної осі лопатки повинне бути не більше 15-20 град. Таке ж відхилення допускається й для орієнтації [001]. Рівновісні зерна можливі тільки на полках лопатки.

У вітчизняній промисловості застосовуються високоградієнтні установки для спрямованої кристалізації з охолодженням ливарної форми в розплаві легкоплавкого металу (алюмінію або олова). Схема установки такого типу показана на рис. 1.32. На прикладі печі УВНК-8П. Форма із залитим у неї металом витягається із двозонного нагрівача й поринає в розплав алюмінію, що має температуру - 750 °С. Одночасно відбувається кристалізація двох блоків, звичайно по шести лопаток у кожному. Величина G_z для установок такого типу становить 5 - 10 °С/мм, швидкість росту дорівнює 5 - 7 мм/мі н для монокристалічних виливків і 10 - 20 мм/хв для виливків з односпрямованою структурою. Величина міждендритної відстані становить 250 - 300 мкм, у той час як для установок з радіаційним тепловідводом А= 550 мкм. У високоградієнтних установках повністю відсутній такий зростовой дефект, як струмінчаста ліквація, що особливо важливо при одержанні виливків з ренійвмістних жароміцних сплавів і при литті великогабаритних лопаток ГТУ.

Слід зазначити, що при одержанні виливків з односпрямованою структурою використовуються форми з керамічною донною частиною. Це обумовлює одержання виливків, що складаються з 2-5 стовпчастих кристалів довільної кристалографічної орієнтації, тому що в цьому випадку виникає всього кілька зародків кристалів, конкурентний ріст між якими не приводить до виникнення текстури [001]. Основна вимога до виливків такого типу - відсутність виходу границі стовпчастого зерна на крайки пера лопатки.

Технології одержання виливків монокристалічних турбінних лопаток ГТД

У світовій практиці використовують два варіанти промислової технології одержання монокристалічних лопаток для газотурбінних двигунів, що відрізняються за способом зародження монокристалічної структури.

1. Технологія, розроблена американською фірмою Pratt and Whitney, використовується в багатьох країнах світу (Англія, Франція, Німеччина й ін). Заснована на відборі одного кристала з безлічі стовпчастих зерен, у яких за рахунок конкурентного росту формується аксіальна текстура [001].

2. Вітчизняна технологія, розроблена у ВІАМі, заснована на застосуванні затравних кристалів (запалів), коли монокристалічна структура передається у виливок від затравного кристала (запалу) заданої кристалографічної орієнтації.

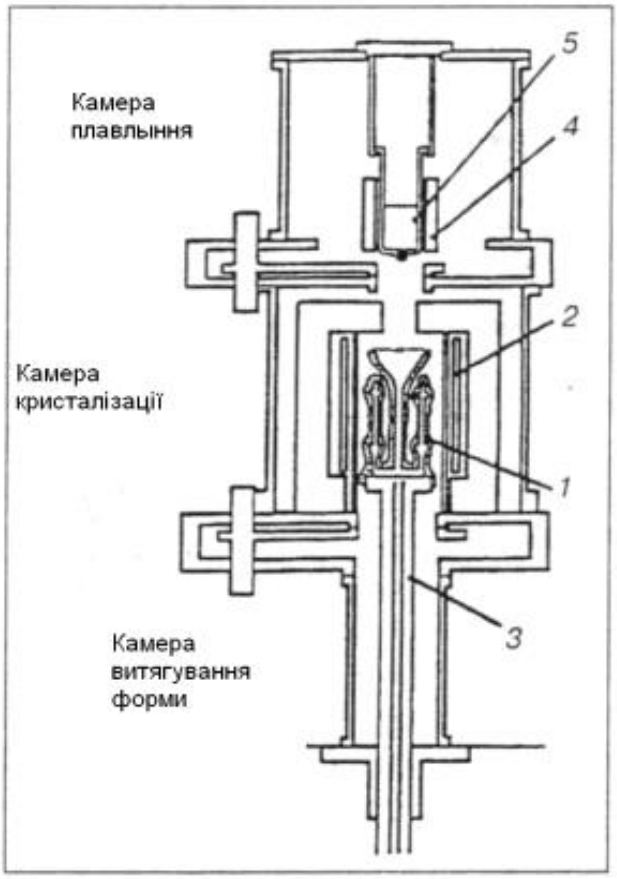


Рис. 1.32. Схема теплового вузла установки УВНК-8П

Одержання монокристалів методом відбору

Прийнятий за кордоном спосіб вирощування монокристалів заснований на конкурентному росту стовпчастих зерен і містить у собі наступні етапи:

- формування в основі ливарного блоку структури з безлічі стовпчастих зерен;
- етап конкурентного росту стовпчастих зерен, де відбувається витиснення тих з них, орієнтація яких найбільш вилучена від напрямку переважного росту кристалографічного напрямку [001]. У результаті конкурентного росту утвориться зростова текстура, що складається зі стовпчастих зерен, які мають аксіальну орієнтацію, близьку до [001], і довільну азимутальну орієнтацію;
- відбір з текстурованих стовпчастих зерен за допомогою спеціального кристаловідбірника одного зерна, що і формує власне монокристалічну лопатку з аксіальною орієнтацією, близькою до [001], і з довільним азимутом.

У цей час у технології монокристалічного лиття стали використовувати кристаловідбірник у вигляді спіралі або гелікоїда (рис. 1.33), що іноді називають «поросячий хвіст» (pig tail). По суті, цей гелікоїд являє собою видозмінений кристаловідбірник типу «прямий кут».

Варто підкреслити, що необхідною умовою одержання гострої текстури [001], а виходить, і точності орієнтації виливка, є утворення великої

кількості зародків довільної орієнтації, з яких надалі виростає безліч стовпчастих зерен. Це досягається за рахунок глибокого переохолодження в первісний момент контакту розплаву з поверхнею мідного холодильника-кристалізатора.

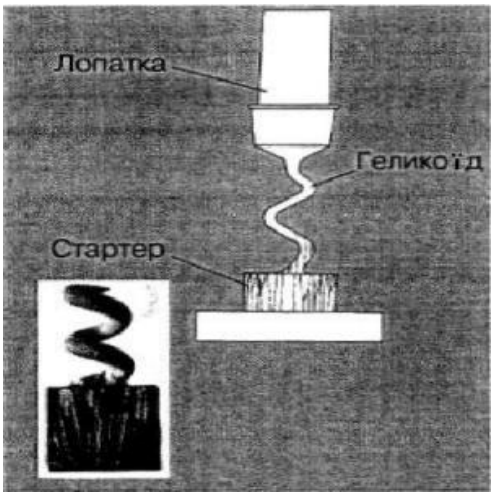


Рис. 1.33. Одержання монокристалів методом відбору

Використання форм із керамічною донною частиною дозволяє одержувати виливки тільки довільної орієнтації, тому що в цьому випадку зароджується всього кілька стовпчастих зерен, між якими, по суті, відсутня конкуренція.

У донної частини виливки величина відхилення орієнтації зерен щодо вертикальної осі відповідає рівновісній структурі матеріалу. Однак уже на половині висоти стартера за рахунок конкурентного росту формується аксіальна текстура <001> з точністю $a_{<001>}$= 10-15 град і відповідно з такою точністю витримується орієнтація монокристалічної виливки.

Дослідження ряду монокристалічних злитків і лопаток, отриманих методом відбору, показало, що їхня структурна досконалість досить висока. Зокрема, розорієнтація блоків становить $\Delta a_{<001>}$=1,5 град, а дифрактограми хитання представлені так званим простим рефлексом, тобто що представляють собою один пік. Це вказує на відсутність у монокристалі великих субзерен або так званої субструктури першого роду, при наявності якої рефлекс складається з декількох піків. Одержання досить досконалого монокристала за допомогою кристаловідбірника у вигляді гелікоїда цілком зрозуміле, тому що сам монокристал, що проріс із гелікоїда, по суті, формується від однієї дендритної осі першого або другого порядку або, інакше кажучи, через кристаловідбірник проростає тільки одне субзерно, а інші зерна й субзерна в ньому затримуються.

Типові розміри стартера й кристаловідбірника типу гелікоїда наступні: діаметр стартера 20-30 мм, висота 30-40 мм; розміри гелікоїда: кут підйому спіралі - 40 град, діаметр ~5 мм, число витків 1-3, загальна висота (стартер-гелікоїд) 50-55 мм.

Таким чином, метод відбору одного зерна з безлічі стовпчастих дозволяє одержати досить досконалі монокристали ($\Delta a_{<001>}$<1,5 град) з аксіальною орієнтацією [001], точністю $a_{<001>}$= 10-15 град.

До переваг даної технології варто віднести те, що одержання виливків лопаток із заданою орієнтацією [001] не вимагає застосування запалів (тобто немає необхідності в створенні спеціального виробництва запалів).

До недоліків варто віднести наступні:

- вимоги по створенню умов для високої інтенсивності тепловідвода від основи форми, інакше кажучи, необхідність використовувати форму без дна із заливанням металу на холодильник;
- неможливість одержання виливків з орієнтацією, відмінною від [001], а також одержання заданої азимутальної орієнтації;
- відносно більші розміри стартової частини ливарного блоку, що важливо при використанні дорогих ренійвмістних сплавів.

Затравні методи одержання монокристалічних виливків

Була розроблена затравна технологія одержання монокристалічних турбінних лопаток, заснована на застосуванні так званих тугоплавких запалів зі сплаву системи Ni-W, які одержують із монокристалічних заготівель довільної орієнтації методом орієнтованої вирізки. Точність вирізки запалів обмежується тільки структурною досконалістю монокристалів нікелевих сплавів з дендритноосередковою структурою (може становити -1,0 град). Ця технологія дозволяє одержувати виливки будь-якої заданої просторової кристалографічної орієнтації.

Однак поряд з монокристалічними виливками, отриманими від Ni-W-запалів, які мають високий ступінь досконалості ($\Delta\alpha \approx 1{,}5$град), зустрічаються виливки із фрагментованою структурою, що складається з декількох, досить великих субзерен. Така фрагментація є бракувальною ознакою при візуальному контролі макроструктури виливків турбінних лопаток.

Дослідженнями встановлено, що в запалах, що формують структуру виливка, спостерігається повне змочування й часткове розчинення торця запалу розплавом жароміцного сплаву. На тих же запалах, від яких виникли фрагментована структура, спостерігалася відсутність контакту на межі «розплав-запал». Причому поганий контакт відзначався лише в зоні, що перебуває під ливарним ходом, що з'єднує затравну порожнину з основною порожниною ливарної форми, у той час як на іншій поверхні змочування було нормальним. Відсутність контакту «розплав-запал» пов'язана з утворенням на робочій поверхні останнього нальоту, що складається в основному з оксидів алюмінію й кремнію. Утворення нальоту відбувається в процесі нагрівання форми під заливання. У момент заливання розплаву у форму плівка оксидного нальоту в окремих місцях руйнується, при цьому подібне зародження супроводжується потім змиканням областей монокристала, що виникли від окремих точок поверхні запалу з утворенням субмеж, тобто фрагментованості монокристала.

З урахуванням вищесказаного було вирішено вести роботу з усунення фрагментації за наступними напрямками:

- «екранування» поверхні запалу від утворення нальоту;
- запобігання проростання субзерен у виливці;
- коректування складу запалу.

Для реалізації перших двох пунктів був застосований комбінований метод зародження монокристала, що включає використання запалу й кристаловідбірника у вигляді спірального ливарного ходу (гелікоїда). Добре відомо, що при напилюванні у вакуумі через велику довжину вільного простору молекул перенос матеріалу здійснюється по прямій. Зокрема, цим пояснюється те, що на запалі наліт утвориться тільки у вигляді плями прямо під отвором ливарного ходу, а на іншій поверхні, що не має прямого контакту з основною порожниною форми, він не утвориться. Вимога такого роду екранування цілком задовольняє спіральний ливарний хід, що перешкоджає масопереносу оксидів через газову фазу на запал. Крім того, кристаловідбірник, що забезпечує проростання через нього тільки одного зерна, так само поводиться й по відношенню до субзерен.

Оскільки до гелікоїда в цьому випадку підводиться не стовпчаста, а монокристалічна структура, то число витків може бути зменшене до одного. Робочий перетин спірального ливарного ходу повинне бути мінімальним (діаметр -1,5 мм), оскільки це зменшує ймовірність влучення в нього меж субзерен, а також знижує інтенсивність масопереносу через газову фазу.

На рисунку 1.34 показана модернізована конструкція ливарної форми, у якій застосовується комбінований метод зародження монокристалів запал-кристаловідбірник. Кристаловідбірник виконаний у вигляді циліндричної

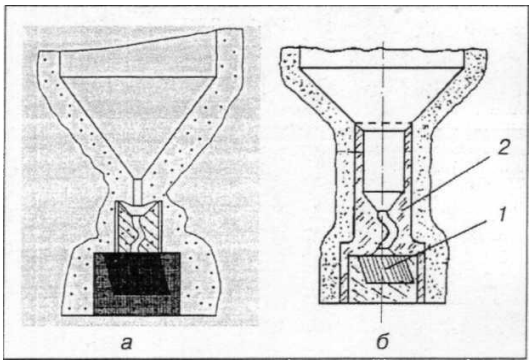


Рис. 1.34. Затравний метод одержання монокристалів:
а - комбіноване зародження: запал-кристаловідбірник; б - єдиний затравний вузол; 1 - запал; 2 - керамічний затравний вузол

керамічної вставки діаметром 8 мм і висотою 10 мм, зі спіральним ливарним ходом усередині. Вставка виготовляється методом пресування з керамічної маси, використовуваної зазвичай для одержання стрижнів, формуючих внутрішню порожнину охолоджуваної лопатки. Спіральний хід виконується за допомогою металевого вкладиша в прес-формі, з якого °Сгвинчується» відпресована вставка. Виготовлена в такий спосіб вставка обпікається по режимах, застосовуваним для керамічних стрижнів.

У верхній частині вставки виконується конічне поглиблення, у яке входить центрувальний виступ затравної порожнини. З метою підвищення надійності передачі структури до складу сплаву запалів був уведений вуглець до 0,10 % і підвищений вміст вольфраму до 34-35 %. Температура ліквідусу при цьому практично не змінилася (залишилася на рівні 1510 °С), вуглець у складі сплаву запалів, будучи активним відновлювачем, перешкоджав утворенню оксидних нальотів.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалічних виливків різної орієнтації, отриманих за даною технологією, показало, що для них характерні «прості рефлекси» з кутовою шириною 1,0-1,5 град, що відповідають досить досконалим монокристалам з дендритно-ніздрюватою структурою.

Надалі була проведена модернізація комбінованої методики зародження «Запал-кристаловідбірник» з метою підвищення точності одержання заданої орієнтації виливка. З цією метою було запропоновано використовувати єдиний вузол зародження, виконуваний з кераміки методом пресування. Вузол включає порожнину для розміщення запалу й кристаловідбірник. (Рис. 1.34, *б)*. Для забезпечення співвісності виливка й запалу в моделі виконується посадковий конус, на якому й закріплюється вузол зародження. Як показали експериментальні плавки, застосування такої конструкції ливарного блоку дозволяє одержувати задану кристалографічну орієнтацію з точністю до 1-3 град. На базі установки УВНК-8П с урахуванням досвіду її експлуатації розроблені серійні комп'ютеризовані установки з модернізованим тепловим вузлом, у якому використані сучасні композиційні матеріали. Для лиття лопаток авіаційних ГТД - це установка УВНК-9А, а для одержання великогабаритних виливків з монокристалічною і односпрямованою структурою, таких як лопатки стаціонарних ГТУ, створені установки УВНК-10, УВНК-14. Для досягнення більш високих величин розроблена промислова установка УВНС-5 з охолодженням ливарної форми в розплаві олова. На цій установці можна вести спрямовану кристалізацію із градієнтом до 20 °С/мм (рис. 1.35).

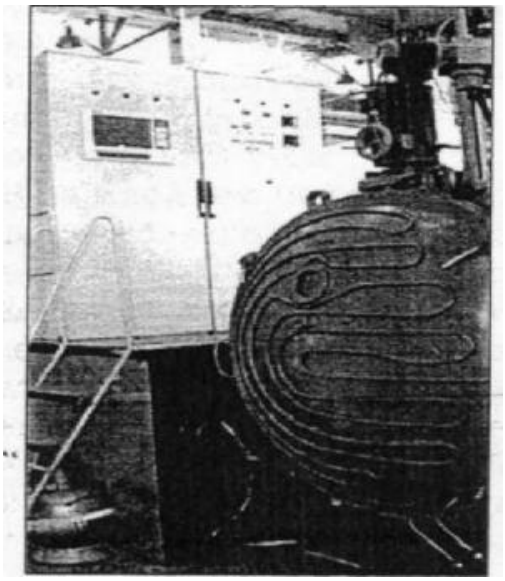


Рис. 1.35. Установка УВНС-5

1.8. Отримання високопористих матеріалів із волокон вуглецевих сталей та їх механічні властивості

Всі відомі металоволокнисті матеріали з пористістю більше 70%, отримані традиційними методами формування та спікання, мають порівняно невисокі механічні характеристики [73]. Такі матеріали при виготовленні з них виробів, які працюють в умовах зростання механічних навантажень, як правило, потребують додаткового зміцнення, наприклад шляхом їх встановлення разом із перфорованими під ложками або грубими металевими сітками. Однак для деяких виробів, таких як важконавантажені фільтри, демпфери, вогнегасники, подібні технічні рішення не завжди достатньо ефективні або взагалі недопустимі.

Очевидно, що для отримання надійних в експлуатації виробів необхідно збільшувати до певного рівня механічні характеристики безпосередньо самого пористого матеріалу

В сучасній роботі для отримання зразків високопористих металоволокнистих матеріалів використовували дешеве вихідну сировину — металічну шерсть із сталі марки Ст. 10, що випускається в Україні. Шерсть виробляється у вигляді дискретних і безперервних волокон товщиною 40-100 мкм методом шевингування товстої проволоки на проволочений матеріал.

Відомо, що отримати звичайними методами формування і спікання високопористого матеріалу з високими механічними властивостями із шерсті Ст.10 неможливо. Найбільш розповсюдженими методами збільшення механічних властивостей низьковуглецевих сталей є зміна їх хімічного або фазового складу внаслідок насичення вуглецем і легування з наступними різними видами термічної обробки.

Мета даної роботи була в тому, щоб із металічної шерсті низьковуглецевої сталі отримати високо пористі матеріали з підвищеними механічними властивостями шляхом збільшення вмісту вуглецю в волокнах та подальшого загартування.

Для цього необхідно вирішити наступні задачі, по-перше, отримати базовий металоволокнистий матеріал з пористістю 70-90% із шерсті Ст.10; по-друге, виконати навуглецювання (цементацію) зразків базового матеріалу до стану, відповідного маркам 60 и У8; по-третє, провести загартування і відпуск зразків; по-четверте, визначити їх механічні характеристики.

Базові зразки із дискретних і безперервних волокон Ст.10 виготовленні в вигляді циліндрів діаметром 15 і висотою 10 мм для випробування на стиснення; зразки, геометричні форми і розміри яких відповідали ГОСТ Л8227-98, Для випробування на розтяг використовувалась технологічна схема отримання зразків показана на рис. 1.36.

Зразки із дискретних волокон, насипна пористість яких після утряски складає 89%, зберігали форму після пресування при пористості не більше 70%. Тому для них вибрали пористість, яка становить 50, 60 и 70%. Діапазон пористості зразків із безперервних волокон, завдяки гарному формуванню, складав 60-92%.

Після пресування зразки спікали в вакуумі при температурі температуре 1260 °С протягом 1 години, оскільки експериментально було встановлено, що без попереднього спікання когезійний зв'язок між волокнами в процесі цементації не утворюється. Цементацію зразків проводили в засипці активованого деревного вугілля при температурі 900-920 °С. Необхідно зазначити, що цементація пористих матеріалів мають свою специфіку і по досягнутому результату істотно відрізняється від цементації щільних матеріалів не дивлячись на те, що ці процеси можуть протікати в однакових умовах. Як відомо, цементація щільних виробів із низьковуглецевих сталей є підготовчою технологічною операцією перед подальшим загартовуванням з метою підвищення міцності та зносостійкості робочої поверхні цих виробів.

При цементації проходить навуглецювання тільки поверхневого шару виробу, зазвичай на глибину 0,5-1,2 мм. Вся внутрішня частина виробу після цементації зберігає початковий хімічний склад та загартуванню не піддається.

Цементація зразків із волокон сталі Ст. 10 в наслідок того, що вуглець переноситься від карбюризатора до поверхні волокон через газову фазу, а матеріал виявляється високо проникним та не має закритих тупикових пір, проходила через всю товщину виробу.

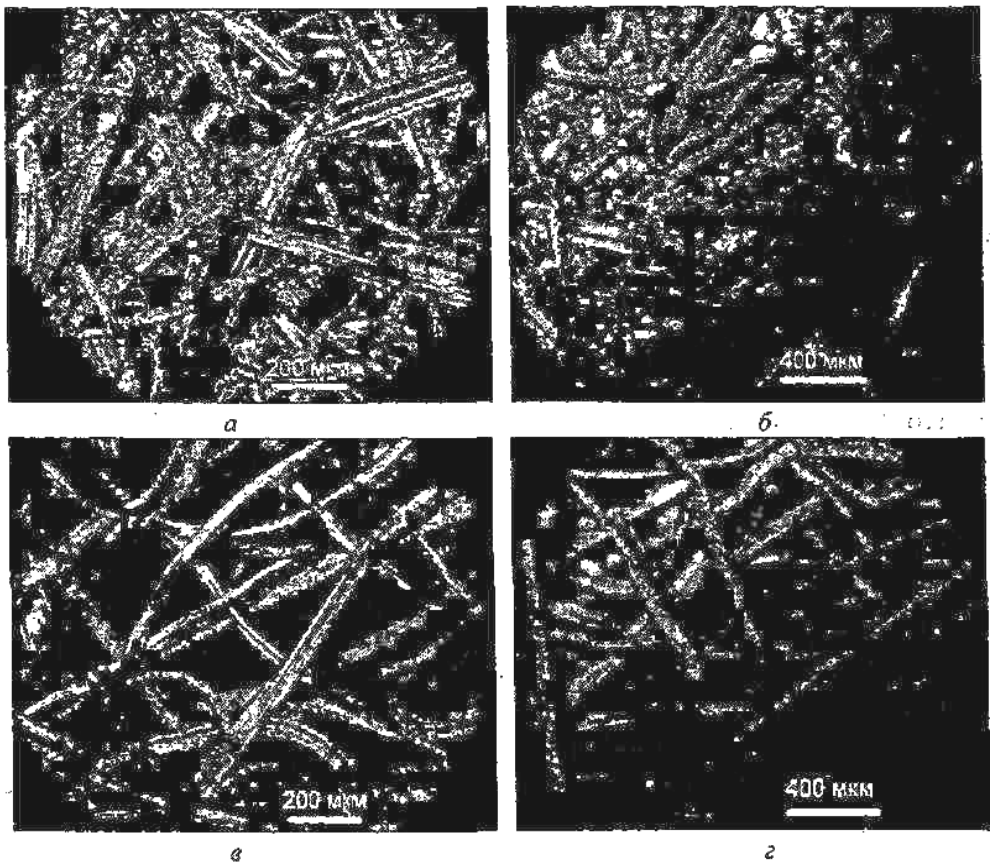


Рис. 1.37. Структура пористих матеріалів з дискретних (а, б) і непреривних (в, г) волокон Ст. 10 (а, в) и загартованої сталі 60 (в, г)

Цементацію зразків проводили до досягнення концентрації вуглецю в волокнах 0,6 и 0,8% (мае), що відповідає хімічному складу стале марок 60 и У8. Вибір такого складу пористих разків із волокон зумовлений тим, що в першому випадку в волокнах приблизно таке ж, як в пружинних та штампових сталях. Наприклад, например 60Г, 65Г, 6ХС, 60С2А, 5ХНВ, 5ХГМ. Крім того феритна складова в структурі сталі 60 створює більш сприятливі умови для подальшого легування пористих матеріалів із таких волокон. Що стосується зразків із волокон сталі У8, то добре відомо, що універсальна і найбільш широко застосовувана сталь в інструментальному

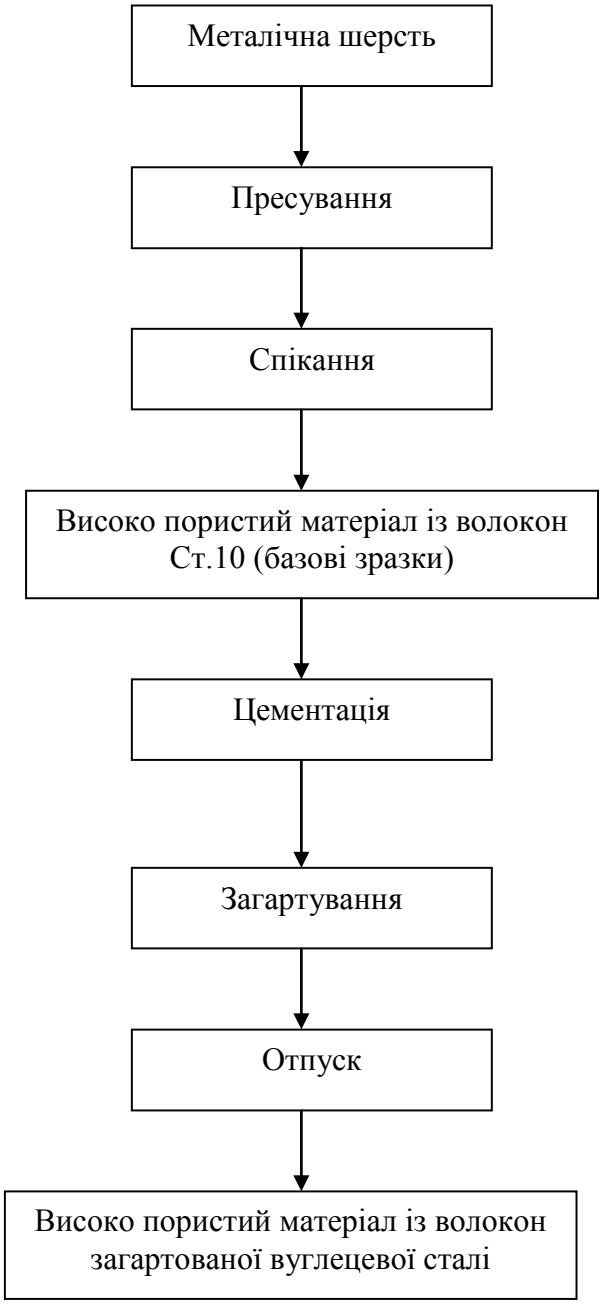


Рис. 1.36. Схема отримання високо пористих матеріалів із волокон вуглецевих сталей

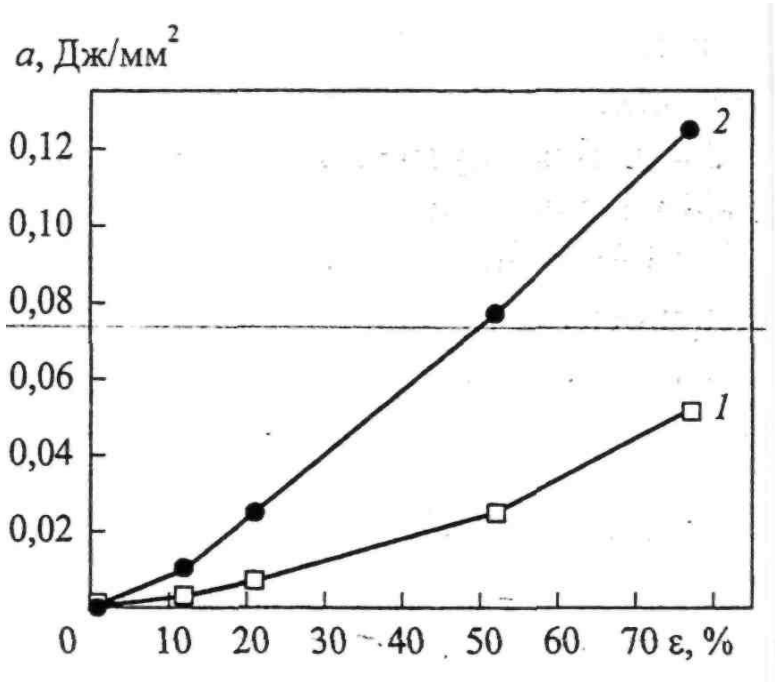


Рис. 1.38. Залежність межі текучості при стисканні матеріалу від пористості: 1 — зразки із печених волокон Ст. 10; 2 — загартовані зразки із волокон сталі 60

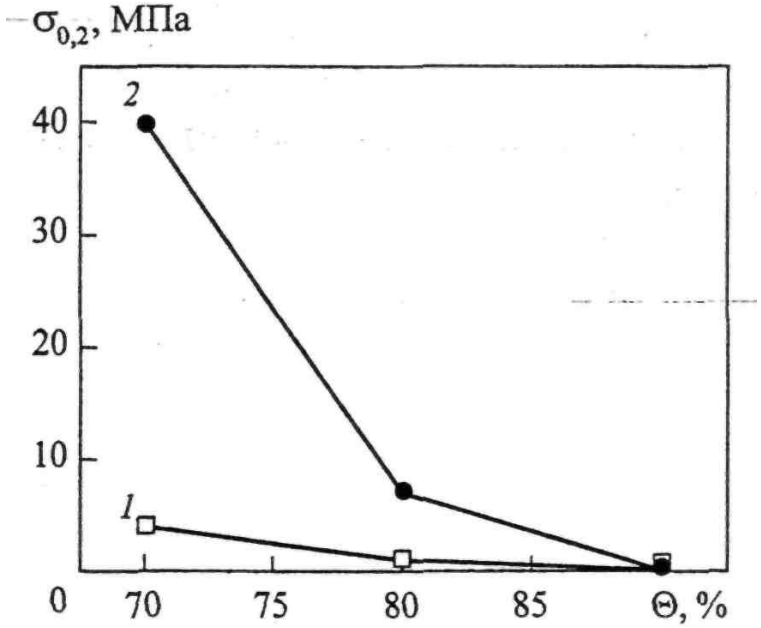


Рис. 1.39 Питома робота а в залежності від відносної деформації матеріалу пористістю 70%

виробництві. Із неї виготовляють практично весь інструмент ударної дії, ріжучий інструмент, штампи для вирубки, гнучкості та витягування, прес форми, пружини. Внаслідок, можна очікувати, що пористий матеріал із волокон сталі У8 буде володіти збільшеним комплексом фізико-механічних властивостей після відповідної термообробки.

Загартування зразків виконували в воду від температури біля 800 °С, а отпуск — на повітрі при 300 °С. Такий режим термообробки виконують, наприклад, при виготовленні пружин та виробів, які працюють при ударних навантаженнях. Макроструктура спечених зразків із волокон Ст.10 (базові зразки) І після цементації, загартування та отпуска показана на рисунку 1.37.

Основним видом механічних випробувань зразків пористих матеріалів із волокон сталі 60 було стиснення, а із волокон сталі У8 — розтягнення дослідження проводили на універсальній машині для механічних випробувань.

На рисунку 1.38 приведені залежності межі текучості при стиснені досліджуваних матеріалу від пористості. Найбільш високе значення межі текучості мають зразки, що піддаються цементації та закалюванні. При пористості 70% значення $\sigma_{0,2}$ в 10 раз, а при пористості 80% — в 8 разів вище, ніж у базових зразків Із збільшенням пористості до 90% вплив термообробки матеріалів стає. Це пояснюється тим, що гнучко-жорсткий характер зв'язку між волокнами властивий структурі метало волокнистих матеріалів з пористістю 70 и 80%, при пористості 90% стає гнучким. Вклад такого типу зв'язку з міцністю матеріалу дуже незначний, і від таких матеріалів припиняє бути критерієм оцінки їх механічних властивостей.

Використовуючи діаграми навантаження при стиснені ми визначили залежності енергії, що затрачена (роботи деформації) від ступеню деформації зразків з пористістю (рис. 1.39). Порівняння кривих на рисунку 1.39 також підтверджує, що цементація і закалювання пористого матеріалу із волокон Ст. 10 являється ефективним методом поширення опору цього матеріалу механічним навантаженням: Механічні характеристики зразків при розтягненні визначаються по ГОСТ 18227-98. Встановлено, що межі міцності $\sigma_в$ та текучості $\sigma_{0,2}$ (рис. 1.40) матеріалів із волокон сталі стали У8 при пористості 60-90% в 3-6 раз выше, чем у материалов из волокон Ст. 10. Крім того матеріали із безперервних волокон сталі У8 При пористості 60-70% в 3,5-7 разів міцніше (судячи зі значень $\sigma_в$), чим матеріали із дискретних волокон. Слід зазначити, що межа міцності при розтягнені базових зразків із дискретних волокон відповідає раніше отриманим даним [73] для зразків із проволоки мало вуглецевої сталі.

Відносне подовження (рис. 1.40) базових зразків (дискретних і безперервних) вище ніж у зразків після цементації і загартування. При цьому зразки із дискретних волокон проявляють тенденцію до зменшення відносного подовження в діапазоні пористості 50-70%, а із безперервних волокон — до збільшення є в інтервалі пористостей 60-90%.

Вивчення характеру руйнування зразків із дискретних і безперервних волокон сталі У8 (рис. 1.41) дозволило встановити наступне. Злом зразку із дискретних волокон має ознаки, характерні для крихкого руйнування, яке відбулося в результаті розриву між волокнистих контактів. До повного руйнування зразків із безперервних волокон проходить випрямлення волокон, в процесі якого рвуться міжволокнисті контакти, а повне руйнування відбувається тільки після розриву всіх волокон.

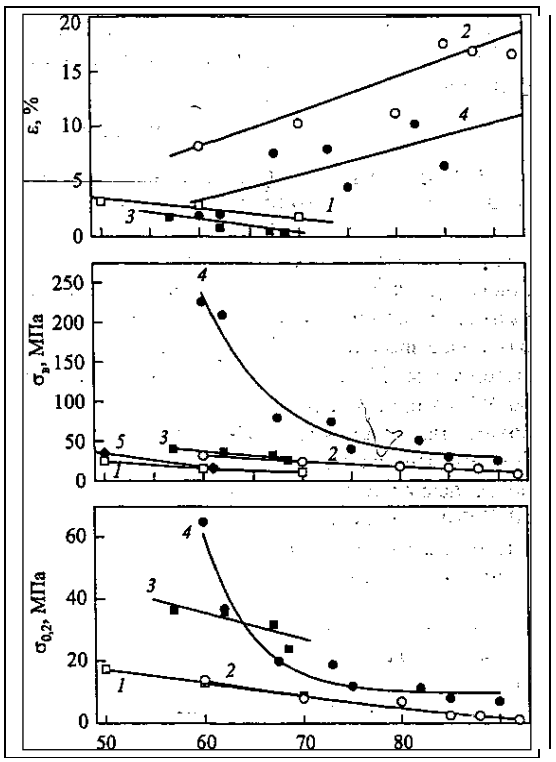


Рис 1.40. Залежність межі текучості, межі міцності та відносної деформації при розтягнені від пористості матеріалів із волокон: 1,2 — відповідно дискретні і безперервні волокна сталі Ст. 10; 3, 4 —дискретні і безперервні волокна сталі У8; 5 — різана проволока із мало вуглецевої сталі

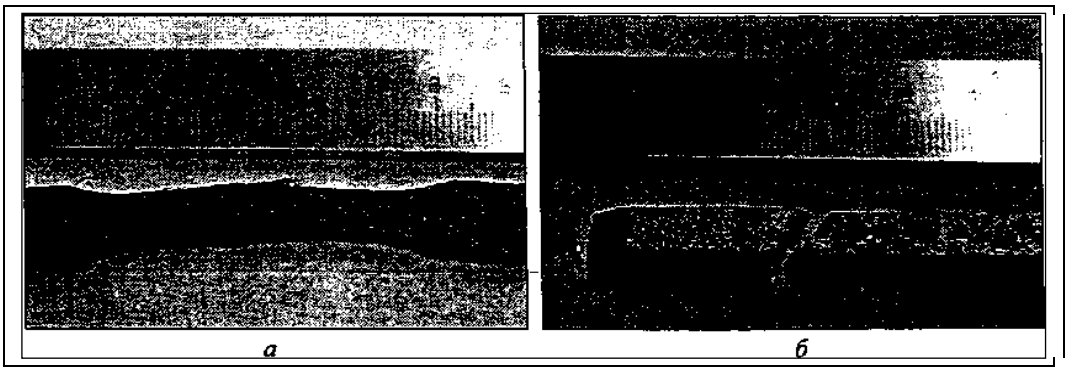


Рис. 1.41. Зразки із безперервних волокон (а) та дискретних (б) волокон після випробування на розтягнення**.**

1.9. Застосування металургії гранул при розробці титанових сплавів з інтерметалідним зміцненням

Конструкційні й жароміцні титанові сплави, застосовувані в цей час у різних галузях промисловості, ставляться, як правило, до сплавів на основі α-, а+β- або β-фаз, які являють собою тверді розчини заміщення різних легуючих елементів (A1, Mo, V, Nb і ін.) у титані.

При розробці систем легування цих сплавів використовувався ефект підвищення міцності і жароміцності за рахунок розчинного зміцнення фаз елементами заміщення.

Аналіз систем легування, структури і комплексу механічних властивостей застосовуваних у цей час вітчизняних і закордонних титанових сплавів дозволяє припустити, що очікуваний рівень фізико-механічних і эксплуатаційних властивостей знову розроблювальних сплавів на основі твердих розчинів легко прогнозується. Тому останнім часом і в нашій країні й за кордоном активізуються дослідження в області створення сплавів, здатних зміцнюватися за рахунок третьої фази на основі інтерметалічних сполук.

Фізико-механічні властивості титанових сплавів з інтерметалідним типом зміцнення складаються в основному із двох складових:

– властивостей твердорозчиневої матриці;

– властивостей, форми, ступеня дисперсності й рівномірності розподілу інтерметалічих фаз.

Так само як і для традиційних сплавів, міцні й жароміцні властивості матриці залежать від системи легування α- і β-твердих розчинів і визначаються ефектом розчинного зміцнення фаз елементами заміщення.

Проведений аналіз діаграм стану титану з різними елементами дозволив визначити досить велику кількість елементів, що утворюючих із титаном інтерметалічні сполуки, а саме: C, B, Cr, Fe, Cu, РЗМ і ін. Однак можна сформулювати ряд вимог, пропонованих до легуючих елементів для створення титанових сплавів з інтерметалідним зміцненням. Насамперед ці елементи повинні мати:

– досить велику розчинність у розплаві титану й досить малу (десяті частки % ваг.) - у твердому стані;

– низький коефіцієнт дифузії в температурному діапазоні технологічних нагрівів (300-1000 °С);

– здатність до утворення термодинамічно стійких сполук і ін.

Найбільш повно зазначеним вимогам відповідають B, C, Si і РЗМ.

Відомо, що працездатність титанових сплавів з інтерметалідним зміцненням істотно залежить від ступеня дисперсності, форми й рівномірності розподілу інтерметалічних фаз. Наприклад, карбіди й бориди сприяють істотному здрібнюванню литої структури (їх використовують як модифікатори при литті) і підвищенню температури рекристалізації титанових сплавів. Крім того, легування вуглецем і бором викликає істотний ріст характеристик міцності, жароміцності й опору повзучості титанових сплавів. Однак при кристалізації злитка карбіди й бориди утворюють великі голчасті виділення, які не вдається подрібнити у достатньому ступені ні наступною гарячою деформацією, ні термічною обробкою. Великі виділення важкодеформуючих структурних складових голчастої форми приводять до помітного зменшення пластичності й збільшенню чутливості до зародження й росту тріщини при циклічному навантаженні. У зв'язку із цим у цей час

вуглець і бор як легуючі домішки практично не використовуються при виробництві титанових сплавів.

Однією з важливих завдань при створенні сплавів з інтерметалідним зміцненням є не тільки вибір композиції, але й досягнення необхідної дисперсності й рівномірності розподілу виділень цих фаз у структурі титанових сплавів. У зв'язку із цим вуглець і бор, мало розчинні в титані й утворюючі самостійні виділення карбіду й бориду, становлять певний інтерес як легуючі домішки до цих сплавів. Тому пошук способів, забезпечуючих істотне здрібнювання й управління рівномірністю розподілу виділень інтерметалічних фаз (TiC, TiB і ін.) у структурі сплаву представляє не тільки великий науковий, але й практичний інтерес. Таким способом є мікрогранулювання - один з технологічних методів здійснення швидкого загартування з розплаву.

Швидке загартування з розплаву (ШЗР) дозволяє утримати в β-твердому розчині максимальну кількість малорозчинних у титані в рівноважних умовах елементів (С и В) і виділити дрібнодисперсні фази карбідів і боридів при наступному термічному впливі.

Досліджено закономірності розпаду швидкозагартованої структури гранул сплаву ВТ22, додатково легованого вуглецем (до 0,3 % ваг), бором (до 0,3 % ваг) і спільно вуглецем і бором (до 0,25 % С + 0,2 % В). Структура досліджуваних сплавів вивчалася металографічно за допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3 з випроміненням CuK_{α}).

Швидкості охолодження, що досягаються при мікрогранулюванні, є достатніми для розширення розчинності вуглецю в твердому розчині, принаймні до 0,3 % ваг, бору до 0,3 % ваг. і спільно вуглецю й бору до 0,25 і 0,2 % ваг. відповідно. Відсутність виділень карбідів і боридів у структурі швидкозагартованих часток підтверджується рентгенівським фазовим і металографічним аналізами (рис. 1.42, а). Відпалювання гранул досліджених сплавів з швидкозагартованою структурою приводить до її розпаду. Так, відпалювання у вакуумі при 600 °С упродовж 6 год приводить до появи карбіду або бориду титану в кількості 2,6 % TiC і 4 % TiB у випадку долегування тільки вуглецем (до 0,3 %) або бором (до 0,3 %). У структурі гранул сплаву ВТ22+0,25С+0,2В в результаті відпалювання при 600 °С в вакуумі відбувається одночасне виділення карбідів і боридів титану. Їх сумарна кількість (TiB+TiC) становить 4,5 %. При цьому карбіди й бориди виділяються переважно по межам вихідних дендритних осередків (рис. 1.42, б). Відпалювання гранул сплаву ВТ22+0,3 %С при передбаченій температурі, компактування 920 °С, 3 год (рис. 1.42, в) приводить до виділення 5 % TiC, причому карбід з'являється у вигляді дроблених пластин переважно по мажам утворюючогося β-зерна. Зернограничне виділення карбідів може привести до крихкості компакта, тому є небажаним.

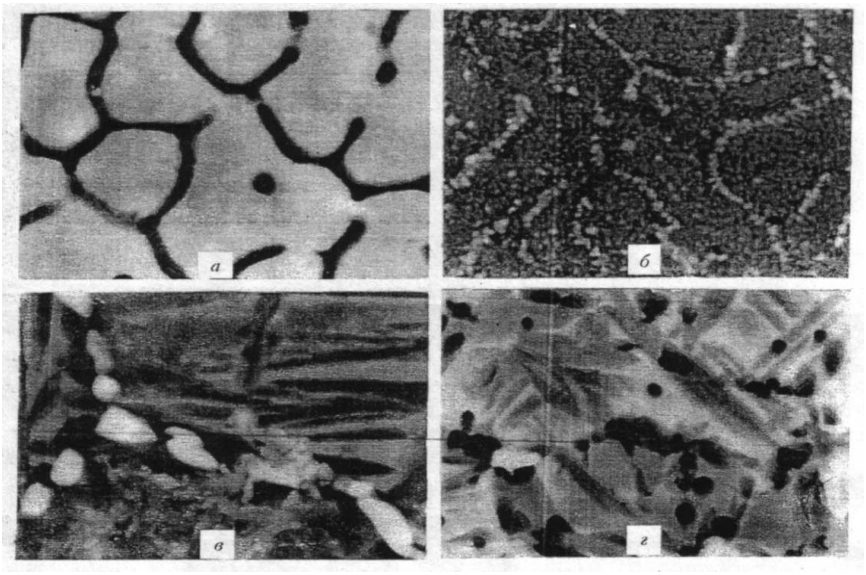


Рис. 1.42. Мікроструктура гранул сплаву ВТ22, додатково легованого вуглецем та бором, х5000: *а* – вихідна; *б* – ВТ22+0,25С+0,2В, відпалювання 600ºС, 6ч; *в*- ВТ22+0,3С, відпалювання 920ºС, 3ч; *г* – ВТ22+0,25С+0,2В, відпалювання 600ºС, 5ч + 920 ºС, 3ч.

Подвійне відпалювання у вакуумі, що включає низкотемпературну (600 °С) і високотемпературну (900°С) ступені, дозволяє практично придушити зернограничну появу карбідів і боридів і зафіксувати їхнє виділення усередині β-зерна (рис. 1.42, г).

Таким чином, подвійне відпалювання гранул долегованих сплавів дозволяє управляти розміром, морфологією, рівномірністю розподілу й місцем переважного виділення карбідів і боридів у структурі.

При дослідженні мікроструктури гранул сплаву ВТ22, додатково легованого вуглецем і бором, уперше було здійснено компактування гранул у газостаті по східчастій схемі, а саме: нагрівання до 600 °С, витримка 10 год., подача робітного газу в газостат, підйом температури до 920 °С (одночасно піднімається тиск робочого газу в газостаті до 200 МПа за рахунок термічного розширення), витримка 3 год., охолодження, супроводжуване зниженням тиску робочого газу в газостаті. Температура відпалювання 600 ºС була обрана тому, що, з одного боку, вона досить висока для активації дифузійних процесів розпаду швидкозагартованої структури гранул, з іншого, - досить низька для забезпечення виділення карбідів і боридів у вкрай дисперсному виді. Процес компактування гранул у газостаті припускає технологічну витримку при 500-600°С для забезпечення пластичності капсули й подачі газу в газостат. Тому низькотемпературний ступінь відпалювання гранул сплавів, долегованих вуглецем і бором, можна сполучати із процесом компактування в газостаті за рахунок збільшення часу витримки при вже існуючій технологічній паузі.

Таким чином, одержання напівфабрикатів із гранул долегованого вуглецем і бором сплаву ВТ22 методом гарячого ізостатичного пресування в газостаті дозволяє управляти дисперсністю, морфологією й рівномірністю

розподілу карбідів і боридів шляхом вибору температури й часу витримки при термічній обробці гранул, що передує або сполучений з безпосереднім компактуванням гранул в газостаті при температурі 920ºС.

Проведено дослідження мікроструктури й механічних властивостей сплаву ВТ22, долегованого вуглецем і бором і отриманого за традиційною технологією деформування злитка й методом ГИП гранул з наступною гарячою деформацією компактов. Структуру досліджували на растровому електронному мікроскопі JSM-35CF при збільшенні 1000-10000 крат.

У мікроструктурі сплаву ВТ22+0.25С у випадку традиційного прутка й прутка, прокатаного із гранульного компакта, карбідні виділення виглядають частками білого кольору. У структурі традиційного прутка вони розподілені менш рівномірно й мають форму від пластинчастої до округлої, у вигляді роздроблених пластин з характерним мінімальним розміром 4-7 мкм. Для прутка, отриманого із гранульного компакта, характерний більш рівномірний розподіл виділень карбіду титану округлої форми з розміром 1,5-2 мкм. У мікроструктурі традиційного прутка зі сплаву ВТ22 + 0,3В добре видні великі голчасті (на фотографії чорні), роздроблені деформацією, виділення бориду титану. Товщина цих пластин становить 2-3 мкм.

У структурі прутка, отриманого деформацією гранульного компакта, спостерігаються виділення бориду титану округлої форми діаметром 0,2- 0,5 мкм, рівномірно розподілені в структурі.

У структурі сплаву ВТ22+0,25С+0,2В (як у традиційному прутку, так і в прутку із гранульного компакта) одночасно присутні виділення карбіду й бориду титану. Так само як і в попередніх випадках, можна відзначити істотне здрібнювання й зниження нерівномірності розподілу їхніх виділень у матеріалі прутка, прокатаного із гранульного компакта (рис. 1.43).

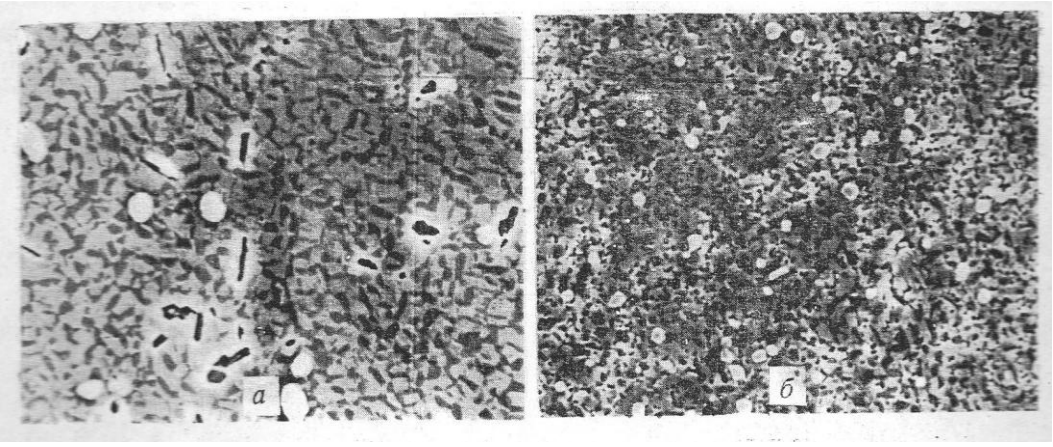


Рис. 1.43. Структура прутків зі сплаву ВТ22 + 0,25С + 0,2В, х1000;
а, б – традиційна і гранульна технології відповідно

Таким чином, застосування металургії гранул дозволяє в 4-5 разів зменшити виділення карбіду титану й в 10 разів - виділення бориду титану, одночасно істотно зменшити нерівномірність їхнього розподілу в структурі

напівфабрикатів. Форма часток карбідів і боридів змінюється від голчастої для традиційної технології до округлої - для технології металургії гранул.

Вивчено механічні властивості при растяженні зразків із пруткового матеріалу, отриманого традиційним способом і прокаткою гранульного компакта. Результати представлені в таблиці 1.15.Таблиця 1.15. Механічні властивості сплавів при кімнатній температурі.

Механічні властивості сплавів при кімнатній температурі								
	Традиційний пруток				ГИП + деформація			
Сплав	σв, Мпа	δ, %	ψ,%	KCU, Дж/см²	σв, Мпа	Δ, %	ψ,%	KCU, Дж/см²
ВТ22+0.2С	1288	16,6	40	22	1366	14,8	37	20
ВТ22+0.3С	1327	13,5	38,7	20	1370	12,1	37,9	20
ВТ22+0.2В	1300	11,5	36	24	1340	8	27	22
ВТ22+0.25С+0.2В	1320	8,6	28,6	18	1370	7	20,5	15

При випробуванні зразків з досліджених сплавів практично всіх сполук відзначене підвищення міцності на 30—70 МПа в прутках, отриманих прокаткою гранульного компакта. Це твердження справедливо для показників міцності при кімнатній і підвищеній температурах.

Ефект зміцнення при деформації й руйнуванні металічних матеріалів, що мають у своїй структурі важкодеформуючі частки виділень, багато в чому визначається формою й характером розподілу останніх. Як правило, якщо частки мають округлу форму й квазірівномірно розподілені в пластичній матриці, границя текучості й межа міцності матеріалу зростають, при деякому зниженні пластичності.

Важливий внесок у теорію пластичного плину сплавів, що мають частки, які не піддаються деформації зрушенням, був зроблений Орованом. Він припустив, що такі частки переборюються дислокаціями по механізму огибання. При цьому рівень напруг обернено пропорційний відстані між виділеннями. Коли дислокація утримується точковими перешкодами, вона вигинається у проміжках між ними. Сильні крапкові перешкоди втримують дислокацію доти, поки не утвориться петля Орована. Запропонований механізм справедливий для виділень малих розмірів 0,2 мкм. Міцність матеріалів, що містять у своїй структурі досить великі виділення, що досягають 20 мкм, визначається в основному, міцністю матриці.

Підвищення температури випробування приводить зменшення енергії страгування дислокації та напруги, при якому відбувається огибання виділень дислокаціями. Слід зазначити, що ця напруга обернено пропорційна відстані між частками виділень. Тому міцність гранульних деформованих компактов з долегованих сплавів, для яких характерний менший розмір виділень і менша відстань між ними, вище міцності традиційних прутків як при кімнатній, так і при підвищених температурах. Показники ж пластичності й ударної в'язкості для перших трохи нижчі.

Таблиця 1.16. Міцність сплавів за збільшених температур

Міцність сплавів за збільшених температур						
Сплав	Традиційний пруток			ГИП + деформація		
	300°С	450°С	500°С	300°С	450°С	500°С
ВТ22+0,2С	1045	937	844	1080	1018	940
ВТ22+0,2В	1070	945	850	1100	1040	928
ВТ22+0,25С+0,2В	1090	990	887	1145	1070	960
ВТ22	980	880	760	980	890	780

У роботі були проведені порівняльні випробування зразків для визначення тривалої міцності й опору повзучості сплаву ВТ22, додатково легованого вуглецем і бором і отриманого по традиційній і гранульной технології.

Ступінь впливу дисперсності й рівномірності розподілу інтерметалічних фаз визначали по довговічності при випробуванні на тривалу міцність (табл. 1.17) і по залишковій деформації зразків при випробуванні на повзучість (табл. 1.18).

Таблиця 1.17. Довготриваліть зразків при випробуванні на тривалу міцність

Сплав	Умови випробо-вувань σ,Мпа	Традиційний пруток	ГИП + деформація
ВТ22+0,25С	550	67	123
		77	125
		78	180
		81	192
ВТ22+0,2В	570	56	125
		64	167
		78	173
		80	209
ВТ22+0,25С+0,2В	590	64	123
		48	141
		71	150
		82	179

Сплави, отримані за гранульної технології, за інших рівних умов, показали більшу довговічність при випробуванні на тривалу міцність і меншу залишкову деформацію при випробуванні на повзучість. Таке поводження гранульованих сплавів добре пояснюється з погляду теорії пластичного плину сплавів, що містять важкодеформуючі частки, що був запропонован Орованом .

Таблиця 1.18. Результати випробувань на опір повзучості (залишкова

Сплав	Традиційний пруток	ГИП + деформація
ВТ22+0.25С	0,40 0,38 0,38	0,20 0,19 0,18
ВТ22+0.2В	0,60 0,54 0,52	0,21 0,20 0,18
ВТ22+0,25С+0,2В	0,34 0,33 0,32	0,18 0,15 0,13

Як і при короткочасних випробуваннях на міцність при розтяганні, рівень показників повзучості й тривалої міцності контролюється ступенем дисперсності виділень TiC і TiB і рівномірністю їхнього розподілу в структурі сплаву.

РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ ВИРОБІВ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Як метод порошкова металургія існує приблизно 170 років, засновником її в Росії вважається Петро Григорович Соболевський, котрий винайшов можливість отримання платини із порошків. Порошкова металургія належить до тих областей науки і техніки, які після свого виникнення часто виявлялися забутими і відроджувались лише багато років потому.

Цей метод поєднує елементи металургійного (порошки), машинобудівного (вироби) і керамічного (спікання) виробництв. Спочатку цю галузь називали металокерамікою, хоча про це сталі якось забувати. Інтенсивного розвитку порошкова металургія зазнала в останні десятиріччя. Але вже в 20-і роки були створені тверді сплави на основі карбіду вольфраму, а в період другої світової війни порошкова металургія посідала неабияке місце у створенні набоїв, інструменту.

Технологія порошкової металургії, з притаманними їй виключними можливостями керування структурою і властивостями матеріалів, сприяла створенню нових КМ.

Практика виготовлення порошків і спеченої металевої губки (криці) з переробкою в компактні вироби сягає глибокої давнини (бронза, близько 5 000 років до н. є.) На території України знаряддя із заліза з'явились близько 1 000 років до н. є.

Але стародавня порошкова і губчаста металургія була освоєна людиною як джерело отримання металевих виробів узагалі, бо інших можливостей у неї не було. З появою нових металургійних процесів ця технологія була цілком або частково забута і повернулась до нас у новій якості і з новими завданнями.

Виникла можливість і необхідність синтезу нових композиційних матеріалів, застосування яких дозволило різко підвищити міцність, жароміцність, втомну міцність, жорсткість, в'язкість руйнування конструкцій. Окрім того, стало можливим регулювати в широких межах теплофізичні, електричні, магнітні й інші властивості матеріалів, а цього потребують без винятку всі галузі сучасної техніки.

Головні напрямки, за якими порошкова металургія може успішно конкурувати з іншими, такі:

- можливість виготовлення виробів практично без механічної обробки;
- отримання сплавів і композицій з унікальними властивостями, котрі не можна продукувати методами лиття (КМ, дисперсно-зміцнені сплави, псевдосплави, пористі матеріали і т. ін.).

Технологічний процес отримання виробів із порошків складається із наступних операцій:

- отримання порошків;

- формування виробів із порошків;
- спікання відформованої заготовки;
- остаточна обробка, доведення до потрібних розмірів;
- контроль.

За реальних умов в залежності від вимог до виробу і технологічних можливостей можуть бути відхилення від загальної схеми: наприклад, друга і третя операції за гарячого способу формування поєднуються.

Властивості матеріалів великою мірою визначаються якістю вихідної сировини. Нею виступають порошки металів, тугоплавких сполучень (карбідів, нітридів, боридів і т. ін.), сплавів з розмірами частинок від 1 до 800 мкм.

Головними вихідними характеристиками порошків є:

- насипна густина, яка визначається зважуванням певного об'єму;
- текучість, котра аналогічно в'язкості характеризується швидкістю висипання із стандартної посудини з отвором (типу приладу ВЗ-4);
- пікнометрична густина, що також визначається зважуванням, але в рідині, - характеризує густину самих частинок, бо в них можуть бути порожнини і т. ін.;
- критерій Фішера, визначається на спресованій таблетці за величиною сорбції парів рідини;
- здатність до пресування і формування.

На властивості кінцевого продукту суттєво впливає гранулометричний склад порошку, макро- і мікроструктура частинок та їхня форма, стан поверхні і т. ін. Визначають також спікання за різних температур у лабораторних умовах, після чого отримані розчини переносять до технологічного процесу.

Звичайно обсяг необхідних аналізів залежить від призначення виробів, які випускаються [45, 46].

Порошковою металургією називається область техніки, що охоплює процеси отримання порошків металів і металоподібних з'єднань і процеси виготовлення виробів з них без розплавлення.

Типова технологічна схема отримання виробів методами порошкової металургії включає:

1) виробництво порошків металів і інших матеріалів;

2) формування заготовки з порошку із зв'язкою або без неї шляхом пресування або плющення;

3) спікання заготовки при температурі нижче за температуру плавлення основного компоненту;

4) додаткову обробку спеченого виробу - механічну обробку, просочення і ін.

Наведена технологічна схема дозволяє а) виготовляти матеріали і вироби з такими складами, структурами і властивостями, які неможливо отримати традиційними металургійними методами (литтям, обробкою тиском, термообробкою); б) виготовляти вироби із звичайними складами,

структурою і властивостями, але з істотно меншою витратою матеріалів і точніше витриманими розмірами.

Історично першою технічною задачею, вирішеною методами порошкової металургії було отримання ковкої платини спіканням платинового порошку. Це зробили в 1826 р. росіяни вчені П. Г. Соболевський і У. В. Любарський, а три роки опісля, незалежно від них, англійський учений Волластон. Пізніше, коли платину навчилися плавити, про цю технологію забули і пригадали про неї тільки на рубежі нашого століття, коли потрібно було вольфрамовий дріт для ламп розжарювання і мідно-графітні щітки для електричних машин, які не можна було виготовити звичайними методами. В кінці 20-х років з'явилися тверді сплави для метало ріжучого інструменту і багато які інші вироби. В післявоєнні роки з порошків стали виготовляти підшипники і фрикційні накладки, фільтри, високотемпературні матеріали і багато що інше.

Істотною перевагою порошкової металургії є її безвідходність і, внаслідок цього, екологічна чистота. Скорочуються відходи і, відповідно, забруднення навколишнього середовища і на подальших етапах виробництва, наприклад, при розмірній обробці. Це робить методи порошкової металургії ще більш ефективними.

2.1. Основні етапи технології виробництва виробів з порошків.

Отримання та підготовка порошків

Існуючі методи отримання порошків підрозділяють на механічні і фізико-хімічні. До механічних відносяться: дроблення і премілювання в різних млинах; розпилення струменя розплавленого металу гвинтами, що обертаються, або струменем стислого газу; грануляція розплавленого металу при литті: в рідину; обробка металу різанням з отриманням частинок, а не зливної стружки.

Грануляція і обробка різанням дозволяють одержувати досить грубі порошки, а при роздрібненні матеріалу в різних млинах к. к. д. процесу дуже малий. Крім того, механічні методи не дозволяють регулювати ні форму частинок порошку, ні його склад. Тому домінуюче місце у виробництві порошків займають фізико-хімічні методи. Основні з них це відновлення оксидів і інших з'єднань, електроліз водних розчинів і розплавлених середовищ, дисоціація карбонилів при нагріванні, міжкристалічна корозія.

Відновлення оксидів і інших з'єднань - один з поширених і економічних способів отримання металевих порошків. Початковою сировиною служать оксиди і галогеніди, відновником - або гази (водень, дисоційований аміак, конвертований природний газ і ін.), або твердий вуглець у вигляді коксу або сажі, або метали (алюміній, кальцій, магній, натрій).

Газоподібні і тверді вуглецеві відновники застосовують для отримання порошку заліза. Різні газоподібні відновники використовують для виробництва порошків міді, нікелю, кобальту. Відновлення оксидів воднем дозволяє виготовляти порошки вольфраму і молібдену. Порошки титана,

цирконію, танталу і ніобію одержують металотермічним способом - відновлюючи їх металами або гідридом кальцію. Порошки легованих сталей і ніхромів також одержують відновленням гідридом кальцію. Для цього суміш залізного порошку, закису нікелю, окислу хрому і гідриду кальцію нагрівають до 1100-1200 °С. Так можна одержувати порошки легованих сталей будь-якої марки.

Електролізом водних розчинів солей одержують порошки міді, нікелю, срібло, електролізом розплавів - пороші титана і танталу.

Дуже чисті, але дорогі порошки заліза, нікелю і кобальту одержують карбонільним способом. Для цього низькосортне, з домішками, сировину обробляють оксидом вуглецю СО при 50-200°С і тиску 5-10 МПа. Утворюються карбоніли - з'єднання типу $Me_a(CO)_b$. Карбоніли заліза, кобальту і нікелю легкоплавкі і киплять при температурах до 100°С, карбоніли хрому, молібдену і вольфраму киплять при 150-180°С. Летучість перерахованих карбонілів дозволяє відгонкою відділяти чисті карбоніли від домішок. Потім при температурах 200-300°С карбоніли розкладають на метал і СО. Цим способом дуже легко одержувати і порошки сплавів: достатньо перемішати рідкі карбоніли. Карбонільні порошки використовують переважно для виготовлення постійних магнітів.

Деякі марки порошків наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Марки порошків

Матеріал	**Марка порошку**	**ДСТУ або ТУ**
Залізо	ПЖ2, ПЖ4	ДСТУ 9849 – 74
Вольфрам	ПВ-0, ПВ-1	ТУ 48-19-101 – 84
Мідь	ПМС-1, ПМС-2, ПМС-6	ДСТУ 4960 – 75
Нікель електролітичний	ПНЕ-1	ДСТУ 9722—71
Нікель карбонільний	ПНК-0Т2, ПНК-2Т2	Теж саме
Хром	Х95	ДСТУ 5905—79
Хром	ПХ1С	ТУ 141 – 1474—75
Кобальт	ПК-1, ПК-2	ДСТУ 9721—79
Свинець	ПСА, ПС1, ПС2	ДСТУ 16138—78
Олово	ПО-1, ПО-2	ДСТУ 9723—73
Кремній	Кр0, Кр1 ПРОХ18Н9, ПРХ18Н9*	ДСТУ 2169—69
Сталь легована	ПРОХ18Н9, ПРХ18Н9*	ДСТУ 14086—68
	ПХ17Н2, ПХ18Н15, ПХ30, ПХ18Н9Т, ПХ18Н12М2Т**	ДСТУ 13084—67
Графіт	ГК-2, ГК-3	ДСТУ 9849—74
Дисульфід молібдену	ДМ-l, ДМ-2	ТУ 48-19-133—75

*Порошки ПГ отримують розпилюванням розплаву повітрям або інертним газом.

**Порошки отримують загальним відновленням оксидів гідридом кальцію.

Порошок перед пресуванням заготівлі повинен пройти попередню обробку. Вона включає:

а) відпал порошку - звичайно у відновній атмосфері. При цьому видаляються оксидні плівки, знімається наклеп, підвищується пластичність. Відпал в атмосфері з добавками хлору або фтору дозволяє рафінувати порошки: галогеніди кремнію, марганцю і деяких інших елементів летучі. Тому домішки цих елементів видаляються при відпалі;

б) розсів порошку на фракції, здійснюють для того, щоб потім використовувати зерно заданого розміру. Зерна більше 50 мкм розсіюють на фракції за допомогою набору сит, а більш дрібні зерна - в повітряному сепараторі;

в) змішування порошків; для цього використовують різноманітні змішувачі, а також кульові млини. Рівномірне перемішування порошків досягається тим легше і швидше, чим ближче густини змішуваних компонентів. При великій різниці густини потрібні спеціальні заходи, щоб запобігти розшаруванню суміші в процесі приготування і при тривалому зберіганні.

Формування порошків

Формування - це додання порошковому матеріалу форми, розмірів, густини і міцності, необхідної для виконання подальших операцій виготовлення виробу. Існує багато методів формування порошків. Найбільш поширений з них - пресування в сталевій прес-формі. Схема найпростішої прес-форми наведена на рис. 2.1. Вона складається з матриці і двох пуансонів, що стискають шар порошку. Пресування може бути одностороннім, коли тільки один пуансон переміщається відносно матриці і двостороннім, коли жваві обидва пуансони. Тиск пресування знаходиться звичайно в межах від 300 до 800-1000 МПа; тверді сплави пресують під меншим тиском - 100-150 МПа, оскільки частинки карбідів крихкі і при надмірному тиску дробляться.

Переміщення частинок при пресуванні приводить до виникнення «бічного тиску», тобто тиск порошку на бічні стіни, а також «зовнішнього тертя», тобто тертя порошку об стіни. Зсув частинок порошку перпендикулярно лінії додатку тиску, ускладнено через тертя і зчеплення між частинками. Тому бічний тиск менше тиску пресування і складає 25-40% від нього. Втрати енергії на зовнішнє тертя тим більше, чим більше висота пресованого виробу. Зовнішнє тертя «з'їдає» до 60-90 % тиску пресування і призводить до нерівномірності ущільнення по висоті. Максимальною буде густина виробу під пресуючим пуансоном (на деякій відстані від нього, оскільки позначається тертя порошку об пуансон), мінімальною - у дна матриці. Нерівномірно ущільнення і по площині, перпендикулярній дії сил: у верхній частині виробу краю щільніше, в нижній - центр щільніше. Двостороннє пресування дозволяє зменшити нерівномірність ущільнення, але

не вирішує проблему - воно як би рівносильно зменшенню висоти пресування удвічі.

Один з найбільш радикальних способів зменшити тертя і поліпшити процес ущільнення (підвищити густину і зменшити розкид її за об'ємом пресування) - це застосування мастил. Мастило можна вводити в пресований порошок або змазувати нею стіни прес-форми. В якості мастил використовують стеаринову кислоту і її солі, парафін, гліцерин, дисульфід молібдену і інші речовини. Кількість мастила коливається в межах 0,1-0,15%; воно зменшується з підвищенням розмірів зерен порошку і збільшенням активності мастила. Зі зростанням висоти пресованого виробу зростає потрібна кількість мастила.

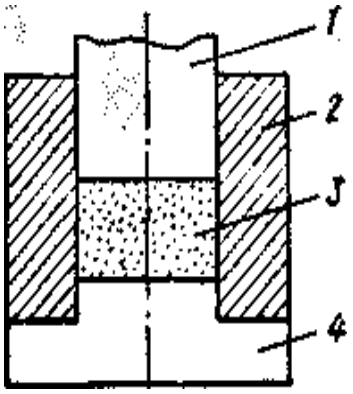


Рис. 2.1. Схема найпростішої прес – форми:
1, 4 – пуансони; 2 – матриця; 3 – порошок

Після пресування до пресовки необхідно докласти зусилля, щоб витягнути її з форми. Це зусилля називають тиском виштовхування. Воно складає 25-40% від тиску пресування, і тим більше, ніж вище пресований виріб і менше його поперечний перетин.

Після зняття навантаження і звільнення з прес-форми, пресування розширюється, причому не хвилини і години, а дні і тижні. Вона «розпухає» і навіть може руйнуватися. Розширення пресування визивається дією внутрішніх напруг. Це явище називається пружною післядією. Розмір пружної післядії складає 3-5 % у напрямі пресування і 1-5 % в перпендикулярному напрямі. Тому час між пресуванням і спіканням не повинне перевищувати декількох годин.

Поширеним варіантом формування є ізостатичне пресування. Єство його в наступному. Порошок поміщають в гумову оболонку завтовшки 0,1-0,15 мм, ущільнюють вібрацією і вакуумують, щоб повітря в порах не заважало ущільненню. Потім оболонку з порошком переносять в робочу камеру, в яку нагнітають рідину або газ під великим тиском. Порошок в оболонці рівномірно обжимається з усіх боків, при цьому зовнішнє тертя порошку відсутнє, оскільки оболонка переміщається разом з порошком. Густина пресування виходить практично однакова, а тиск пресування для

досягнення заданої густини набагато менший, ніж при пресуванні в сталевих прес-формах.

Ізостатичне пресування з обжиманням рідиною (масло, вода, гліцерин) називається гідростатичним, а з обжиманням газом - газостатичним. Гідростатично пресують циліндри, труби, кулі, тиглі і вироби складної форми. Маса пресування може досягати 500 кг. Спрощеним варіантом всебічного обжимання є пресування в сталевих прес-формах, покритих потовщеною еластичною оболонкою. Оболонки виготовляють з різних органічних речовин і використовують багато разів. Оболонка з маси на основі натурального каучуку витримує до 1000 циклів пресування. Основні недоліки ізостатичного пресування - низька продуктивність процесу і невисока розмірна точність пресувань.

Стрічки із порошків і їх сумішей формують прокаткою між двома гладкими валками. Міцність пресування достатня для подальшого спікання. Одночасне плющення порошків двох різних металів або металевого листа з шаром порошку дозволяє одержувати багатошаровий прокат. На сьогодні широке застосування одержує прокатка у вакуумі або інертному середовищі порошків з хімічно активних металів - титана, танталу, цирконію. Прокаткою можна одержувати тільки вироби малої товщини, оскільки кут захвату порошків не перевищує 13°.

Довгомірні заготовки типу прутків, труб, кутів одержують мундштучним пресуванням. Для цього порошок з пластифікатором поміщають до контейнеру і видавлюють із нього пуансоном через отвір в мундштуку. В якості пластифікаторів використовують парафін, полівініловий спирт, крохмаль і інші речовини. Процес схожий з пресуванням злитків металу. Як правило, пресований порошок підігрівають. Це дозволяє при пресуванні металів обходитися без пластифікаторів. Алюміній і його сплави пресують при 400-600°С, мідь при 800-900°С, нікель і сталі при 1050-1250°С. Хімічно активні метали (титан, цирконій, берилій) пресують в захисних середовищах або в захисних оболонках зі скла, графіту або металевої фольги.

Судини і вироби складної форми, які важко виготовляти звичайними способами пресування, одержують шлікерним формуванням. Цей процес полягає в заливці в пористу форму шлікера - однорідної концентрованої суспензії порошку в рідині. Кількість порошку складає 40-70 %. Рідина вбирається в пори форми, а частинки порошку осідають на її стінах, створюючи твердий шар. Формування шару займає 1-60 хв залежно від товщини стіни виробу, потім виріб виймають і сушать при 100-150°С. Відносна густина отриманих виробів може досягати 60 %.

Останніми роками при пресуванні стали застосовувати імпульсні навантаження і вібрації. Додаток навантаження з високими швидкостями і вібрація дозволяють одержувати більш щільні і однорідні пресування.

Спікання і додаткова обробка спечених виробів

Спікання - вирішальна операція у формуванні властивостей виробу. Воно завжди повинне забезпечувати збільшення міцності виробу і у багатьох випадках - збільшення густини. Головним, що обумовлює процеси при спіканні є велика поверхнева енергія порошків: площа поверхні порошків складає декілька квадратних метрів на один грам маси. Прагнення системи до зменшення поверхневої енергії призводить до виникнення так званого «капілярного тиску», під дією якого відбувається перебіг речовини, утворюються контакти між частинками і зменшується пористість.

Спікання багатокомпонентних сумішей може здійснюватися як в твердій фазі (твердофазне спікання), так і у присутності рідкої фази (рідкофазне спікання). Твердофазне спікання проводять при температурах 0,7-0,9 абсолютної температури плавлення найбільш легкоплавкого компоненту суміші. На початковій стадії спікання, завдяки поверхневій дифузії, відбувається розширення ділянок контакту частинок порошку і збільшується зчеплення частинок. При цьому пустоти між частинками поступово сфероідезуються, набувають округлу форму, але об'єм пустот не змінюється. На подальших стадіях спікання відбувається об'ємна дифузія, зменшується об'єм пор і пресування в цілому (йде усадка пресування). Витримка пресування при постійній температурі супроводжується спочатку швидкою усадкою, потім усадка уповільнюється і розміри виробу стабілізуються. Якщо після цього збільшити температуру ізотермічної витримки, то знову спочатку швидко пройде ущільнення виробу, а потім його розміри і густина стабілізуються. І так при кожному новому підйомі температури. Густина і міцність виробів, які спікаються істотно залежать від атмосфери, в якій проводять спікання.

Відновні середовища переважніше нейтральних газів, оскільки відновлення оксидних плівок на частинках порошку прискорює спікання. Повно і швидко проходить спікання у вакуумі. Тривалість витримки при спіканні - від півгодини до декількох годин. Отримати безпористий матеріал при твердофазному спіканні практично не вдається.

Рідкофазне спікання дозволяє одержувати істотно більш щільні вироби, ніж твердофазне. Вони можуть бути практично безпористими (пористість менше 1-2%). Рідка фаза полегшує спікання тільки тоді, коли вона добре змочує тверду фазу. Інакше вона гальмує спікання. Розплави металів добре змочують чисті металеві поверхні, а також поверхні тих неметалічних речовин (карбідів, нітридів, бориду, оксидів і ін.), із якими вони взаємодіють. Розрізняють спікання з рідкою фазою, котра залишається до кінця процесу і спікання із зникаючою рідкою фазою. З рідкою фазою, що залишається, спікають матеріали на основі заліза, які містять мідь, фосфор, сірку. Характерні приклади спікання із зникаючою рідкою фазою - виробництво постійних магнітів, бронзових і бронзографітних матеріалів. Так, при спіканні

сплавів мідь - олово - графіт олово плавиться спочатку, потім воно поступово розчиняє мідь і рідка фаза зникає.

У виробництві деяких видів виробів застосовують пропитку спресованого і спеченого каркаса з тугоплавкої речовини легкоплавким сплавом. Так, пропитують мідь свинцем, карбід титана сталлю, вольфрамове волокно міддю і міднонікелевими сплавами. Основна умова пропитки - змочування тугоплавкої речовини розплавом. Пропитку виконують зануренням пористого каркаса в розплав або кладуть на пористий каркас шматочок легкоплавкого сплаву і розплавляють його в захисному середовищі; під дією капілярних сил відбувається просочення каркаса.

Спечені вироби у ряді випадків піддають додатковій обробці. Основні її види це регулювання структури і розмірна обробка виробів. Регулювання структури здійснюється термообробкою, доведення виробів за розміром - калібруванням або механічною обробкою. Калібрування здійснюють в спеціальних калібруючих прес-формах. Зусилля калібрування складає 10 - 25 % від зусилля пресування. Калібрування - майже завжди обробна операція. Вона дозволяє досягти 1-2 класу точності при 7-9 класах чистоти поверхні. Механічна обробка спечених виробів трудомістка і зв'язана з ускладненнями через пористість, вириви і важко отримати необхідну чистоту поверхні. Виконують механічну обробку на великих швидкостях твердосплавним ріжучим інструментом із спеціально підібраними кутами заточування.

2.2. Пористі порошкові матеріали

Відмінна особливість цієї групи матеріалів - наявність рівномірної об'ємної пористості, яка дозволяє отримати необхідні експлуатаційні властивості. Пористість фрикційних матеріалів складає 10 - 13 %, антифрикційних - 15-35 %, фільтрів - 25-50 %, високопористих і піноматеріалів - 95-98%.

Антифрикційні порошкові матеріали

Антифрикційні матеріали для підшипників ковзання - один з найпоширеніших видів продукції порошкової металургії. Більшість з них є пористою основою, пропитану маслом. Масло поступає з пор на поверхню і підшипник стає самозмазуючим, не потребується підводити мастила ззовні. Це істотно для чистих виробництв - у фармацевтичній, харчовій і інших галузях. Крім того, такі підшипники майже не зношують поверхню валу і шум від них в 3-4 рази менше ніж від кулькових підшипників. При малих швидкостях самозмазуючі пористі підшипники витримують більші навантаження, ніж литі; збільшення швидкості призводить до зростання допустимого навантаження для литих підшипників і зменшення її для самозмазуючих пористих. Тому більшість спечених підшипників працює при швидкостях ковзання до 6 м/с і добутку тиску на швидкість до 150-200 МПа·м/с.

Технологічна схема виготовлення підшипникових втулок складається з пресування і спікання порошків, пропитки виробу маслом і калібрування пресуванням. Отримані вироби не потребують механічної обробки.

По складу пористі підшипники спочатку копіювали литу підшипникову бронзу, пізніше - для підвищення міцності і економії кольорових металів замість бронзи стали застосовувати просто залізо, залізо-графіт з добавкою 5-7 % міді. Виготовляють також мідно-графітні і бронзо-графітні підшипники, але вони працюють при менших механічних і теплових навантаженнях, чим залізні. Графіт, змішуючись з маслом в порах, поліпшує умови мастила і працездатність підшипника.

Пропитка пористих залізних підшипників розплавленою сіркою дозволяє підвищити робочі швидкості до 80 м/с і збільшити допустимі робочі температури. Такий підшипник повністю самозмазуючий. Позитивні результати отримані при введенні в склад підшипника як твердого мастила дисульфіда молібдену і при пропитці підшипників синтетичними смолами.

Розроблені також підшипникові спечені матеріали на основі тугоплавких з'єднань (боридів, карбідів і ін.), що містять як твердого мастила сульфіди, селеніди і гексагональний нітрид бору. Такі підшипники працюють при температурах до 500 °С і працездатні у високому вакуумі.

Вкладиші для підшипників автомобільних двигунів нерідко роблять тришаровими: на сталеву стрічку напікають пористий шар суміші мідь-нікель-графіт і пропитують його зверху бабітом, формуючи на спечений шар, шар бабіту завтовшки 20-75 мкм. Такий підшипник володіє більш високими антифрикційними властивостями і довголітній, чим звичайний сталевий із заливкою бабітом.

Останніми роками все ширше застосовують металопласмасові антифрикційні матеріали: спечені бронзографіти, титан, неіржавіючі сталі, у тому числі сульфідовані, пропитують фторпластом Ф-4Д або Ф-4ДП. Виходять карозіоностійкі і зносостійкі вироби. Термін служби металопласмасових матеріалів приблизно удвічі більше, ніж антифрикційних матеріалів інших типів. При сухому терті кращими властивостями володіє пропитана фторпластом бронза.

Фрикційні порошкові матеріали

Фрикційні матеріали призначені для роботи в різних муфтах зчеплення і гальмах. Умови роботи цих матеріалів часто дуже важкі. Так, при гальмуванні поверхні, що труть, можуть миттєво нагріватися до 1200°С, а матеріал в об'ємі - до 500-600 °С. Фрикційні матеріали на основі азбесту (типу фероду) і литі металеві (чавун, сталь, бронза) не можуть працювати в таких умовах. Для важких умов застосовують спечені багатокомпонентні матеріали.

За призначенням компоненти фрикційних матеріалів підрозділяють на наступні групи:

а) основа - мідь і її сплави - для робочих температур до 500 - 650°С, залізо, нікель і сплави на їх основі - для роботи при сухому терті і температурах до 1000-1200°С;

б) тверді мастила - запобігають мікросхоплюванню при гальмуванні і оберігають фрикційний матеріал від зносу; в якості твердих мастил використовують свинець, олово вісмут, графіт, сульфати барію і заліза, нітрид бору;

в) матеріали, що забезпечують високий коефіцієнт тертя - азбест, кварцовий пісок, карбіди бору, кремнію, хрому, титана, оксиди алюмінію і хрому і ін.

З фрикційних спечених матеріалів роблять гальмівні накладки і диски. Міцність цих матеріалів мала, оскільки в них багато неметалічних компонентів. Тому фрикційні матеріали прикріплюють до сталевої основи в процесі виготовлення (припікають до основи) або після (приклепують, приклеюють і т. п.).

Фільтри

Фільтри із спечених металевих порошків по своїм експлуатаційним характеристикам перевершують інші фільтруючі матеріали, особливо, коли потрібна тонка фільтрація. Головна їх гідність: вони можуть працювати при температурах від - 273 до 700-900°С, бути корозійностійкими і жароміцними. Ними можна, наприклад, очищати гарячі гази. Спікання дозволяє одержувати фільтруючі матеріали з відносно прямими тонкими порами однакового розміру. Технологія їх виготовлення проста і забезпечує високу відтвореність характеристик фільтрації.

Виготовляють фільтри з порошків корозійностійких матеріалів - бронзи, неіржавіючих сталей, нікелю, срібла, латуні і ін. Для задоволення запитів хімічної і металургійної промисловості розроблені фільтруючі матеріали на основі нікелевих сплавів, титана, вольфраму, молібдену і тугоплавких з'єднань. Такі фільтри працюють тисячі годин і піддаються регенерації в процесі роботи: їх можна продути, протравити, пропалити і т.п. Частіше всього фільтруючі матеріали випускають у вигляді чашок, циліндрів, втулок, дисків, плит і т.п. Розміри їх коливаються від дисків діаметром 1,5 мм до порожнистих циліндрів діаметром 300 мм і плит розмірами 450 х 1000 мм. Випускають також пористий прокат - стрічку, з якої за допомогою аргонно-дугової зварки можна виготовляти фільтруючі труби і інші конструкції. Пластичність пористих матеріалів дозволяє збирати фільтри на пресовій посадці.

Тонкість фільтрації, тобто розмір затримуваних частинок, залежить від діаметра пор, пористості і товщини стіни фільтра. При товщині стіни фільтра 0,5 мм тонкість фільтрації приблизно рівна максимальному діаметру пор, при товщині стіни 3 мм - приблизно 30 % діаметра пор. Найбільш ефективне застосування фільтрів з декількох шарів з різними пористістю і діаметром пор. Перший шар уловлює більш крупні частинки, другий і подальші шари -

дрібні частинки. В результаті підвищується забрудненість фільтра - він довше не забивається.

Інші пористі вироби

«Потіючі сплави» - матеріали, через стіни яких до робочої зовнішньої поверхні деталі поступає рідина або газ. Завдяки випаровуванню рідини температура поверхні знижується. Це істотно, наприклад, для лопаток газових турбін. Налагоджений промисловий випуск «потіючого» сплаву на основі порошку ніхрому з порами діаметром до 10-12 мкм при пористості 30 %. Сплави цього типу використовують і для вирішення зворотньої задачі: крила літаків покривають пористим мідно-нікелевим шаром і подають через нього на поверхню антифриз, перешкоджаючий обмерзанню.

Пористі електроди широко використовують в різних процесах електрохімії. Пористий електрод невеликого розміру має величезну внутрішню реакційну поверхню - квадратні метри на грам. Це дозволяє прискорити протікання багатьох процесів електрохімії і скоротити витрату енергії.

Вогнезагратники - пористі вставки, перешкоджаючі розповсюдженню полум'я: воно гасне в капілярних каналах. Такі вставки використовують при газополум'яній обробці металів, при роботі з вибухонебезпечними рідинами, в конструкціях вибухобезпечних електричних вимикачів. Виготовляють вогнезагратники з порошків неіржавіючих сталей, титана і тугоплавких з'єднань.

Піноматеріали - матеріали з дуже високою пористістю. Наприклад, густина вольфраму 19,3 г/см^3, а піно-вольфраму - всього 3 г/см^3. Такі матеріали використовують, переважно, в якості легких заповнювачів і теплоізоляції в авіаційній техніці.

2.3. Конструкційні порошкові матеріали

Загальні вимоги до спечених матеріалів для мало-, середньо- і високонавантажених конструкцій

Конструкційні матеріали і вироби з них є найпоширенішим видом продукції порошкової металургії. Вона дозволяє організувати масове виробництво деталей з жорсткими обмеженнями за розмірами, що не вимагають або майже не вимагають механічної обробки. В результаті різко скорочуються трудомісткість і металоємність виробів.

Можливість перекладу конкретної деталі на виготовлення з порошку визначається вимогами до міцності спеченого порошкового матеріалу, доцільність такого перекладу - серійністю.

Міцність спечених матеріалів в значній мірі визначається їх пористістю. Звичайне холодне пресування забезпечує максимальну густину 84-85 % і міцність після спікання на рівні 50 % міцності кованого матеріалу того ж складу. Високошвидкісне холодне пресування (6-20 м/с) дозволяє досягти

відносної щільності 94—95 % і відносній міцності близько 75 %. Досягти міцності близької до 100 % вдається тільки при високотемпературному пресуванні або імпульсних методах ущільнення. У цих випадках щільність порошкового матеріалу порівнюється з міцністю литого або кованого відповідного складу і структури. Більш того методи порошкової металургії дозволяють завдяки малому розміру зерен і спеціальній структурі одержувати матеріали з міцносними і пластичними властивостями вище, ніж в прокаті того ж складу.

При виборі необхідного ступеня ущільнення для виготовлення конкретної деталі слід враховувати, що наявність деякого відсотка пор може бути корисною. Так, просочення пор маслом дозволяє зменшити тертя і знос деталі, зменшити шум під час роботи. Спечену деталь практично завжди можна зробити більш .зносостійкою при терті металу об метал , чим деталь з прокату. Крім того, рівномірно розподілена дрібна пористість різко зменшує чутливість матеріалу до концентрації напруг. Тому не дивлячись на звичайно знижені в порівнянні з прокатом пластичність і ударну в'язкість, спечені матеріали успішно використовують для виготовлення багатьох високонавантажених деталей.

В даний час економічно вигідніше проводити печені деталі із залишковою пористістю 5—20 %, а недосконало щільні, хоча міцність пористих деталей нижча. Рівень міцносних характеристик, що досягається при цьому, достатній для мало- і середньо-навантажених виробів. Високонавантажені пористі деталі доводиться додатково ущільнювати — або повторним пресуванням і спіканням, або гарячим штампуванням. Частіше практикують штампування за один перехід в закритих штампах.

Економічна ефективність виготовлення деталей з порошків тим більша, чим більша серійність, оскільки вартість прес-форм і устаткування (пресів, печей) достатньо велика. Тому основним споживачем спечених конструкційних деталей є автомобілебудування, де виробництво масове. Відповідні спеціалізовані багатосерійні виробництва спечених деталей організовані на ряду заводів. Але звичайні машинобудівні заводи основну масу продукції випускають малими і середніми партіями. В цьому випадку виготовлення деталей з порошків на спеціалізованих заводах економічно недоцільно. Проте організація на машинобудівних заводах цехів і ділянок для виготовлення спечених деталей дрібними і середніми партіями економічно виправдана. Практика роботи таких ділянок показала, що деталі з лиття і прокату чорних металів доцільно переводити на виготовлення з порошків при серійності 10000 штук, а деталі з кольорових металів - при серійності 2000—3000 штук. Ділянки потужністю всього 2—10 т з персоналом до 9 чоловік виявилися економічно вигідними, причому термін окупності додаткових капіталовкладень не досягав одного місяця.

Спечені сталі області їх застосування

Типовими порошковими деталями загального призначення є кулачки, храповики, кульові вставки, корпуси підшипників, ролики, зірочки розподільних валів, деталі машинок, що пишуть, і обчислювальних машин і багато іншого. В основному, це малонавантажені деталі, які доцільно виготовляти із залізного порошку і графіту одноразовим пресуванням і спіканням. Середньонавантажені деталі можуть бути виготовлені або двократним пресуванням — спіканням, або просоченням пористої спеченої деталі міддю або латунню. Деталі складної конфігурації (наприклад, дві шестерні на трубчастій осі) одержують з окремих спресованих і спечених заготівок, які насаджують одну на іншу з натягом і проводять повторне спікання. При цьому заготовки зварюються (спекаються) в єдине ціле і міцність з'єднання достатньо велика.

Для виготовлення цієї групи деталей, разом із сумішами залізо — графіт, використовують суміші залізо — мідь — графіт, залізо — чавун, а також залізо — графіт — легуючі елементи. При отриманні виробів з порошкової вуглецевої сталі введенням графіту в залізний порошок вуглецювання заліза проходить під час спікання. Дифузія вуглецю не встигає пройти достатньо повно і вуглець в одержаних виробах розподіляється нерівномірно, що може привести до аномальності структури. Застосування сумішей, що містять порошок чавуну, а не графіт, знижує здатність до пресування суміші, але забезпечує стабільніші властивості.

Марки і характеристики міцності ряду спечених матеріалів на основі залізного порошку приведені в табл. 2.2. Маркерування розшифровується таким чином; цифри після букви Ж — вміст вуглецю в сотих долях відсотка, далі вказані легуючі елементи і їх кількість, як в марках стали, і після дефіса — помножена на десять щільність виробу в г/см^3, наприклад, марка Ж20Д5НЗХ—60 означає: матеріал на основі заліза з 0,20 % вуглецю, 5 % міді, 3 % нікелю, орієнтовно 1 % хрому при щільності 6,0 г/см^3. Малонавантажені деталі виготовляють з матеріалів з тимчасовим опором до 250 МПа, середнєнавантажені — 300—500 МПа, сильнонавантажені - 500-800 МПа і більше. Особливе місце в числі деталей, що виготовляються з порошків, займають шестерні і поршневі кільця. Шестерні залежно від умов роботи виготовляють із залізо — графіту або з залізо - графіту з міддю і легуючими елементами. Зниження вартості шестерні при переході об нарізці зубів на спікання порошку складає 30—80 %, а скорочення трудовитрат досягає 50 %. Для більшої точності шестерні після спікання можна піддавати калібруванню і доведенню. Просочення пор маслом дозволяє забезпечити самосмазиваємість шестерні, зменшити знос і понизити шум при роботі.

У виробництві поршневих кілець перехід на порошкову технологію різко зменшує витрату металу і знижує вартість кілець на 30—40 %. Крім того, порошкові кільця перевершують чавунні литі по міцності в 1,5—2 рази, по зносостійкості в 1,5—3 рази, по пружності в 1,2—1,5 разу, причому

зберігають підвищену пружність в межах до 350—400°С. Спечені поршневі кільця виготовляють з суміші залізного порошку з приблизно 1,1 % графіту, 2 % мідь і до 4 % сульфіду цинку (тверде мастило).

Таблиця 2.2. Спечені матеріали на основі залізного порошку

Марка	Тимчасовий опір, МПа	Відносне подовжен-ня, %	Марка	Тимчасовий опір, МПа	Відносне подовження, %
Ж10-60	120	2	Ж50ДЗ-63	250	1
Ж10-63	140	3	Ж50ДЗ-66	300	1,5
Ж10-66	170	5	Ж50ДЗ-70	360	3
Ж10-70	210	9	Ж10Н4Д2-66	250	5
Ж50-60	160	1	Ж10Н4Д2-70	340	6
Ж50-63	190	1,5	Ж50НЗД2-66	320	3
Ж50-66	220	2,5	Ж50НЗД2-70	440	4,5
Ж50-70	300	3,5	Ж40НЗД2Х-66	800	1
Ж50-76	900	4	Ж20НЗД5Х-60	500	1,5
Ж20-76	500	10	Ж20Х2-76	850	4
Ж90-76	1000	1	Ж40Г2-76	900	4
Ж10ДЗ-60	170	2	Ж30НЗМ-76	1100	2
Ж10ДЗ-63	210	2,5	Ж60НЗМ-76	1150	2
Ж10ДЗ-66	260	4	ЖД20-78 (Пр)	400	3
Ж10ДЗ-70	340	7	ЖЛ20-78 (Пр)	400	5
Ж50ДЗ-60	200	0,5			

Примітка: Матеріали ЖД20-78 (Пр), ЖЛ20-78 (Пр) одержані просоченням спеченого залізного каркаса міддю і латунню відповідно. Матеріали щільністю *7,6* г/см одержані динамічним гарячим пресуванням.

Для підвищення зносостійкості роблять двошарові кільця: у зовнішній шар вводять 6 % *хрому* і збільшують зміст графіту до 3,5 %. Застосування таких кілець збільшує пробіг автомобільного двигуна, зменшує його знос і скорочує витрату масла в 1,2—1,5 рази.

Високолеговані порошкові стали поки застосовують мало, оскільки малий випуск легованих порошків, а при спіканні із елементів дуже велика внутрішньозеренна ліквація. Проте певний виробничий досвід вже є. Зокрема, виробами з порошку ПЖХ20Н15, що містить 20 % хрому і 15% нікелю успішно замінюють ряд деталей, що раніше виготовляються з корозійностійких сталей типу 20Х13, 14Х17Н2, 08Х18Т, 12Х18Н9Т. Дуже перспективне виготовлення порошкових деталей з мартенситно-старіючих сталей. Ці сталі зміцнюються при старінні безвуглецевого мартенситу з виділенням інтерметаліду типу Ni_3Me . Для реалізації такого ефекту зміцнення сталь легують значною кількістю нікелю, кобальту і молібдену, а також вводять алюміній, титан і ніобій. При цьому жорстко обмежується вміст

вуглецю (до 0,03 %) і домішок в сталі. Плавка і лиття таких чистих сталей зв'язані з серйозними ускладненнями, тому вони дорогі і перехід на порошкову технологію забезпечує значний ефект завдяки зменшенню витрати сталі на виріб. При цьому тимчасовий опір спеченого матеріалу складає 1000—2500 МПа, відносне подовження 0,5—6 %, що не набагато менше, ніж у литої сталі того ж складу.

Термічна обробка спечених сталей

Особливості термічної обробки спечених сталей порівняно з кованими і литими обумовлені їх пористістю і ліквацийною неоднорідністю. Володіючи значною активною поверхнею, порошкові сталі схильні до окислення і зневуглецювання і при будь-якому виді термічної обробки вимагають застосування захисних газових середовищ або засипок. Через пористість, теплопровідність спеченої сталі менше, ніж литої, і внутрішні напруги також менші. Внаслідок цього, прокалювання порошкових сталей менше, ніж кованих того ж складу, причому збільшення пористості призводить до зниження прокалювання. Температурний інтервал і час аустенітизації при нагріві порошкових сталей під закалювання більше, а стійкість переохолодженого аустеніту менша, ніж у кованих сталей. Температура мінімальної стійкості аустеніту в порошкових сталях вище, а розпад аустеніту йде швидше.

Крапки почала мартенситного перетворення для всіх порошкових сталей із збільшенням пористості зміщуються в область підвищених температур. Підвищення температури мартенситного перетворення супроводжується його само відпуском і зниженням тетрагона. Не дивлячись на це в загартованих порошкових сталях спостерігаються значні нерівномірно розподілені внутрішні напруги, які різко знижують міцність сталей, загартованих на високу твердість.

Встановлено, що якщо після гарту міцність порошкових вуглецевих сталей дещо підвищується, то в легованих сталях вона після гарту може навіть опинитися нижче. При цьому сталь руйнується крихко. Позитивний ефект гарту виявляється тільки після середньої відпустки в інтервалі температур 250—450 °С (температура відпустки залежить від складу стали), при якому знімається значна частина внутрішніх напруг.

Низька схильність порошкових сталей до зростання зерна дозволяє проводити їх гарт не з певних температур, а з досить широкого температурного інтервалу. Як гартівні середовища застосовують воду або масло.

Введення в сталь легуючих компонентів сприяє підвищенню прокалюванню і отриманню після гарту і відповідної відпустки виробів з підвищеними міцністю і пластичністю.

Хіміко-термічна обробка пористих матеріалів приводить до зміни властивостей в об'ємі виробу, а не тільки в поверхневому шарі, оскільки

реагенти по порах проникають в глиб виробу. Практичне застосування одержали хромування і азотування спечених виробів.

Для отримання гальванічних покриттів спечені деталі з пористістю більше 10% заздалегідь обробляють кремнійорганічною гідрофобною рідиною. Плівка цієї рідини закриває пори, перешкоджає проникненню в них електроліту і таким чином запобігає внутрішній корозії.

Спечені кольорові метали і області їх застосування

Спечений титан і його сплави використовують переважно у вигляді напівфабрикатів (лист, труби, пруток). Розроблена технологія просочення пористого титанового каркаса магнієм. Одержувані при цьому матеріали містять від 10 до 80 %. магнію і добре обробляються тиском.

Досить широко використовують матеріали на основі міді, зокрема, бронзо-графітні шестерні. Властивості спеченої латуні можуть бути вище, ніж литих, із-за більшої однорідності хімічного складу і відсутності сторонніх включень.

Перехід на порошкову технологію у виробництві алюмінієвих сплавів дозволив підвищити їх жароміцність і корозійну стійкість. Спечені сплави СПАК-4, СПАК-4В використовують замість сплаву АК4-1 для виготовлення поршнів важко навантажених двигунів внутрішнього згорання і інших виробів, що тривалий час працюють при підвищених температурах. Для роботи в діапазоні 200—400 °С розроблений порошковий матеріал 01419 що містить алюміній з 1,4 % хрому і 1 % цирконію. Порошковий сплав 01549, що містить 6—9% магнію і 1 % хрому володіє підвищеними межею текучості і корозійною стійкістю. Тимчасовий опір цього сплаву 320 — 360 МПа, відносне подовження 18 %. Цим сплавом замінюють прокат і поковки із сплавів АМг6 і АК8.

2.4. Високотемпературні порокові матеріали

Тугоплавкі метали

До тугоплавких металів, що одержуються методами порошкової металургії, відносяться вольфрам, молібден, тантал і ніобій. Температури плавлення їх рівні 3400, 2615, 2980 і 2467° С відповідно.

Спечений ковкий компактний вольфрам проводять з 1910 р. і в даний час більше 80 % вольфрамових виробів виготовляють із спеченого вольфраму. З вольфрамового порошку зі змащуючими і склеюючими речовинами спочатку пресують заготовки. Малогабаритні вироби і дрібні штабики (квадратні заготовки завдовжки 400—500 мм) пресують в сталевих прес-формах. Складні і крупні (до 100—300 кг і більш) заготовки одержують газо- або гідростатичним пресуванням. Спікання пресувань проводять в два етапи. Спочатку здійснюють попереднє спікання у водневій печі при температурі 1150 — 1300°С, а потім зміцнений попереднім спіканням штабик нагрівають у водні до 2900—3000°С прямим пропусканням електричного

струму. Пористість спечених штабиков складає 5—10 %. Для підвищення щільності і пластичності їх проковують при 1300—1500°С в смугу або пруток.

Молібденові, танталові і ніобієві вироби одержують за аналогічною технологією, але тантал і ніобій після проковування повторно спікають прямим пропусканням струму і знову проковують.

Дисперсно-зміцнені матеріали

Дисперсно-зміцнені матеріали — це спечені матеріали, що є металевою матрицею, зміцненою включеннями тугоплавких з'єднань. Як зміцнювачі використовуються карбіди, нітриди, оксиди і інші з'єднання, які не взаємодіють з металом матриці аж до температури плавлення металу. Дисперсійне зміцнення дозволяє підвищити жароміцність матеріалу і у тому випадку, коли легування і термічна обробка стають вже неефективними.. Дисперсно-зміцнені матеріали на основі алюмінію, нікелю, вольфраму, міді застосовують в авіації, ракетобудуванні і інших областях техніки.

По механізму зміцнення дисперсно-зміцнені матеріали принципово не відрізняються від литих дисперсійно твердіючих сплавів, в яких фаза-зміцнювач виділяється в процесі старіння. Але можливості регулювання складу, кількості і розмірів включень фази-зміцнювача методами порошкової металургії невимірний ширше. Встановлено, що найбільш ефективне зміцнення забезпечується при змісті фази-зміцнювача 3—15 % за об'ємом, розмірі частинок її до 1 мкм (краще 0,01—0,05 мкм) і середній відстані між ними 0,1—0,5 мкм. При цьому дисперсно-зміцнені матеріали зберігають мікрогетерогенну структуру, а, отже, і працездатність до (0,9—0,95) $T_{їё}$ матриці.

Найбільш поширеним дисперсно-зміцненим матеріалом є САП — спечена алюмінієва пудра, що містить рівномірно розподілені включення оксиду алюмінію. В Україні виготовляють САП чотирьох марок з середнім змістом оксидної фази 7 % (САП-1), 10—11 % (САП-2), 13—14 % (САП-3) і 20—23 % (САП-4). Включення оксиду алюмінію не розчиняються в алюмінієвій матриці і не коагулюють в ній до перед плавильних температур, забезпечуючи САП високу жароміцність, що перевершує жароміцність всіх інших алюмінієвих сплавів. Випробування показали, що САП не втрачає міцності при нагріві до 550 °С. При нагріві майже до точки плавлення алюмінію, значення міцності САП падає до міцності алюмінію при кімнатній температурі. Частинки порошку САП зберігають свою форму навіть при 1000 °С, якщо не піддаються механічній дії. Електропровідність теплопровідність САП лінійно знижуються у міру збільшення кількості оксиду алюмінію, але у всіх випадках залишаються вищими, ніж у стандартних старіючих алюмінієвих сплавів, оскільки матриця САП — чистий алюміній, а не твердий розчин на його основі, як в сплавах. По пластичності САП поступається алюмінієвим сплавам.

Технологічна схема отримання САП включає брикетування алюмінієвого порошку з окисленою поверхнею, спікання брикетів і гаряче пресування (екструзію), яке сприяє рівномірному розподілу включень глинозему. Далі проводять холодну деформацію (плющення, волочіння, ротаційне кування) і відпал для зняття напруг. З САП можна одержувати поковки, лист, труби і ін. Матеріал піддається механічній обробці.

Область застосування САП обумовлена специфічними властивостями цього матеріалу: жароміцністю, високою тепло- і електропровідністю, зносостійкістю. Його широко використовують в авіації. САП виявився ідеальним матеріалом для виготовлення поршнів високонавантажених двигунів внутрішнього згорання, особливо дизелів.

Інший поширений дисперсно-зміцнений матеріал — ТД-нікель. Він складається з нікелевої матриці з включеннями діоксиду торію. Серійно випускають матеріал, що містить 2 % за об'ємом діоксиду торію (ВДУ-1). Виготовляють аналогічний матеріал з ніхромової матриці — ТД - н і х р о м. В Україні розроблені також дисперсно-зміцнені нікелеві матеріали з нетоксичними, на відміну від діоксиду торію, фазами-зміцнювачами. Для цього використовують включення діоксиду гафнію (ВДУ-2), оксиди цирконію, ітрію і ін. Вироби з ТД - нікелю мають високу жароміцність — межа тривалої міцності $\sigma_{100}^{1000^0}$ = 90—110 МПа. Дисперсно-зміцнені ніхроми тривало працездатні при температурах до 1200 °С, короткочасно — до 1300—1350 °С. Їх широко використовують в авіації, реактивній техніці, хімічній промисловості і інших областях.

Залізо теж ефективне зміцнюється дисперсними включеннями оксидів, зокрема, глинозему. Максимум міцності відповідає 6,2 % глинозему в залозі. При цьому властивості змінюються таким чином:

Al_2O_3 %	0,4	2,8	6,2
$\sigma_{â}$ МПа	660	670	710
$\sigma_{0,2}$ МПа	440	490	620

Дисперсно-зміцнене залізо не застосовують як жароміцний матеріал із-за його низької жаростійкості (окислюється). Але розроблений ряд дисперсно-зміцнених матеріалів на основі жаростійких сталей. Як фаза-зміцнювач вони містять оксиди алюмінію, титану, торію, цирконію.

Промислове застосування одержала д и с п е р с н о – з м і ц н е н а м і д ь. Дисперсійне зміцнення дозволяє різко підвищити міцність і твердість міді при кімнатній і підвищеній температурах, трохи зменшуючи її тепло- і електропровідність. Як фаза-зміцнювач використовують оксиди алюмінію, берилію, діоксид торію. З дисперсно-зміцненої міді виготовляють електроди, ролики і губки для контактної зварки, інструмент для електроіскрової обробки, деталі приладів.

Останніми роками одержали матеріал з дуже високою жароміцністю шляхом дисперсійного зміцнення хрому оксидами. Матеріал хром-30, що

містить 6 % оксиду магнію і 0,5 % титану має такі властивості:

t °*C*.....	20	300	650	980	1370
$\sigma_{â}$ МПа	340	265	245	125	33

Волокнисті композити

Зміцнення матриці волокнами, а не дисперсними частинками, дозволяє одержувати матеріали, що перевершують дисперсно-зміцнені за своїми характеристиками. Такі матеріали, звані волокнистими композиційними (композитами), містять до 35—60 % високоміцних волокон. Принцип зміцнення їх інший, чим дисперсно-зміцнених матеріалів. При вантаженні композиту, якщо сили зчеплення волокна з матрицею достатньо великі, то значення деформації матриці і волокна однакові. Отже, волокна ефективно зміцнюють матрицю, і міцність композиту визначається головним чином міцністю волокон. Матриця забезпечує лише передачу навантажень і жорсткість виробу. Крім того, поверхня розділу волокна і матриці служить перешкодою розповсюдженню тріщин, тобто армування дозволяє підвищити не тільки міцність, але і в'язкість матриці.

Як армуючі волокна використовують власне волокна (природні і штучні), тонкий дріт і вуса, виготовлені з вольфраму, сталі, дисперсійно-зміцнених сплавів, графіту, бору, оксидів алюмінію, берилію і кремнію, а також тугоплавких карбідів, нітридів, боридів і інших з'єднань. Часто використовують волокна з покриттями, щоб забезпечити оптимальне зчеплення армуючого волокна з матрицею. Зменшення діаметру волокон приводить до зростання міцності матеріалу в цілому. Тому кращим армуючим матеріалом є вуса (віскерси) — тонкі ниткоподібні монокристали. Міцність вусів наближається до теоретичної і досягає для заліза 127, карбіду кремнію 31, мідь 4,4 і оксиду алюмінію 29 ГПа. Пружна деформація вусів досягає декількох відсотків.

Волокнисті композити одержують різними методами порошкової металургії. Основні з них — спікання спресованої суміші волокон з порошком матриці і просочення спресованих волокон розплавленим металом.

Одним з перших волокнистих композитів була мідь, армована вольфрамовим або молібденовим волокном. Виготовляли її методом просочення. Армування дозволило підвищити статичну і втомну міцність. Одержали промислове застосування алюмінієві сплави, які армували спочатку сталевим дротом, пізніше — вольфрамовим дротом (модуль пружності вольфраму більший, ніж сталы). Зараз для зміцнення алюмінієвих сплавів використовують волокна ковалентних з'єднань, що мають великий модуль пружності. Це оксиди кремнію, цирконію, алюмінію, бору, карбід кремнію, вуглецеве волокно. Сплави на нікелевій основі армують дротом з тугоплавких вольфраму і молібдену, волокнами вуглецю і карбіду кремнію, а також вусами з оксиду алюмінію. Армування заліза оксидом алюмінію,

титану — молібденовим дротом, магнію — волокнами бору дозволяє підвищити їх міцність в 3—5 разів в порівнянні з неармованими матеріалами.

Волокнисті композити — дуже перспективна група матеріалів, яка знайде застосування в різних областях науки і техніки. Об'єм виробництва цих матеріалів поки невеликий і застосовують їх переважно в авіації. Стримує розповсюдження цих матеріалів відсутність досить могутнього виробництва вусів і тонких високоміцних ниток.

2.5. Методи отримання і властивості металевих порошків

Поведінка порошків під час пресування і спікання визначається властивостями вихідного матеріалу, які залежать від різних факторів, і в першу чергу від методів його отримання. У залежності від цього знаходяться не лише характеристики кінцевих виробів, але нерідко й можливості застосування для їх отримання конкретних технологічних прийомів. Розглядаючи характеристики вихідних порошків, які вибираються, головну увагу слід приділяти їхнім фізичним і технологічним властивостям, хімічному складу, разом з тим і вмісту газів.

Властивості металевих порошків

Хімічний склад порошків характеризується вмістом в матеріалі основного металу, легуючих елементів, домішок чи забруднень, оксидів і газів. Для отримання виробів із порошкових матеріалів можуть застосовуватись попередньо леговані порошки, хімічний склад кожної частинки яких відповідає хімічному складу матеріалів готових виробів. Таким чином, у даному випадку йдеться про отримання виробів із сплавів. Дуже часто застосовуються механічні суміші порошків чистих металів, малолегованих сплавів і тугоплавких наповнювачів (карбідів, нітридів, оксидів і т. ін.).

Промислові порошки усіх металів і сплавів вміщують газоподібні домішки. Це - гази, адсорбовані на поверхні частинок, і такі, що потрапили всередину їх у процесі виробництва.

Основними газами, які вміщуються в порошках, є кисень, азот, водень, оксиди вуглецю (CO, CO_2). Газоподібні домішки в порошках можуть з'являтися і як наслідок розкладу забруднень і залишків мастил, що є в шихті, під час термічної обробки.

Наявність газів всередині частинок пов'язана з методами отримання порошків. Наприклад, у порошках, отриманих шляхом відновлювання оксидів, гази-відновлювачі і продукти реакції можуть не встигнути продифундувати з об'єму частинки за той час, протягом якого відбувається процес, і залишаються в газонаповнених порах або в розчиненому стані.

Електролітичні порошки вміщують багато водню, який виділяється під час осадження металів на електроді. У процесі розпилення розплавів металів гази захоплюються рідкими краплинами і зберігаються в об'ємі

закристалізованих частинок. Карбонільні порошки мають підвищений вміст кисню і оксидів вуглецю. Особливе значення не лише з огляду на властивості спеченого матеріалу, але й порошків має, звичайно, вміст кисню. Так, наявність оксидних плівок на поверхні частинок погіршує показники пресування і спікання порошків, але в той же час присутність легковідновлюваних оксидів підвищує активність матеріалу під час спікання завдяки утворенню ненасичених металевих зв'язків. Особливо погіршуються показники пресування, пластичності та інших властивостей у присутності газів у порошках при отриманні виробів із тугоплавких металів і сполук Ti, Zr, Mo, W, Cr, карбідів, боридів.

Існує ряд методів визначення вмісту газів у порошках, головний з них - нагрівання і плавлення у вакуумі.

При отриманні спеціальних теплостійких матеріалів присутність тугоплавких оксидів, наприклад $A1_2O_3$, MgO, TiO_2 та інших, є не тільки бажаною, але й необхідною.

До фізичних властивостей порошків належить гранулометричний склад (розмір частинок і розподіл їх за фракціями), форма частинок, їхня питома поверхня, пікнометрична густина, мікротвердість, мікроструктура, а також викривлення кристалічної решітки.

Якісна оцінка вмісту оксидів у порошку іноді виконується шляхом зважування певної порції до і після прожарювання її в атмосфері водню за температури 1000...1050 °С протягом години. Зменшення ваги після прожарювання відбувається переважно внаслідок відновлення оксидів воднем, а також позбавлення вуглецю і видалення інших домішок. Втрати маси звичайно становлять 0,1...2 %.

Таку саму уяву можна отримати на підставі оцінки пікнометричної густини, котра знижується у присутності оксидів. Щоправда, зниження цієї густини може викликатися наявністю закритих пор у частинках та іншими факторами. Наприклад, для залізних порошків вона становить (7,4...7,8) 103 кг/м^3.

Кількість газів, адсорбованих на поверхні частинок, разом зі зменшенням їхнього розміру збільшується. Адсорбційна здатність частинок залежить також від викривлень кристалічної решітки порошків. Так, наклепані і нерівноважні порошки вміщують більше газів.

Для зменшення вмісту газів після процесу виготовлення порошків їх нерідко піддають вакуумній обробці. Постачання більшості порошків здійснюється у запаяній металевій тарі.

Фізичні властивості

Розмір частинок. У порошків, які використовує металургія, розмір частинок звичайно коливається від 0,5 мм до якихось часток мікрометра (мікрона). Найбільш широким є діапазон розмірів частинок у порошків, які отримують відновленням і електролізом. Зазначеними методами можна отримувати і дуже тонкі порошки з діаметром частинок до 0,1 мкм і навіть

0,01 мкм, і такі, у яких ці величини становлять десятки і сотні мікрометрів. У порошків, виготовлених механічними методами, розміри частинок становлять кілька мікрометрів, верхня межа не перевищує 0,5 мм. За такого широкого діапазону розмірів частинок для досліджень гранулометричного складу порошків застосовуються кілька методів. Головні з них:

- розсів порошку на стандартних ситах;
- мікроскопічне дослідження розмірів частинок із застосуванням оптичних та електронних мікроскопів;
- седиментація.

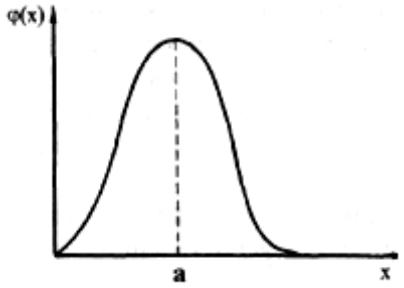


Рис. 2.2. Графік розподілу ймовірності: φ(x) - густина ймовірності; x – розмір частинки: a - середній розмір частинок

Перш ніж розглянути конкретний метод визначення розмірів частинок порошку, необхідно пояснити, що слід розуміти під їхнім середнім розміром. У загальному випадку розмір частинки порошку є величина випадкова, котра підкорюється нормальному закону розподілення чи розподіленню Гаусса, як це видно на рис. 2.2.

Густина ймовірності - це перша похідна від функції розподілення:

$$\varphi(x) = \frac{\delta F(x)}{\delta x}$$

де F(x) - ймовірність появи значення розміру частинок.

Методи дослідження гранулометричного складу порошків

Розсів порошків на стандартних ситах. Це найбільш розповсюджений метод у практиці металокерамічного виробництва. Ситовий аналіз полягає у просіванні порошку крізь ряд сит, з котрих кожне із встановлених нижче має менший розмір вічок, ніж у розташованого вище. Після розсіву мішок на кожному ситі і на піддоні зважується. Термін розсіву становить 10... 15 хвилин. Операція проводиться на наборі стандартних сит, котрі вміщуються до спеціального вібраційного розсійника (рис. 2.3).

В Україні застосовується стандартна шкала сіток з квадратними вічками (ГОСТ 3584 - 53). Сітки йдуть за номерами від 08 до 004. Перший номер означає, що номінальний розмір її вічка дорівнює 0,8 мм, останній - 0,04 мм.

Окрім того, сита характеризуються кількістю отворів на 1 лінійний дюйм (25,4 мм) сита. Результати ситового аналізу виражаються у процентному вмісті кожної фракції у відношенні до загальної наважки. Наприклад, фракція порошку, яка лишилася на ситі 0056, але пройшла крізь сито 0063, позначається 0063 ± 0056 чи 0,063 ± 0,056 мм. Дані аналізу заносяться до таблиці (табл. 2.3).

Ситовий аналіз дуже простий і зручний, головним його недоліком є те, що мінімальний розмір вічок в ситах не нижчим ніж 40 мкм,

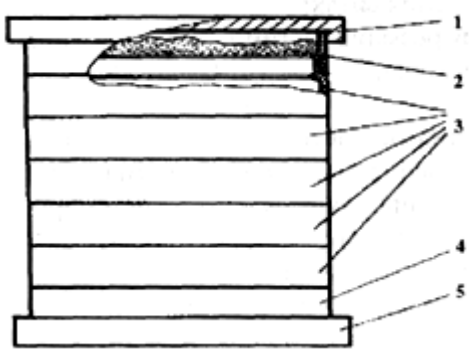


Рис. 2.3. Пристрій для розсіву металевих порошків:1 - кришка; 2 - наважка порошку; 3 - сита; 4 - корпус; 5 – піддон

Таблиця 2.3. Гранулометричний склад порошку

Марка порошку	Вміст фракцій, %							
	+0,45 мм	-0,45 +0,25 мм	-0,25 +0,16 мм	-0,16+ 0,125 мм	-0,125 + 0,100 мм	-0,100 + 0,080 мм	-0,080 +0,056 мм	-0,56 мм
АПЖМ-А			<5		<30	<25.	<15	>25

тобто він не може застосовуватися для дуже тонких порошків. Для визначення зернистості дрібних порошків існують інші методи. Мікроскопічні методи. Полягають у приготуванні препарату з досліджуваного порошку і вивченні його за допомогою мікроскопу. За першим способом невелику кількість порошку із взятої проби висипають на предметне скло і, розтираючи у скипидарі чи гліцерині, розміщують його рівномірним шаром. Приготовлений препарат розглядають у металографічний чи біологічний мікроскоп. Таким чином визначають розмір частинок від 0,3 до 100 мкм.

Іншим способом - на електронних мікроскопах - досліджують дуже дрібні частинки, аж до 1 нм. При цьому порошок наноситься на спеціальну плівку із колодію, кварцу, закису кремнію, вугілля. Результати мікроскопічного аналізу виражають у процентному співвідношенні кількістю частинок або ж об'ємним (ваговим) співвідношенням. Дані відображають на графіках чи в таблицях. Приклад наведено в табл. 2.4. Головним недоліком мікроскопічних методів є велика тривалість аналізу.

Таблиця 2.4. Результати мікроскопічного аналізу

Розмір Частинок, мм	0…3	3…7	7…10	25…30	30…35	35…40	Разом
Вміст фракції, %	4,5	16,2	2	4,5	3,0	3,0	100

Седиментаційні методи. Основа цих методів полягає у визначенні швидкості осідання частинок у будь-якому дисперсному середовищі. Швидкість осідання у в'язких середовищах пов'язана з радіусом частинок за відомим законом Стокса:

$$v = \frac{2}{9} r \left(\frac{\rho_n - \rho_p}{\eta} \right) g ,$$

де v - швидкість осідання, см/с; r - радіус частинки, см; $\rho_п$ - густина частинки порошку, г/см^3; $\rho_р$ - густина рідинної фази, г/см^3; μ - в'язкість, г/см; g - прискорення сили тяжіння, см/с^2.

Якщо об'єднати всі постійні в одну константу К, то формула Стокса набере вигляду:

$$r = K\sqrt{\frac{H}{t}} ,$$

де Н - відстань, пройдена частинками, см; t - час, с.

З цієї формули видно, що за швидкістю осідання частинок можна визначити їхній середній розмір.

За результатами вимірювання будуються графіки, на осі абсцис яких позначають час, а на осі ординат - значення ваги (маси) кожної фракції (рис. 2.4). Криві уявляють собою плавні параболи, що пояснюється безперервною зміною розміру частинок порошку.

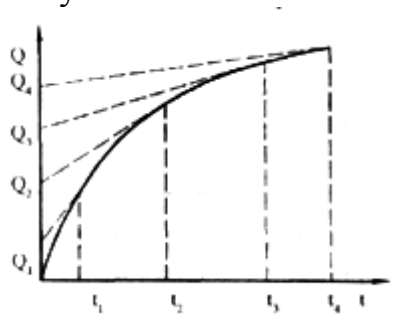


Рис. 2.4. Розподіл частинок за розмірами.

Відносна кількість частинок різних розмірів визначається шляхом порівняння відтинків, що відсікаються на осі ординат дотичними до кривої осідання в різних точках:

Q_n - відповідає загальній кількості порошку; Q_1, Q_2 і т.д. – вміст частинок з радіусами r_1, r_2 і т. д.

Величина наважки звичайно становить 1...2 г, а концентрація суспензії - 1...5 %.

Седиментаційні методи використовуються в різних варіантах.

Форма частинок

Форма частинок практично визначається умовами отримання порошків. Від неї залежать такі технологічні властивості, як насипна вага, текучість, пресуємість, густина і проникливість пресованих брикетів, ізотропність властивостей і т. ін.

Із цього різноманіття форм можна виділити кілька основних (табл. 2.5).

Таблиця 2.5. Основні форми частинок

Тип частинки	Спосіб отримання
Сферичні частинки	Розпилення розплавів, переважно газом чи ультразвуком; конденсація парів; хімічний спосіб.
Округлі частинки неправильної форми: краплеподібні, витягнуті і рвані.	Розпилення розплавів, переважно водою чи повітряне відцентрове розпилення; конденсація парів.
Гранні форми: прості пластинчасті многогранники, дендритні, голчасті, ниткоподібні.	Газове осадження; електролітичне осадження; хімічний спосіб.
Осколочні	Механічне диспергування - дроблення; розмел; точіння.
Лускаті	Механічне диспергування; розпилення розплавів з розплющуванням крапель об тверді поверхні.
Частинки іррегулярної форми	Механічне диспергування.

Форма порошків, як і форма тіл, є величиною якісною, хоча вона більшою мірою визначає поведінку порошкової маси в усіх технологічних операціях.

Існує система чисельних критеріїв, котрі вміщують основні геометричні параметри, властиві даному набору частинок, такі як їхній об'єм, поверхня, висота і т. ін. Застосовуються також характеристики, побудовані на порівнянні частинок складної форми зі сферою ідентичного об'єму. Існують шаблони форми частинок.

Мікротвердість

Твердість - це властивість поверхневого шару матеріалу, яка полягає в його здатності чинити опір пружній і пластичній деформації чи руйнуванню

через місцеві контактні дії з боку більш твердого тіла (індентора) певної форми і розміру.

Мікротвердість - це твердість малих (мікроскопічних) об'ємів матеріалу. її визначають вимірюванням діагоналі відбитка на приладі мікротвердості ПМТ-3. Для цього порошок змішують з бакелітовим лаком чи оргцементом, потім пресують у невеликі брикети, які полімеризутоть за температури 140 °С. Готують шліф і за навантаження 20...30 г визначають мікротвердість, котра є характеристикою пластичності порошків. Наприклад, для армко заліза мікротвердість становить 1 300...1 400 МПа.

$$H = \frac{P}{S} \approx 1{,}854\frac{P}{d^2}$$

де P – навантаження; d - розмір частинки; S - площа відбитку.

Тут враховано просторовий кут у вершині піраміди індентора (а = 136°).

Питома поверхня

Питомою зветься поверхня одиниці маси чи об'єму порошку. Її величина для більшості металевих порошків коливається від 0,01 до кількох десятих квадратного метра на 1 грам. Вона залежить не лише від розміру частинок, але й від ступеня розвинутості поверхні, яка визначається умовами отримання порошків.

Від величини питомої поверхні залежать вміст адсорбованих газів, корозійна стійкість, спікання порошку та ряд інших характеристик. Разом зі зменшенням розміру частинок їхня питома поверхня збільшується. Ця залежність має такий вигляд:

$S = a \cdot e^{-bd}$,

де a і b - константи; d - діаметр частинки.

На рис. 2.5 пунктирною лінією зображено графік залежності для сферичних частинок.

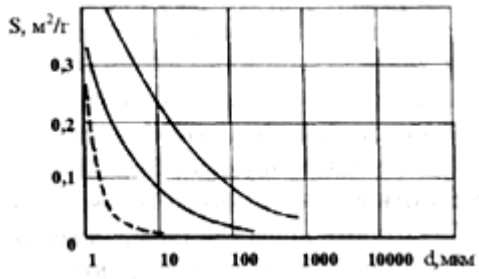


Рис. 2.5. Залежність питомої поверхні від розміру часток

Коефіцієнт шорсткості - це відношення питомої поверхні реальних частинок до питомої поверхні сферичних частинок того самого розміру. Він коливається в межах 10...14 для вихрових порошків (рис. 31).

Величина питомої поверхні значно знижується після відпалювання, бо як частинка, так і кожна система прямує до мінімуму поверхневої енергії:

$$E = \sigma S$$

де σ - поверхневе натяжіння чи поверхнева енергія.

Мінімум енергії не відповідає сферичній частинці, бо існує анізотропія поверхневого натягу у кристалічних тіл.

Питома поверхня опосередковано визначається вимірюванням газопроникності чи величини адсорбції. Газопроникність визначається в режимі молекулярної Кнудсевої течії газу.

Адсорбційні методи базуються на величині сорбції азоту чи іншого газу наважкою порошку (~ 30 г), позбавленого газу за температури 200...300 °С і залишкового тиску у вакуумній камері 10^{-4}…10^{-5} мм рт. ст. (тор.).

Як характеристика, що визначає внутрішню пористість частинок, застосовується пікнометрична густина, котра вимірюється на спеціальних приладах - пікнометрах.

Стан кристалічної структури металевих порошків

Металеві й інші порошки, як правило, отримують в нерівноважних умовах. Це стосується всіх видів порошків, отриманих різними методами. Викривлення повністю не усуваються й при відпалюванні, аж до температури плавлення. Викривленнями є вакансії, атоми в міжвузловинах решітки, дислокації, домішки, оксиди.

Для дослідження недосконалості кристалічної будови застосовуються методи калориметрії та рентгенографії.

Металеві порошки з викривленнями кристалічної решітки добре спікаються, але погано пресуються і можуть активно вбирати гази і окиснюватися.

2.6. Технологічні властивості порошків

Насипна вага

Насипна вага - це вага одиниці об'єму вільно насипаного порошку. Вона залежить від щільності укладки частинок і визначається їх розміром, розподілом за фракціями і формами. Значення величини насипної ваги є дуже суттєвим для конструювання прес-форм, а також для пресування і дозування порцій порошку. Від цього залежать сталість розмірів і густина спресованих брикетів. Величина насипної ваги обумовлюється ТУ чи ГОСТами.

Насипна вага визначається за допомогою простого приладу - волюмометра (рис. 2.6).

Через лійку 1 порошок засипається і потрапляє до мірної посудини, що має об'єм приблизно 25 $см^3$. Надлишок порошку в мірці зрізується скляною пластинкою, і проба зважується. Операція повторюється кілька разів, розраховується середнє значення. Наявність нерівностей на поверхні частинок утруднює їхнє переміщення одна відносно іншої, і для збільшення насипної ваги виконують обкатку в кульових млинах чи відпалювання порошків.

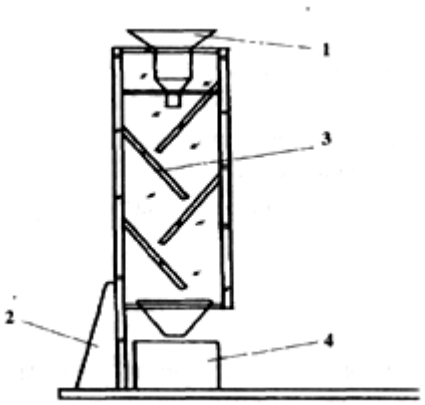


Рис. 2.6. Волюмометр: 1 - лійка; 2 - стояк; 3 - похилі скляні перегородки (кут 30°); 4 мірна посудина

Звичайно, краще регулювати цей показник у процесі виготовлення порошку. Найнижчу насипну вагу мають порошки, отримані газовим відновленням, що пов'язано з розвинутою формою частинок, наявністю внутрішніх пор в них і більшою кількістю дрібних фракцій. У залежності від того, для яких виробів використовуються порошки, вибирають необхідну вагу. Наприклад, для виготовлення конструкційних силових деталей вибирають порошки з високою насипною вагою, для пористих – з низькою.

Застосовується ще й така характеристика, як насипна вага утрушування. Вона на 20...25 % вища внаслідок кращої укладки частинок під час струшування.

Текучість порошків

Текучість порошку - це його здатність швидше чи повільніше витікати з отворів під дією сили тяжіння. Визначається вона так само як і в'язкість рідини, але виражається відношенням наважки в грамах до часу витікання в секундах. Крім того, застосовують коефіцієнт текучості:

$$K = tr^n/F,$$

де t - час витікання порошку, с; r - радіус отвору, мм; F - наважка порошку, г; n = 2,58.

Чим більшим є К, тим гірше порошок тече і навпаки. Зазвичай значення коефіцієнту коливаються в межах від 1,2 до 6,5. Підвищувати текучість можна тими ж методами, що і насипну вагу.

Пресуємість

Пресуємість об'єднує два поняття: ущільнюваність і формованість порошку.

Ущільнюваність визначається шляхом побудови діаграм пресування - залежності густини спресованих брикетів від тиску пресування.

Сформованість - це здатність зберігати форму після пресування. Для її оцінки використовують визначення мінімального тиску пресування, за якого спресований зразок не розсипається і крайки його є стійкими.

Гірше ущільнюються порошки наклепані і невідпалені, окисненні газонасичені, а також дрібні. Однак і такі порошки, і з розвинутою формою частинок характеризуються доброю сформованістю. Але порошки з доброю сформованістю мають невелику ущільнюваність і навпаки. Чим вища насипна вага порошку, тим нижча його сформованість. Так, для отримання стійких форм із відновлених порошків потрібен тиск 2...5 т/см^2. Перед запуском у виробництво порошки перевіряються за цими показниками.

2.7. Виробництво порошків

Існують такі головні способи отримання металевих порошків:

- відновлення оксидів металів і їхніх солей;
- електролітичне осадження;
- механічне дроблення;
- розпилення струменя розплавленого металу;
- термічна дисоціація;
- спеціальні методи.

Метод відновлення

Отримання металевих порошків шляхом відновлення оксидів чи солей є одним з найдавніших і розповсюджених методів. Він є найбільш економічним за умови використання як вихідної дешевих видів сировини і безпосередньо руд, відходів металургійних виробництв і т. ін.

У промисловості цей метод широко застосовується для отримання порошків таких металів, як залізо, мідь, нікель, кобальт, вольфрам, молібден, а для деяких з них, наприклад для вольфраму і молібдену, є єдиним. Відновлені порошки добре пресуються і спікаються. Відновниками можуть бути водень, CO, природний газ; тверді речовини - сажа, кокс, деревне вугілля, лужні метали.

Недоліком методу є те, що отримані за його допомогою порошки вміщують багато домішок, в тому числі оксиди, карбіди.

Фізико-хімічні основи відновлення

Під відновленням розуміють перетворення оксиду чи солі в елемент чи нижчий оксид (нижчу сіль). Згідно з адсорбційно-автокаталітичною теорією, процес відновлення складається з наступних етапів:

- адсорбція газу-відновника на поверхні оксидної плівки;
- руйнування кристалічної решітки оксиду;
- утворення нових оксидних фаз;
- десорбція газоподібних продуктів з поверхні частинок.

У загальному вигляді реакцію відновлення можна записати як

$$MeO_n + mX \leftrightarrow Me + X_mO_n,$$

де MeO - оксид металу; X - відновник; m і n - стехіометричні коефіцієнти.

Для зміщення процесу праворуч, тобто для відновлення, необхідно, щоб хімічна спорідненість елемента X з киснем була більшою, ніж у металу Me. За вимір хімічної спорідненості з киснем звичайно беруть зміну ізобарного термодинамічного потенціалу AG (енергія Гібса):

$$AG = - A_p = R\,T \ln K_p,$$

де AG - максимальна робота реакції за постійного тиску; R - універсальна газова постійна; T - абсолютна температура; K_p – константа рівноваги.

Щоб оцінити напрямок реакції, необхідно визначити величини AG для MeO и XO. У відповідності до виразу для AG запишемо:

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO \qquad \Delta G_1 = 4{,}575 \lg (Po_2)\,XO,$$
$$2X + O_2 = 2XO \qquad \Delta G_1 = 4{,}575 \lg (Po_2)MeO$$

де (Po_2) MeO і (Po_2)XO - пружності дисоціації оксидів MeO і XO.

Чим більша спорідненість з киснем, тим більшим є пониження термодинамічного потенціалу. Тобто умовою реакції відновлення металу буде $AG_2 < AG_1$ або ж за абсолютною величиною $|AG_2| > |AG_1|$.

Метал, у якого спорідненість з киснем більша, може відновляти метали з меншою спорідненістю. Розрізняють відновлення газами, вуглецем і металами.

Відновлення газами і вуглецем

Активними газами-відновлювачами є CO і H_2 та різні гази, що вміщують їх.

Відновлення відбувається за такими реакціями.

$$MeO = H_2 \rightarrow Me + H_2O;$$
$$MeO = CO \rightarrow Me + CO_2.$$

З термодинамічних міркувань CO більш активний до 800 °C, а H_2 - за вищої температури.

Водень використовується для відновлення оксидів таких металів, як Fe, Ni, Cu, Co, W, Mo; окис вуглецю - для Fe, Cu, Ni.

Для відновлення оксидів у якості відновлювача нерідко використовується вуглець. На протилежність металам для вуглецю AG зменшується разом зі зростанням температури. За високих температур вуглець використовується для відновлення Fe, Mo, Cr, Nb та ін.

У реакціях вуглецю з оксидами майже завжди є присутнім CO, що бере участь у відновленні.

Недоліком відновлення вуглецем є можливість наявності вуглецю у кінцевому продукті.

Відновлення оксидів твердим вуглецем відбувається за температур 900... 1 000 °С, бо утворення CO_2 у цьому випадку не відбувається, тобто реакція $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ зміщена ліворуч.

Для отримання тонких порошків слід застосовувати тонко дисперсні оксиди і низькі температури відновлення. Використання високих температур небажане ще й через те, що у близькому до поверхні шарі відновлюваного порошку утворюється щільна кірка, що утруднює дифузію газів. Звичайно поняття низької температури розуміється відносно, вона повинна бути такою, аби відбулася реакція відновлення.

Відновлення зазвичай здійснюється в прохідних муфельних печах із зовнішнім зігріванням і циркуляцією відновлювальної атмосфери в муфелях, до яких вміщена шихта.

Останнім часом для відновлення замість водню застосовують конвертований природний газ, котрий отримується за реакцією

$$CH_4 + H_2O_{(пар)} \rightarrow CO + 3H_2.$$

Конверсія здійснюється за температури 1100 °С, а коли присутні спеціальні каталізатори, - за нижчої.

Отримання порошків електролізом

Отримання порошків електролізом серед фізико-хімічних методів є найбільш розповсюдженим. Електролітичним осадженням можна отримувати порошки всіх металів. Важливою перевагою цього методу є висока чистота продукту, як наслідок очищення від домішок під час електролізу, хоча й слід зазначити високу вартість порошків через низьку продуктивність і великі витрати електроенергії.

Основа методу полягає в розкладанні водяних розчинів металевих сполук, а також розплавлених солей за пропускання постійного струму. Суттю осаду металів є розряд іонів металу на катоді ($Me_{ne} + ne$). Схематично процес зображено на рис. 2.7.

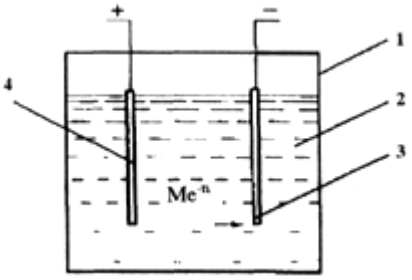


Рис. 2.7. Схема процесу електролізу: 1- ванна; 2 - розчин солей; 3 - анод; 4 - катод; M^{-n} - металевий іон.

Джерелом металевих іонів у загальному випадку є анод, що є металом, який підлягає електролізу, і електроліт, що вміщує солі цього металу. В деяких випадках анод може бути нерозчинним.

Протікання процесу залежить від рухомості іонів, яка обумовлена температурою електролізу, в'язкістю розчину, розміром іонів, швидкістю перемішування. А загалом все характеризується швидкістю дифузії.

У залежності від умов протікання процесу отримують порошки трьох видів:

- тверді крихкі осадки у вигляді щільних шарів, лусочок чи кристалів;
- губкуваті м'які осадки - дрібні кристали, що легко піддаються розтиранню;
- розсипчасті (чорні) осадки, що являються дрібнодисперсними порошками.

Перші два з цих осадків додатково піддаються механічному розмелу, розсипчасті ж подрібнення не потребують. Вид осадку головним чином залежить від густини струму:

$$i = 0{,}2\ k\ C,$$

де і - густина струму, А/см^2; С - концентрація електроліту, моль/л; k - константа, що залежить від виду солей і знаходиться в межах 0,5...0,9.

Метод електролізу широко застосовується для отримання легованих порошків шляхом сумісного осадження компонентів сплаву з розчинів солей. Цим методом можна отримати субмікроскопічні порошки з розміром зернин 0,01...0,1 мкм, які застосовуються для виготовлення магнітних та інших матеріалів.

Методи механічного дробіння

Розкришення матеріалів дробінням (розмелом чи розтиранням) є найстарішим методом переведення твердих речовин у порошкоподібний стан. Він може застосовуватись і самостійно для отримання порошків, і як додаткова операція для інших методів. Найбільш доцільно застосовувати його для розкришення крихких металів (кремнію, берилію, хрому, марганцю) і сплавів (наприклад, деяких алюмінієвмагаєвих).

Якщо необхідно дробити пластичні метали (цинк, мідь, алюміній, залізо і т. ін.), то спочатку їх переводять у крихкий стан, тобто знижують пластичність і ударну в'язкість.

Найбільш розповсюдженими методами надання крихкості є термообробка і наводнювання. Водень інтенсивно проникає у метал і утворює крихкі сполуки. Після дроблення водень можна видалити шляхом вакуумного відпалювання.

Процес дроблення твердих тіл полягає в тому, що внаслідок дії зовнішніх сил у найслабкіших місцях утворюються щонайдрібніші тріщини. В момент руйнування напруження перевершують межу міцності матеріалу, пружна деформація змінюється на деформацію руйнування і відбувається розкришення. Згідно з теорією дроблення, робота, що витрачається на розкришення, є сумою двох енергій:

$$E = \sigma \Delta S + K\ \Delta V,$$

де σΔS - енергія, що витрачається на утворення нової поверхні; σ - питома поверхнева енергія; ΔS - приріст поверхні; KΔV - вираз енергії деформації, що дорівнює роботі К пружної деформації на одиницю об'єму; ΔV - величина об'єму, підданого деформації.

Для крупного роздрібнення величина новоутвореної поверхні не с великою, бо отримані частинки значні за розміром. У зв'язку з цим σΔS < K ΔV і витрати енергії на розкришення приблизно пропорційні об'єму тіла, що руйнується.

Для тонкого розкришення навпаки - σΔS > KΔV, і витрати енергії приблизно пропорційні площі новоутвореної поверхні. Багато енергії витрачається на нагрівання та деформацію, тому коефіцієнт корисної дії розкришення дуже малий.

Загальна схема отримання порошків цим методом.

1. Підготовка шихти:
 - попереднє грубе розкришення;
 - механічна обробка зливків для отримання стружки;
 - насичення воднем.
2. Розмел шихти в кульових, вібраційних чи вихрових млинах.
3. Відпалювання для зняття наклепу та видалення водню.

Кульові млини. Для грубого дробіння застосовують кульові, валкові й конусні дробарки, а також бігунки. Розмір отримуваних таким чином частинок знаходиться в межах 1... 10 мм. Остаточний розмел здійснюється в кульових, вібраційних, відцентрових планетарних, вихрових чи молоткових млинах. Перший серед них є найпростішим засобом для отримання відносно дрібних порошків – від кількох мікрометрів до їх десятків. Він являє собою обертальний барабан, до якого вміщено розмелювальні тіла, а саме – більш твердосплавні керамічні кулі. У потрібному співвідношенні до барабану завантажується подрібнений матеріал. Існує кілька режимів подрібнення, та головним є вибір такої швидкості обертання барабана, котра не перевершувала б критичну, за якої кулі під дією відцентрових сил будуть обертатися разом з млином.

$$N_{кр} = \frac{42{,}4}{\sqrt{D}},$$

де D - внутрішній діаметр барабана, м; розмір розмелювальних куль не повинен перевершувати 1/20 D; $N_{кр}$ - критична швидкість обертання барабана, коливається в межах 30... 120 об/хв.

Для інтенсифікації процес розмелу здійснюють у рідинному середовищі, яке запобігає розпиленню матеріалу, особливо крихкого, всередині барабану млина і зворотному злипанню частинок. Окрім того, рідина створює капілярний тиск у мікротріщинах. Одним із різновидів шарових млинів є так звані атриторні пристрої, що являють собою нерухомі вертикальні барабани, в яких обертаються вертикальні мішалки, що тягнуть

кулі. Ат ритори ефективні для отримання ультратонких порошкових сумішей.

Вібраційні млини. Для тонкого помелу використовуються вібраційні млини. Один з їхніх різновидів являє собою барабан з кулями чи циліндрами, котрі переміщуються в різних напрямках. Коливальні рухи утворюються за допомогою ексцентрикового вала, який обертається зі швидкістю 1500...3000 об/хв. Амплітуда коливань - 2...3 мм. Для невеликих млинів як вібратори використовуються електромагніти. Попередження: вібромлини не можна вмикати, якщо їх не завантажено.

Під час розповсюдження ультразвукових коливань в рідині виникає надлишковий тиск газу відносно атмосферного. При цьому відбувається розширення і стискування рідини, точніше - кульок газу в ній: вони відповідно ростуть або закриваються. Це веде до кавітації за співвідношення

$$R_0 = \frac{0{,}326}{v},$$

де R_0 - радіус газової кульки; v - частота коливань.

Генеровані ударні хвилі викликають тиск у кульках, який досягає 1000 МПа, що й спричинює руйнування частинок. До цього додається ще й ефект Ребіндера, котрий полягає у наступному: при попаданні рідини до мікротріщини в останній за рахунок поверхневого натягу рідини виникають розклинюючі сили. Цей ефект використовують у обробці різанням, хоча про це, як правило, мало хто знає.

Існують вихрові, струминні та інші млини.

Найбільш дешевим способом отримання порошків є розпилення розплавленого металу.

Розпилення розплавів металів і сплавів

Розпилення є одним з найпродуктивніших методів отримання порошку. Він полягає в розпиленні розплавленого металу за допомогою повітря, інертних газів, пари, води чи ударів лопаток диска, що обертається.

Цей метод застосовується для виготовлення порошків легкоплавких металів і сплавів, таких як свинець, цинк, мідь, чавун, залізо, сталь, бронза, латунь. Температура плавлення обмежується і практично є наближеною до 1 400 °С, що обумовлено стійкістю вогнетривів.

Ми розглянемо найбільш розповсюджений метод розпилення, установка для якого зображена на рис. 2.8. Така установка забезпечує добре розпилення з великим виходом тонких фракцій і використовується для отримання порошків різної форми.

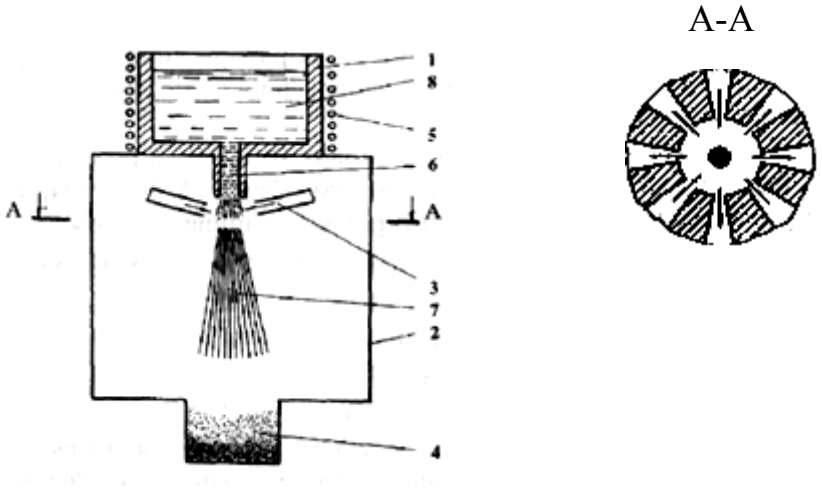


Рис. 2.8. Установка для розпилення рідкого металу: 1 - металоприймач або піч для розплаву металу; 2 - колона розпилення; 3 - блок форсунок; 4 - відстійник або збірник порошку: 5 - нагрівач; 6 - зливниковий отвір; 7 - металогазовий чи металогазопароводяний факел; 8 - розплав металу

Назвемо головні фактори, що впливають на властивості порошків.

Фізико-хімічні: в'язкість, густина, поверхневий натяг, теплоємність, теплопровідність розплавів вихідних металів чи сплавів.

Технологічні: температура розплаву та енергоносіїв, тиск енергоносія, швидкість витікання, питома витрата диспергуючих газів чи рідин.

Конструкційні: форма і розмір форсунок, кути їх розташування, розмір колони і т. ін.

Разом з підвищенням температури розплавів їхня в'язкість знижується, а значить, зростає текучість.

Поведінка в'язкості підлягає закону Ареніуса:

$$Y = Y_0 e^{-E/RT}$$

де Y_0, - кінематична в'язкість розплаву за температури плавлення металу; Е - загальна енергія системи; R - універсальна газова постійна;

Т — абсолютна температура розплаву.

Під дією поверхневого натягу краплина металу намагається набрати форму кулі, бо остання має мінімальне значення поверхневої енергії. Змінюючи в'язкість і поверхневий натяг розплаву, його початкову температуру, коефіцієнт тепловіддачі (наприклад, змінюючи швидкість подачі газу чи рідини), можна активно впливати на форму частинок отримуваного морошку.

Енергоносій може бути хімічно активним чи пасивним до розплаву, який розпилюється. Початковою фазою взаємодії є фізична адсорбція газу на поверхні розплаву, котра різко зростає під час роздрібнення струменя і збільшення разом з тим поверхні взаємодії.

Метод розпилення водою - один з найекономічніших. Тиск струменя води змінюється в межах від 5 до 18 МПа.

Для попередження окиснення колона (камера) заповнюється азотом чи аргоном. Під час розпилення водою швидкість охолодження краплин і частинок порошку сягає 106 К/с (для порівняння за звичайного дуття - 1 К/с).

Надвисокі швидкості охолодження забезпечують особливу нерівновагову мікроструктуру матеріалу, що характеризується відсутністю ліквацій, сегрегацій, а також надлишковим вмістом легуючих елементів у твердому розчині.

Наявність нерівновагової структури в частинках порошку та його активності приводить до значного підвищення властивостей спеченого компактного матеріалу. Така мікроструктура утворюється за швидкостей охолодження, вищих, ніж 105 К/с. Розмір частинок можна визначити за формулою Лишевського

$$d=\frac{8\sigma}{\rho W^2},$$

де W - швидкість водяного струменя; σ - поверхневий натяг розплаву; ρ - густина розплаву; d - діаметр частинки.

Диспергування практично здійснюється не водою, а перегрітою парою, що утворюється біля поверхні краплин розплаву.

Змінюючи під час розпилення температуру, тиск, атмосферу в колоні (камері), можна регулювати форму, розмір частинок, швидкість їхнього охолодження.

Форма частинок, як відомо, визначальним чином впливає на формованість порошкових матеріалів, спікання і т. ін. Основні закономірності процесу розпилення водою справедливі і для газового розпилення.

Існує ряд інших спеціальних методів розпилення розплавів, серед них і ті, за яких утворюється аморфна структура порошкових частинок.

Пресування порошків

У залежності від призначення пресованих виробів, властивостей порошків, технологічних можливостей, наявності обладнання й економічної доцільності застосовують наступні методи пресування (формування):

- динамічний;
- прокатки;
- вібраційний;
- динамічного гарячого пресування;
- ізостатичного пресування (гарячого і холодного);
- пресування вибухом;
- екструзії і газостатичного пресування.

Короткий опис методів формування

Динамічний метод холодного пресування. Найбільш розповсюджений. Сталеві матриця і пуансон виконуються наближеними до форми виробу. Тиск пресування коливається від кількох мегапаскалів до їх сотень - у залежності від призначення виробу - і створюється за допомогою стандартних пресувань. Недоліком методу є складність отримання заготовок великих розмірів.

Метод прокатки застосовується для формування пористих стрічок і листів із осколочних порошків, які після спікання застосовуються головним чином для фільтрів. Холодна чи тепла прокатки виконуються за кілька проходів після гарячої екструзії з метою створення оптимальної дислокаційної структури.

Вібраційний метод застосовується для формування порошків з домішками спеціальних зв'язок (стеарин, крохмаль і т. ін.).

Гаряче динамічне пресування застосовується для виготовлення особливо відповідальних виробів. При цьому досягаються рівні показники густини і міцності матеріалу в усьому об'ємі, а також необхідні розміри деталей. Метод дозволяє отримувати практично безвідходні вироби. Більш детально гаряче динамічне пресування буде розглянуто у вивчені технології виготовлення вольфрамово-мідного облицювання критичного перерізу сопла ракетного двигуна твердого палива (надалі РДТП).

Ізостатичне гаряче пресування (формування) застосовується для виготовлення виробів відповідального призначення, складної форми і з порівняно дефіцитної сировини. Це - жароміцні матеріали, високолеговані інструментальні сталі, рідкісноземельні та чисті метали. За таким методом отримуються заготівки з високими густиною і міцністю, такі що не потребують значного зняття металу під час механічної обробки.

Гідростатичне (ізостатичне) холодне пресування порошків здійснюється в еластичних оболонках із гуми чи тонкого сталевого або алюмінієвого листа в спеціальних посудинах високого тиску. Внаслідок відсутності втрат на тертя густина пресовок на 20 % вища, ніж при виготовленні у прес-формі за таких самих тисків. Продуктивність цього методу гірша, ніж за прямого пресування, але він застосовується досить часто, бо дозволяє отримувати практично безпористі заготівки великих (до 1,2 м) і малих розмірів. Детальніше цей метод розглянуто при вивченні псевдосплаву ВНДС.

Пресування вибухом застосовується для холодного формування крупногабаритних виробів із порошків, що добре формуються (осколочних). Звичайно здійснюється під водою в спеціальних басейнах. У ракетній техніці цей метод застосовується, наприклад, для штампування днищ паливних баків.

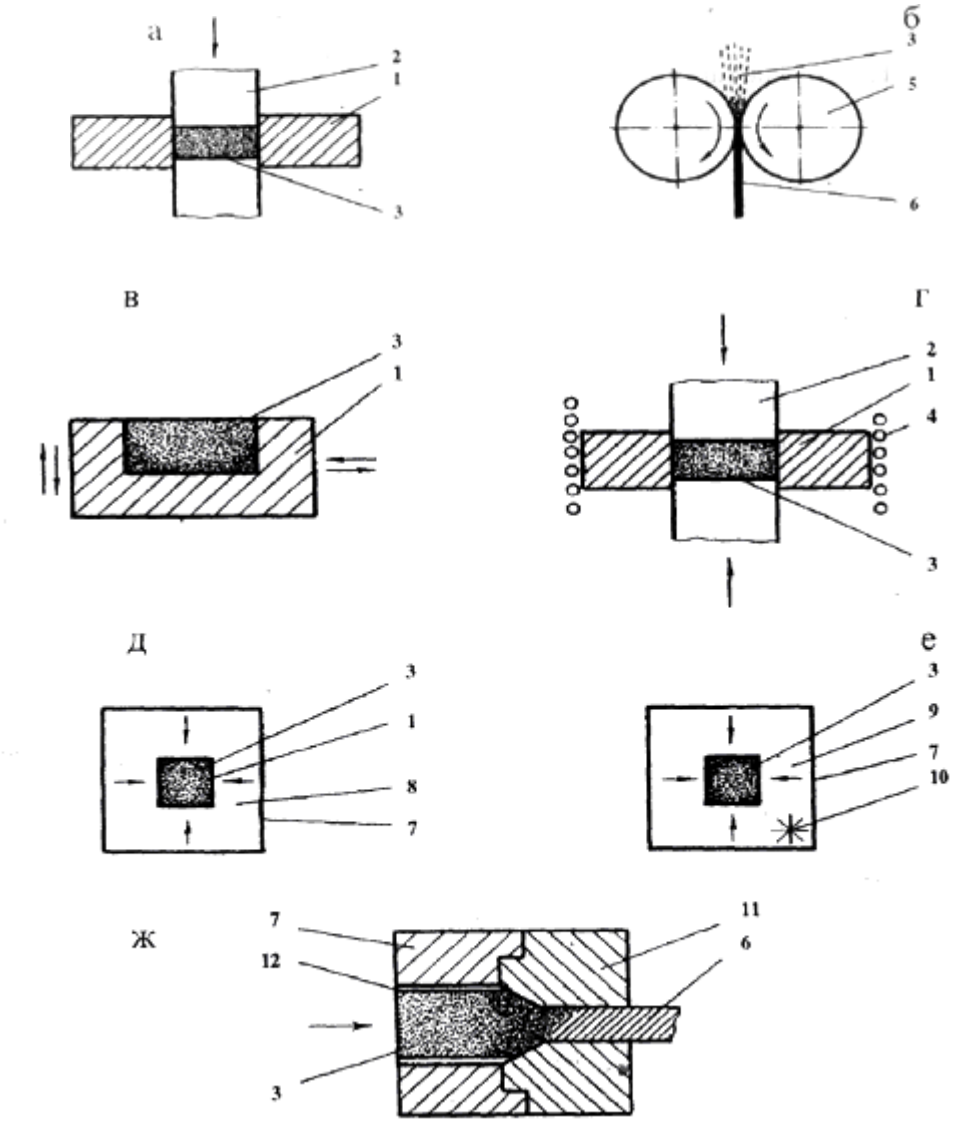


Рис. 2.9. Схематичне зображення методів формування виробів із порошків: а - ж, відповідно, - динамічний холодного пресування, прокатки, вібраційний, гарячого динамічного пресування, ізостатичного гарячого (холодного) пресування, пресування вибухом, гарячої екструзії; 1 - прес-форма; 2 - пуансон; 3 - порошок, що пресується; 4 - нагрівач; 5 - валки: 6 - готова пресовка: 7 - сталевий корпус; 8 - гарячий газ; 9 - рідина: 10 - вибуховий пристрій; 11 – фільєра, 12 – циліндр

Гаряча екструзія здійснюється з метою підвищення густини матеріалу і формування дислокаційної структури, яка забезпечує термічну стабільність і міцність, високий ступінь обтиску. Температура процесу, не перевищує температури спікання, граничний тиск знаходиться у межах 1 000... 1 400 МПа. Іноді, для тугоплавких порошків, екструзія здійснюється в м'яких оболонках з алюмінію чи нержавіючої сталі. Після екструзії застосовують і інші види деформації (волочіння, прокатка, кування і т. ін.).

Звичайно на практиці різні методи формування застосовують навіть для виготовлення тих самих виробів.

2.8. Спікання порошків

У порошковій металургії спікання - одна з основних операцій, в процесі якої відбувається перетворення брикету, спресованого з порошку, в міцне монолітне тіло. Незважаючи на інтенсивний розвиток порошкової металургії, широке використання спікання, явища і процеси, що відбуваються в пористій заготівці під час нагрівання, ще й досі залишаються предметами дискусій в колах теоретиків і експериментаторів.

Основними параметрами процесу спікання є температура, швидкість нагрівання, середовище, в якому він відбувається.

Розрізняють твердо фазове і рідиннофазове спікання.

Твердофазове спікання. Найпростіша теорія спікання звичайно розглядає дві сфери, поміж якими відбувається збільшення контактної поверхні і зближення частинок, тобто збігання, усадка (рис. 2.10).

Поверхнева дифузія відбувається під дією різниці термодинамічних потенціалів на контактній поверхні і на вільних поверхнях. Найменш рухомими є атоми на контактних ділянках, а найбільш – на виступах і в вершинах зовнішніх кутів. За рахунок дифузії збільшується контактна поверхня, але зменшується загальна поверхня і внутрішня енергія. Оскільки зближення між частинками немає, то мають утворюватися пори, або, інакше, - відбувається їхня коагуляція. При цьому запас енергії у атомів на поверхні крупних і дрібних частинок неоднаковий.

Б. Я. Пінес запропонував такий механізм об'ємної деформації частинок: поблизу пори з радіусом г є підвищена концентрація вакансій на величину ΔС, яка визначається із співвідношення

$$\Delta C = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_0}{T} \cdot C_0,$$

де σ - поверхневий натяг; V_0 - об'єм елементарного вічка; C_0 - рівновагова концентрація вакансій.

Оскільки наявна нерівновагова концентрація вакансій, має місце градієнт, який веде до дифузійного переходу вакансій від поверхні пори до об'ємів, де концентрація їх менша. Зворотний процес – дифузія атомів, зменшення пори і усадка частинки і матеріалу загалом.

Я. О. Гегузін запропонував інший механізм зменшення пор і усадки, якщо спікання відбувається під зовнішнім тиском, наприклад у випадку гарячого формування. Він враховує засновану на ідеї про в'язку течію кристалічних тіл, що викликана спрямованим переміщенням атомів чи вакансій, вказівку Я. М. Френкеля на дві стадії спікання:

- збільшення поверхні зіткнення частинок аж до утворення ізольованих пор (рис. 2.11);

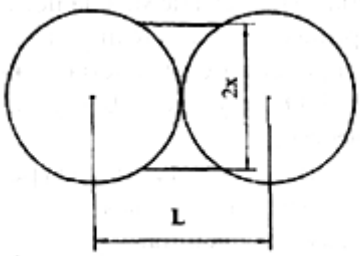


Рис. 2.10. Спікання двох сфер: L - відстань між центрами частинок; X - напівширина контактної шийки.

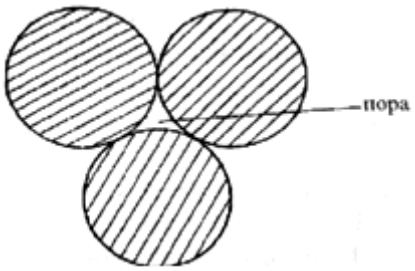


Рис. 2.11. Спікання трьох частинок

- закривання залишкових пор під дією сил поверхневого натягу.

У процесі ізотермічного спікання текучість речовини падає з плином часу, бо викривлення решітки відновлюються. В. А. Івенсен запропонував формулу, яка описує хід густіння під час твердо фазового спікання:

$$V = V_n(g \cdot m \cdot \tau + l)^{1/m},$$

де V - об'єм пор через час τ; V_n - об'єм пор в початковий момент, g - відносна швидкість зменшення об'єму пор, яка виражається відношенням

$$\frac{dV}{d\tau \cdot V};$$

m - характеристика інтенсивності падіння швидкості зменшення об'єму пор з плином часу.

На графіку (рис. 2.12) ці дві стадії можна представити таким чином.

Спікання за T_1 відбувається аж доки усадка не припиниться. Потім температура підвищується до T_2, за якої відбувається зменшення пористості і остаточне спікання ($T_2 > T_1$).

Порошки з дуже розвинутою поверхнею і великою концентрацією дефектів густіють під час спікання з найбільшою швидкістю, бо запас вільної енергії в одиниці маси порошку визначається не лише розміром зернин (дисперсністю), але, значною мірою, і станом поверхні, ступенем дефектності частинок. Затухання усадки пов'язане зі зменшенням вільної енергії порошкового тіла.

Назвемо фактори, що впливають на усадку.

1. Зменшення розміру частинок, збільшення ступеня дефектності і нерегулярності їхньої форми, підвищення зовнішнього тиску під час пресування (гаряче пресування) ведуть до підсилення усадки.

2. Спікання у відновлювальній атмосфері сприяє досягненню більшої густини брикетів, ніж за спікання в нейтральному середовищі.

3. Спікання у вакуумі в більшості випадків відбувається за нижчої температури і підвищує густину спеченої заготівки.

Спікання в присутності рідкої фази. Рідка фаза під час спікання утворюється внаслідок розплавляння більш легкоплавкого компонента чи за рахунок утворення легкоплавкої евтектики. Усадка в цьому випадку відбувається під дією капілярних сил. Графічно вона представлена на рис. 2.13.

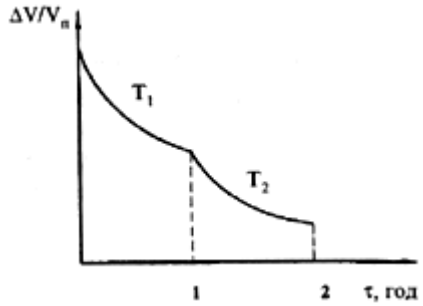


Рис. 2.12. Графік усадки під час спікання

Увесь процес спікання і усадки можна розділити на 3 фази:

- перегрупування частинок;
- розчинення частинок твердої фази в рідкій, перенесення їх через рідку фазу і осадження поблизу ділянок контакту;
- утворення твердого скелета і твердофазове спікання.

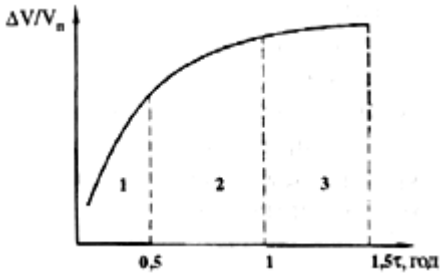


Рис. 2.13. Усадка заготівки під час рідкофазового спікання: ΔV -зміна об'єму; V_n- початковий об'єм

Для спікання за присутності рідкої фази треба строго додержуватися температурного інтервалу.

Звичайно, розглянуті тут механізми спікання зовсім не сягають усіх глибин теорії спікання і можливих варіантів. Це має бути предметом спеціального вивчення.

Процеси формування й спікання будуть розглянуті на прикладі отримання виробів із вольфрамово-мідних псевдосплавів.

Вольфрам

У розділі вуглеметалопластики були наведені деякі властивості вольфраму і нитки з нього як армуючого матеріалу УМП. Тут розглянемо псевдосплави вольфраму, отримані різними методами.

Вольфрам - найтугоплавкіший метал у природі, його температура плавлення становить 3 683 К (3 410 °С).

Він широко вживається в електротехніці, електроніці, металургії, ракетній і ядерній техніці. У табл. 2.6 наведено його основні властивості.

З таблиці видно, що вольфрам має низькі пружність парів і швидкість випаровування, тому й широко використовується у виробництві нагрівачів для отримання високих температур, ламп розжарювання.

Порівняно невисока робота виходу електрона і достатня густина струму емісії обумовлюють застосування вольфраму для емітерів зі спеціальними покриттями чи без них.

Для виробів, що піддаються різкому нагріванню до високих температур, дуже важливим є поняття термостійкості, котра якісно описується формулою

$$K \approx \frac{\sigma_в \cdot \lambda}{\alpha \cdot E},$$

де $\sigma_в$ - міцність при розтяганні; λ - теплопровідність; α – коефіцієнт термічного розширення; Е - модуль пружності.

Крім цих величин велику роль відіграють товщина виробу і форма, а також стан поверхні. Окрім того, теплопровідність з підвищенням температури знижується, а коефіцієнт термічного розширення зростає. Тому за дуже малої теплоємності це призводить до розтріскування вольфрамових деталей у разі різкого нагрівання чи теплового удару. Отже вироби з нього повинні мати певну, не вищу, ніж критичну для конкретного застосування товщину стінки, стержня і т. ін.

Так, зварювальні електроди не повинні бути товстішими 10 мм, звичайно застосовують восьми-міліметрові стержні. Те саме стосується ракетної техніки: товщина облицювання вкладиша критичного перетину сопла твердопаливного двигуна не більша 10 мм, такими ж мають бути і розміри інших деталей, які піддаються різкому нагріванню.

Вольфрам є перспективним матеріалом для теперішніх і майбутніх космічних ядерних установок, що служать джерелом живлення теплових, електричних та інших ракетних двигунів малої тяги, а також для деяких їхніх деталей (відбивач нейтронів, захист від гамма-випромінювання, несучих оболонок високотемпературних ТВЕЛів, електроди в ЕРД, фокусуючі пристрої і т. ін.).

Таблиця 2.6. Основні властивості вольфраму

Властивості, одиниці виміру	Значення за різних температур				Деякі значення для графіту
Порядковий номер	74				6
Атомна маса	183,52				12
Температура плавлення, К	3683				більша 4000
Температура кипіння, К	6205				Сублімує
Пружність парів, Па	2400 К $17,6\ 10^{-6}$	2800 К $6,6 \cdot 10^{-4}$	3200 К $4,3 \cdot 10^{-2}$		
Швидкість випаровування, кг/(м^2 /с)	2100 К $1,6 \cdot 10^{-11}$	2700 К $3 \cdot 10^{-7}$	3300 К $1,6 \cdot 10^{-4}$		
Теплоємність, кДж/(кг·К)	290 К 0,14	1273 К 0,15	1673 К 0,18	2373 К 0,2	від 1,1 до 2,1
Теплопровідність, Вт/(м·К)	293 К 130	1100К 118	2000 К 101		293 К 125
Середній коефіцієнт термічного розширення, 1/К-10^6	293...575 К 4,5	293...875 К 4,6	293... 1275 К	293...2675 К 5,8	293К 2
Випромінювальна здатність, %	293 К 47	1073 К 45	2473 К 42,5	3000 К 41,5	80...92
Питомий електричний опір, мкОм·м	293 К 550	1073 К 4000	2273 К 6600	8100 2700 К	
Густина струму емісії, А/м^2	1100К 1,5 10-9	1923 К 2,3	2500... 2980		
Робота виходу електрона, еВ	4,54				
Густина, кг/м	19300				2290 теоретична

Одним із недоліків вольфраму є порівняно низька температура рекристалізації: для наклепаного металу вона становить приблизно 1 800 К, а для дуже обтиснутого - 1 300 К і нижче.

Рекристалізація (укрупнення зерна) характеризується зменшенням межі міцності під час розтягання і, головне, пластичності, причому рекристалізований метал стає дуже крихким. Так, дріт вакуумних вольфрамових нагрівачів після високотемпературного нагріву поводиться наче кераміка.

Уведення в допустимих межах до вольфраму деяких присадок перешкоджає рекристалізації і росту зерна. Ними можуть служити оксиди алюмінію, торію, кремнію, кальцію і урану, які вводяться в процесі спікання вольфрамових заготівок. За дуже високих температур (вищих 2 680 К)

вольфрам відновлює оксиди присадок, що супроводжується зміною його властивостей.

Механічні властивості вольфраму значною мірою залежать від глибини обробки, форми заготівки і температури відпалення. Деякі приклади: дріт діаметром 1 мм має межу міцності на розрив 1 800 МПа (180 кгс/мм^2), діаметром 0,1 мм - 3 000 МПа, прутик кований (350...1 500) МПа.

Та все ж вольфрам належить до найміцніших металів, хоча має низьку пластичність, є крихким. Присадки підвищують високотемпературну міцність (жароміцність) вольфраму. Так, за температури 1 375 К вона становить 24 кгс/мм^2 без присадок і 32 кгс/мм^2 з присадкою ThO_2.

Оскільки торій є радіоактивним, то зазначена присадка застосовується лише для реакторного вольфраму.

Хімічні властивості вольфраму

За кімнатної температури вольфрам є стійким до атмосферної корозії, але за нагрівання вже до 750 К окислюється до WO_3, реагує з галогенами: з фтором - за кімнатної температури, а з йодом - за температури близько 900 К.

Нагріваючись до високих температур, реагує з вуглецем, кремнієм і бором, утворюючи відповідно карбіди, силіциди, бориди. Сірка і фосфор за звичайних умов на вольфрам не діють. На повітрі розчинюється в гарячих водяних розчинах лугів, але слабо піддається дії кислот, окрім плавикової і азотної за нагрівання.

Водень і азот не дають хімічних сполук з вольфрамом аж до 3 000 °С, хоча в деяких джерелах є вказівки на можливість утворення

гідриду WH_2.

З киснем вольфрам утворює три стійких оксиди:

- WO - бурого кольору;
- WO_3 - жовтого кольору;
- W_2O_5 - синюватого кольору.

Ці оксиди утворюються за температури близько 800 К - на повітрі чи в кисні, причому всі вони дуже леткі. Мають невисоку температуру плавлення. Наприклад, WO_3 плавиться за температури 1 645 К.

На практиці, щоб відрізнити вольфрамовий дріт від молібденового, користуються простим способом: кінчик дроту підпалюють сірником. Якщо при цьому спостерігається жовтий чи бурий димок, значить, це вольфрамовий дріт, якщо білий - молібденовий.

Вуглець відновлює оксиди W:

- $WO_3 \rightarrow W_2O_5$ за температури 825 К;
- $W_2O_5 \rightarrow WO_2$ за температури 1 325 К;
- $WO_2, \rightarrow W$ за температури 1 475 К.

З азотом вольфрам утворює нітриди за температур, що вищі 1 640 К, але вище позначки 2 275 К вони розпадаються.

У взаємодії з вуглецем і за температур понад 1 800 К вольфрам утворює карбіди W_2C і WC. їхня густина відповідно 16 000 кг/м^3 і 9 000 кг/м^3,

твердість - близько 9 одиниць за Моосом. За температури 2 875 К карбід WC розпадається за реакцією

$$2WC \leftrightarrow W_2C + C.$$

На рис. 2.14 наведено діаграму стану W - C.

Як бачимо з діаграми, карбіди вольфраму мають температуру плавлення, яка значно нижча такої для самого металу. Так, WC плавиться за температури близько 2 875 К, W_2C - 3 065 К. Окрім того, карбіди можуть утворювати з вольфрамом евтектичні сплави, температура плавлення котрих значно нижча, ніж для металу, який плавиться за 3 683 К. Саме тому слід звернути особливу увагу ракетників на небезпеку реакції утворення карбідів на межі графіт - вольфрам, яка виникає за температури, вищої, ніж 2 675 К.

Попередження пов'язане з тим, що в конструкції вкладиша критичного перерізу сопла твердопаливного двигуна поєднуються вольфрамове внутрішнє облицювання і графітова обойма.

Аби запобігти зазначеної реакції, поміж вольфрамовим облицюванням і графітом обойми наносять так званий «бар'єрний» шар із карбіду танталу чи титану (TaC, TiC).

У зв'язку з високою густиною вольфраму і його дефіцитністю конструктори і технологи намагаються замінити його на легкі і менш дефіцитні матеріали, про що йтиметься далі.

Хоча реакція вольфраму з йодом не стосується ракетної техніки, все ж хотілося б коротко зупинитися на ній. За температури вищої, ніж 850 К вольфрам з парами йоду утворює йодид, котрий уявляє собою легко сублімуючу сіль йодистої кислоти:

$$W + 2J \rightarrow WJ_2.$$

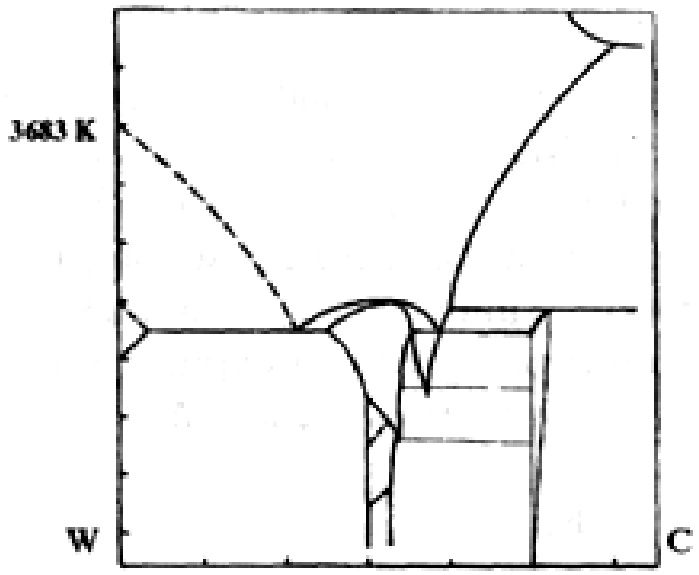


Рис. 2.14. Діаграма стану W-C

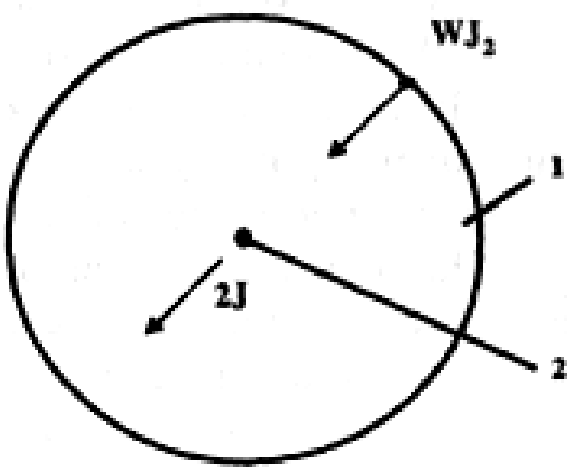


Рис. 2.15. Схема масопереносу в лампі розжарювання: 1 - стінка колби, де утворюється WJ; 2 - спіраль, де WJ_2 розкладається на W і J

За температури 2 475 К йодид розпадається:

$$WJ_2 \rightarrow W + 2J$$

Ці дві реакції використовуються для переносу вольфраму, наприклад, у лампах розжарювання (рис. 2.15): навіть за умови низької пружності парів у них вольфрам випаровується у вакуумі. Його пари осідають на стінках скляної колби лампи і її прозорість зменшується. Якщо колбу заповнити парами йоду, то останній внаслідок дифузії потрапить на нагріту вольфрамову спіраль і розкладеться. Вільний йод знову переміститься до стінки, а вольфрам лишиться на спіралі, і так без кінця. Результатом є підвищення світіння та довговічності йодонаповнених ламп.

Ця ж реакція використовується в техніці для отримання чистих тугоплавких металів: вольфраму, танталу, молібдену, гафнію та ін.

Цю реакцію можна використати й для отримання тонких оболонок з вольфраму. Окрім йодистого методу з такою метою можна використати карбонільний, тобто розкладення WCO_2. У реактивних твердопаливних двигунах вольфрам у чистому вигляді, як правило, не застосовується через низьку термічну стійкість, а використовують так звані його псевдосплави з міддю. Про це йтиметься далі.

У ядерній техніці вольфрам може застосовуватися у якості плакуючого шару на основі UC - ZrC для підвищення їхньої міцності, зменшення випаровування і розбухання. Він може входити до складу металокерамічних елементів типу W - UC чи W - UO_2 і т. ін. Такі ТВЕЛи можуть працювати до температури 2 000 К, бо вольфрам, навіть з огляду на численні недоліки, є жароміцним металом, повільно випаровується і захищає від осколків поділу і випромінювань.

Руйнування вольфраму під дією термічного удару

Як було зазначено раніше, одним з найбільших недоліків вольфраму є поганий опір термічному удару. Докладено багато зусиль для усунення цього недоліку шляхом добору форми, розмірів, товщини виробів з нього з метою послаблення внутрішніх термічних напружень в матеріалі.

Автори [43] дають математичне обґрунтування термостійкості і за наведеною далі формулою обчислюють внутрішні напруженості у зразках вольфраму. До формули входять виміряні деформації, температура поверхні, геометричні розміри, механічні й теплофізичні властивості матеріалу.

Загальновживаних методик випробувань на термічну стійкість немає. Звичайно у кожному конкретному випадку умови випробувань намагаються наблизити до натурних. Наприклад, у роботі Д. Гордона були взяті трубчасті зразки зовнішнім діаметром 38 мм, внутрішнім - 18 мм і завдовжки 51 мм. Таким чином, товщина стінки зразка дорівнює 10 мм; з одного її боку підводилось тепло з питомим потоком Q = 1,3 • 107 Дж/(м^{2}с) =1,3·107 Вт/м^2, з іншого - вода.

Зразок із псевдосплаву W + Ag розтріскався з гучним шумом через 8 с. В якості критерію термостійкості було взято величину питомого потоку Q.

Виявилось, що найкращою термостійкістю володіють зразки з псевдосплавів вольфраму зі сріблом і міддю. Кований вольфрам має теж більш високу термостійкість, ніж просто спечений, але дещо нижчу, ніж у названих псевдосплавів.

Звичайно, велику роль відіграє швидкість нагрівання, тобто dT/dt.

Автори наводять формулу для кількісного визначення параметра термостійкості.

$$\Delta P_1 = \frac{\alpha \cdot E \cdot \varphi}{8b^2(1-\mu)D\sigma_{\text{руйн.}}}\left[\frac{\int_a^b Erdr - 2b^2\int_a^b \frac{E}{r}dr}{\int_a^b \frac{E}{r^3}dr} + b^4\right],$$

де α - коефіцієнт термічного розширення; E - модуль пружності; φ - швидкість підвищення температури; a, b - внутрішній і зовнішній радіуси зразка, відповідно; μ - коефіцієнт Пуасона; r - поточне значення радіуса; D - температуропровідність; $\sigma_{руйн}$- руйнуюче напруження.

Чим більше параметр АР15 тим гірша термостійкість. Але крім вказаних величин, що входять до формул, слід враховувати:

- поріг крихкості;
- форму і розміри виробів;
- чутливість до швидкості деформації;
- пластичність;
- стан поверхні;
- чутливість матеріалу до надрізу;
- внутрішню структуру матеріалу;
- зміну характеристик разом зі змінами температури.

На зразок діють, з одного боку, напруження розтягання, з іншого - стискання внаслідок чого в ньому виникають напруження вигину. Якщо матеріал крихкий, то під дією останніх він розтріскується, якщо пластичний - відбувається перерозподіл напружень усередині зразка. За збільшення товщини стінки зразка (b - a) параметр P_1 десь досягає максимуму, і товщина стає при цьому критичною. Для вольфраму вона наближається до 10 мм, хоча й залежить від структури, швидкості зростання температур і інших характеристик, зазначених раніше.

Для зразків, обраних у даному випадку, розтріскування відбувається за швидкості підіймання температури 1650 К/с - для вольфраму, просоченого міддю. Для напруженого й рекристалізованого матеріалу ця швидкість становить лише 750 К/с. Число концентраторів напружень можна зменшити шляхом попереднього окиснення поверхні чи шліфування. Але це стосується вольфраму, не просоченого міддю. Вітчизняний досвід свідчить про те, що просочені міддю зразки не слід шліфувати, бо в такому разі утворюється хибна бездефективність поверхні, це заважає визначити справжній її стан під час контролю.

Дія гарячих газів на вольфрам

Було показано, що водень і азот до 3 000 °С (3 273 К) з вольфрамом не реагують. Оксид алюмінію, котрий міститься в продуктах згоряння твердого палива, сприяє підвищенню виносу, хоча й незначно. Соляна кислота НС1 майже не реагує з вольфрамом. Але НС1 +$A1_2O_3$ разом справляють сильний ерозійний вплив на вольфрам, а в присутності CO_2 ерозія зростає ще в 2,5 раза.

Швидкість ерозії в присутності водяної пари зростає з підвищенням тиску останньої за реакцією

$$W + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 3H_2\uparrow.$$

Присутність CO_2 у водяній парі сприяє підвищенню ерозії приблизно на 20 %. Окис вуглецю СО за температури 2 500 °С (2 773 К) утворює карбіди, котрі мають температуру плавлення, нижчу 3 000 °С, припустимим є утворення ще більш легкоплавкої фази, вочевидь евтектики $W + W_2C$.

Проплавини на випробуваних зразках спостерігались за температури 3 150 °С. Це дуже небезпечно для роботи РДТП на сумішевих паливах.

Під час випробування вітчизняних двигунів градієнт температури становить приблизно 1 000 град/с на другій секунді випробувань і на поверхні зразка, па глибині 7 мм у той же час він дорівнює 300 град/с. Головну роль у роботі вольфрамових вкладишів критичного перерізу сопла відіграє термостійкість. Разом з введенням присадок до вольфраму у вигляді оксидів $A1_2O_3$, SiO_2, ThO_2, які трудно випаровуються, та інших, температура початку рекристалізації підвищується, а швидкість її сповільнюється.

Дія присадок, наприклад, оксиду торію, відбувається в двох напрямках:

- ThO_2, розміщуючись поміж зернинами W, утруднює утворення нових кристалів і зростання тих, що вже існують;

- набуті під час кування вольфраму механічні властивості зберігаються в більш широкому інтервалі температур.

Вольфрам з такою структурою є більш міцним і формостійким в зоні дуже високих температур. Можна застосовувати також комбіновану кремній-торієву присадку. Оксиди кальцію, заліза і молібдену як присадки повинні кількісно обмежуватись, бо погіршують зазначені раніше характеристики.

Далі буде розглянуто застосування вольфраму для конкретних вузлів і деталей двигунів та твердому паливі [43, 45, 47].

2.9. Псевдосплави на основі вольфраму та міді

Мідь і вольфрам не розчинюються одне в одному ні в рідкому, ні в твердому стані. Тому на їхній основі можна створювати двофазні композиційні матеріали - псевдосплави.

Поширені два методи отримання виробів з цих псевдосплавів:

а) рідиннофазове або твердофазове спікання суміші компонентів;

б) просочування спеченого пористого вольфрамового каркаса рідкою міддю.

Вибір методу формування й спікання залежить від форми деталі, що виготовляється, її призначення, а також вартості й кількості. Для отримання безпористих виробів з W-Cu застосовують багаторазове пресування та спікання. Структура спечених псевдосплавів у цьому разі являє собою пластинчасту основу з міді, в якій диспергувані частинки вольфраму, - ізольовані або такі, що стикаються.

При високій об'ємній частці вольфраму псевдосплави отримують головним чином шляхом просочування міддю спечених пористих каркасів з вольфраму. Псевдосплави з високим вмістом вольфраму можна отримувати також методом гарячого пресування у присутності рідкої фази. Воно проводиться в інтервалі температур 2 073...2 573 К під тиском від 7 до 25 МПа в прес-формі з графіту.

У твердопаливних двигунах застосовують деталі з вольфрамово-мідних псевдосплавів з виском вмістом вольфраму. Їх отримують як методом гарячого пресування, так і просочуванням тугоплавкого каркаса міддю.

Тут розглядатимуться два псевдосплави - АМГ і ВНДС-1М.

Деталі з цих сплавів працюють у виключно жорстких умовах: висока температура горіння палива (близько 3 775 К) і великі швидкості гарячого газу, особливо в критичному перерізі сопла (декілька чисел Маха). У зоні критичного перерізу теплові потоки сягають 125 000 кДж/(м^{2}с). Крім високої теплонапруженості матеріали зазнають на собі хімічної дії продуктів згоряння, які містять водень, азот, пари води й соляної кислоти, CO-, CO, рідких і твердих частинок оксиду алюмінію ($A1_2O_3$). Особливо сильну дію

виявляють продукти у сполученні Al_2O_3 - H_2O - HC1. Дуже небезпечним є утворення карбіду вольфраму, якщо він знаходиться у контакті з графітом, наприклад у критичному перерізі сопла (рис. 2.16).

З боку потоку карбід вольфраму утворюється за реакцією

$$2W + CO \rightarrow W_2C + O_2,$$ з боку графіту - $$2W + C \rightarrow W_2C.$$

Температура плавлення карбіду вольфраму - близько 2 650 °С, а температура евтектичного розплаву W-C + W - ще нижча. Це є дуже небезпечним, оскільки викликає прогар вольфрамової оболонки при температурах, значно нижчих за температуру плавлення вольфраму й температуру горіння палива (~ 3 500 °С). Однак з «лицьового» боку, тобто з боку газового потоку, він менш небезпечний, ніж з «тильного» (на контакті вольфраму з графітом).

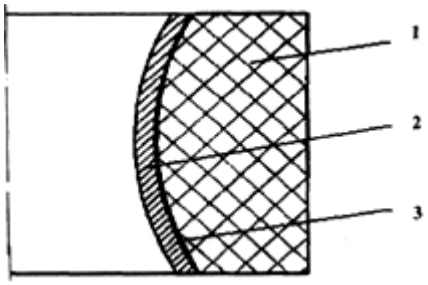


Рис. 2.16. Модель соплового вкладиша критичного перерізу: 1 - графіт; 2 - сплав АВМГ; 3 - карбід титану

Як бачимо, температура газового потоку дуже висока, а при надзвукових швидкостях його температура гальмування на поверхні матеріалу буде ще вищою. Отже, щоб захистити матеріал (у даному разі вольфрам) від надмірного нагрівання й зберегти його працездатність, до вольфрамово-мідних псевдосплавів застосовують так зване транспіраційне охолодження, про яке вже йшлося вище більш детально.

У даному випадку «охолоджуючим» компонентом є мідь, яка кипить при температурі 2 630 К і, випаровуючись, відбирає тепло з тонкого гарячого газового шару, що прилягає до робочої поверхні.

Декілька слів стосовно міді. У таблиці Менделєєва вона знаходиться у першій групі на 29-му місці. Має масове число 63,5 відн. од., густину $\rho = 8\ 930$ кг/м^3. їй властиві висока теплопровідність та електропровідність, за якими вона поступається лише золоту й сріблу. Кристалічна решітка - кубічна гранецентрована з параметрами а = 0,361 нм. З доступом повітря мідь окислюється при температурі вище 700 К, утворюючи оксиди CuO та Cu_2O. У нашому випадку ці реакції не мають суттєвого значення, бо мідь знаходиться в порах тугоплавкого вольфрамового каркаса. Механічні характеристики міді не відіграють ніякої ролі, тому ми їх не приводимо.

Найбільш розповсюджені в РДТП псевдосплави АВМГ (академічний вольфрамово-мідний гарячий (гаряче пресування) та ВНДС (вольфрамово-нікелевий деформівний сплав).

Псевдосплав АВМГ використовується в якості облицювання вкладиша критичного перерізу сопла (рис. 2.16), ВНДС - для виготовлення деталей клапанів вдування гарячого газу в закритичну зону сопла.

Оскільки сучасні РДТП мають одне центральне сопло, то на кожному двигуні встановлюється одна деталь зі сплаву АВМГ. Її внутрішній діаметр - не менше як 500 мм, товщина - не більше як 10 мм, - через це звичайним холодним пресуванням виготовити її з належними розмірами неможливо.

Технологія виготовлення облицювання із псевдосплаву АВМГ

Для виготовлення деталей із псевдосплаву АВМГ використовують порошки марок ПВН, ПВТ та ін. Звичайно порошки постачають у закритих металевих банках на зразок консервних, з тією лише різницею, що вони дуже тяжкі. У такому вигляді вони придатні до використання; те ж саме має відношення й до мідних порошків. Нерозфасовані порошки перед використанням просівають з метою видалення чужорідних частинок.

Для виготовлення облицювання вкладиша одного з РДТП беруть навіску вольфраму в кількості 150 кг і міді - 18 кг (12 %). Перед змішуванням порошків проводяться лабораторні аналізи: контролюється їхня дисперсність, визначається вміст кисню, домішок кальцію, заліза й інших елементів, насипна вага та деякі інші характеристики. Крім цього при одержанні нових партій порошків визначаються уточнені температурні часові режими спікання. Оскільки порошки вольфраму й міді належать до важких порошків, то їхнє змішування проводиться у змішувачах типу «п'яна бочка».

Рис. 2.17 дає зрозуміти, що камера при обертанні вала немовби перевалюється, а порошок пересипається під дією сили ваги. Швидкість обертання барабана й камери підібрані таким чином, щоб порошок пересипався, а не притискувався до стінок камери під дією відцентрової сили, котра, до речі, в усіх точках порошку різна. Тривалість операції змішування - 36 годин.

Далі суміш порошків вивантажується в спеціальні металеві протвені й піддається хімічному аналізу з метою визначення рівномірності розподілення міді по об'єму. Для цього за допомогою щупа відбираються проби в п'ятьох місцях шихти, зважуються й розчиняються в сірчаній кислоті. Мідь при цьому розчиняється, а вольфрам залишається. Зважуються порошок вольфраму, що залишився, і продукт реакції

$$2Cи + H_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + H_2.$$

Наступна операція - завантажування шихти в графітову пресформу.

На рис. 2.18 подано схему печі гарячого пресування.

Завантажування шихти проводиться в зазор між матрицею 3 і формуючою голкою 5. При цьому пуансон 2 піднятий вгору або відведений вбік. Перед завантажуванням суміш порошків розділяють на 9... 10 приблизно однакових частин, кожну з яких зволожують етиловим спиртом із розрахунку 10 ± 2 % за масою. Далі кожну порцію частинами по 1/3 маси

засипають за допомогою совків та вимірювальної лійки рівномірно по колу в порожнину прес-форми так, щоб шихта потрапила на дно. Після цього шихту розрівнюють вручну і проводять ущільнення трамбуванням.

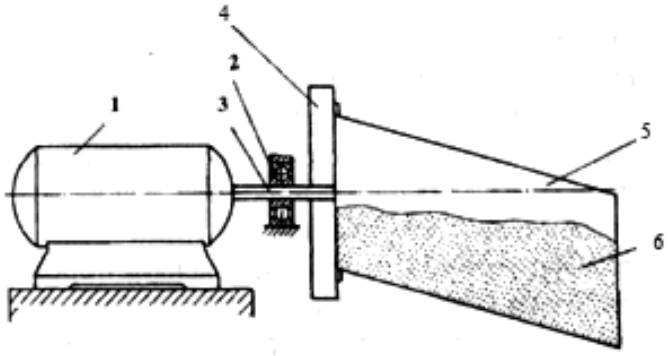


Рис. 2.17. Змішувач типу «п'яна бочка»: 1 - електродвигун з редуктором; 2 - опорний підшипник; 3 - вал; 4 - барабан, що обертається; 5 - камера змішувача; 6 – порошок

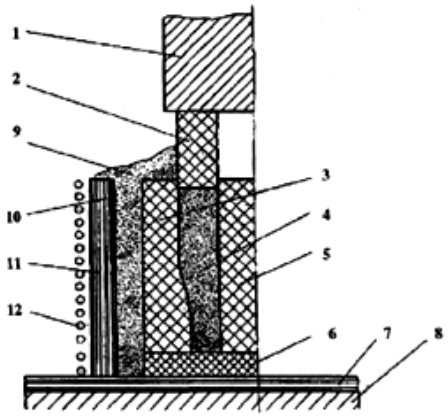


Рис. 2.18. Схематичний розріз печі гарячого пресування: 1 - рухомий пуансон преса; 2 - графітовий пуансон; 3 - графітова матриця; 4 - спікливий порошок; 5 - формуюча графітова голка; 6 - графітова підставка; 7 - азбестова теплоізоляція; 8 станина преса; 9 - теплоізоляція (засипка) з двоокису цирконію (ZrO_2); 10 - сталевий циліндр; 11 - азбестова теплоізоляція; 12 – індуктор

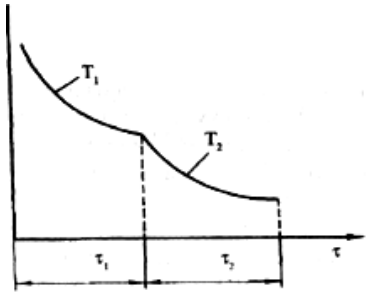


Рис. 2.19. Графік спікання: (τ_1 = 30...60 хв., τ_2 = 0,5...2 год.)

Кожну порцію шихти доводять до щільності 6500...7500 кг/м^3, котра контролюється за допомогою лінійки або щупа по висоті маси після трамбування порції.

Після завантажування розрахункової кількості порошку встановлюють графітовий пуансон, який додатково ізолюють засипкою з ZrO_2.

Гаряче пресування здійснюється на спеціальних пресах, що вирізняються більшим просвітом преса та ходом пуансона від 1 050 до 1 800 мм, а також загальним зусиллям - 150...200 т (м. Одеса) і 630 т (м. Дніпропетровськ).

Технологічна схема пресування така: за кімнатної температури діють тиском з розрахунку 4... 15 кгс/см^2, потім температуру підвищують до 1375... 1575 К і при цій температурі витримують 30...60 хв. Відбувається попереднє спікання вольфрамового каркаса при T_2 за кривою спікання, наведеною на рис. 2.19.

Після попереднього спікання порошку при T_i температуру підвищують до 2000...2500 К з одночасним прикладанням тиску від 50 до 250 кгс/см^2, витримують за цих умов упродовж 0,5...2 год. По досягненні розрахункової усадки тиск скидають. Режими спікання залежать від партій порошку - їх кожного разу добирають у лабораторії за зразками. Після скинення тиску електричне навантаження зменшують, температуру знижують зі швидкістю 300...500 К/год. до температури (500 ± 50) К. Подальше охолодження здійснюється із вимкненим індуктором (тобто воно вільне).

Останнім часом замість машинних генераторів застосовують тиристори. Частота струму розраховується за емпіричною формулою

$$f_{min} = \frac{25 \cdot 10^2 \rho}{d^2},$$

де ρ - питомий електроопір, Ом·м; d - діаметр (внутрішній) нагрівача, см; f- частота, Гц.

У практиці частоту підбирають експериментально, вона знаходиться в межах від 1 000 до 2 500 Гц. Чим більший діаметр нагрівача, тим менша частота струму. Розпресовування заготовки проводять за температури 375...425 К.

Гаряче пресування здійснюють без застосування спеціальних відновлювальних середовищ, бо такі створюються за рахунок легкого підгоряння графітової прес-форми з утворенням оксиду вуглецю (CO) при високих температурах. За таким принципом колись були побудовані так звані печі Таммана, в яких функцію нагрівача опору виконувала графітова кришка (криптол).

Незважаючи на те що при спіканні наявне відновлювальне середовище, в спеченому матеріалі можуть бути присутні оксидні включення, що є концентраторами напруги. Для зменшення в матеріалі вмісту кисню застосовують відновлювальне відпалення у середовищі водню. Режим його: нагрівання деталі до температури 1 225 К зі швидкістю 300...350 К/с,

витримування за максимальної температури 2 години. Охолодження вільне у водневому середовищі - до 600 К.

Контроль якості АВМГ:

А. Густина матеріалу визначається гідростатичним зважуванням на зразках, які вирізують з припусків:

$$\rho = \frac{P}{V} = \frac{P}{P - P_1},$$

де Р - вага (маса) зразка на повітрі, г; P_1 - вага (маса) зразка у воді, г; V - об'єм зразка.

Оскільки густина води дорівнює одиниці, то об'єм зразка

$$V = P\text{-}P_1$$

Густина спеченого зразка має знаходитись у межах: р =16...17,3 г/см^3 (16 000...17 300) кг/м^3, теоретична густина вольфраму - 19 300 кг/м^3.

Б. Визначення вмісту міді в матеріалі проводиться шляхом хімічного розчинення його в сірчаній кислоті. Воно складає 10... 14 % вагових. Визначається також вміст інших домішок, таких як сірка, фосфор, кисень.

В. Межа міцності при розтяганні визначається за кімнатної температури і за високих температур (°С); вона складає: $\sigma_{1200} \geq 60$ МПа; $\sigma_{3000} = 15...20$ МПа.

Зазначимо, що випробування зразків за високих температур проводяться в інертній атмосфері або у вакуумі, що є досить складним завданням, особливо при 3 000 °С (3 273 К).

Г. Контроль поверхневих дефектів (тріщин) здійснюється люмінесцентним методом після зовнішньої механічної обробки.

Д. Внутрішні дефекти контролюються за допомогою ультразвукового методу в тіньовому та луна-варіантах.

Механічна обробка.

А. Знімання верхнього (карбідового) шару проводиться за допомогою твердосплавових різців з матеріалу ВК-8 або ВК-26М за ГОСТ 388-74. Швидкість різання - 30...50 м/хв., глибина різання 1...6 мм (залежно від товщини карбідового шару). Швидкість подавання - 0,35...0,6 мм/об.

Б. Чистова обробка здійснюється різцями з ВК-6 або ТІ 5К7 згідно з ГОСТ 3882-74, швидкість різання - 100... 150 м/хв., глибина різання - 4... 15 мм, швидкість подавання - 0.1 ...0,25 мм/об.

Категорично заборонене полірування поверхні, щоб перед люмінесцентним контролем не були закриті можливі тріщини на ній.

Недоліки технології гарячого спікання вольфрамово-мідного псевдосплаву

Незважаючи на високу якість виробів, отримуваних із порошків шляхом гарячого спікання, необхідно, однак, звернути увагу на ряд недоліків останнього:

а) утворення карбідового шару на поверхні заготовки;

б) необхідність частої заміни графітової прес-форми;

в) висока вартість виробів.

Але все ж таки слід зауважити, що таку відповідальну деталь, як тонкостінне облицювання вкладиша критичного перерізу сопла маршового РДТП, можна виготовити лише з використанням технології гарячого пресування порошків.

Псевдо сплав ВНДС-1

У деяких твердопаливних ракетах на маршових двигунах застосовується система керування вектором тяги за рахунок вдування в закритичну частину сопла гарячого газу, який відбирається з основної камери згоряння. Подібні системи застосовувались і раніше, але зі вдуванням «холодного» газу з інших джерел. У закритичну частину центрального сопла вдувається гарячий газ крізь спеціальні клапани, робота яких регулюється системою керування. Усього в цьому соплі встановлено 8 клапанів, у кожному з котрих є по 5 деталей. Оскільки температура газу становить близько 3 600 К, для них також застосований вольфрамово-мідний псевдосплав, тобто й тут має місце транспіраційне охолодження. Розміри деталей клапана невеликі порівняно з облицюванням вкладиша критичного перерізу (~ 150 мм), вони більш стійкі, й до того ж на один двигун їх має бути виготовлено більш як 40 штук.

Для виготовлення елементів клапана вдування було застосовано метод холодного пресування порошків з подальшим спіканням. Спочатку отримують пористий вольфрамовий каркас, який потім просочують розплавленою міддю. З метою зниження температури спікання вольфрамового порошку вводять активатор спікання порошок нікелю в кількості 0,1 %, або 100 г на 100 кг вольфрамового порошку. При цьому температура спікання знижується з 2100 К до 1850 К.

Технологія отримання ВНДС

1. Як і у випадку з ЛВМГ, проводять такий само хімічний та інші аналізи порошків.

2. Підготовка шихти. Оскільки до 100 кг вольфрамового порошку додається лише 100 г нікелевого, питання щодо рівномірного розподілу останнього по всій масі суміші дуже важливе. У зв'язку з цим змішування компонентів здійснюється в два етапи.

Спочатку беруть наважку із розрахунку на 10 кг вольфрамового порошку 100 г нікелевого. Цю порцію змішують у змішувачі типу «п'яна бочка» упродовж 10... 16 год., після чого до цієї суміші додають 90 кг вольфрамового порошку, що залишився, й знову розмішують протягом 20 год. Проводять контроль порошку на рівномірність розподілу нікелю.

3. Гідростатичне пресування. Шихту засипають в еластичні оболонки з гуми або тонкої жерсті. Якщо заготівка пустотіла, то в оболонку вставляють центральне тіло - болванку (рис. 2.20). Як гумова, так і металева оболонка повинні бути герметично заварені або запаяні. Потім герметичні оболонки з порошком поміщають у гідростат, заповнений звичайною водою з хромпіком (інгібітор).

Гідростат являє собою товстостінну чи багатошарову сталеву циліндричну посудину. Протягом 20...25 хв. його заповнюють водою й доводять тиск до 100... 120 МПа. При цьому тискові порошок витримують протягом 30 хв., після чого тиск скидають і воду перекачують в іншу посудину. Оболонки розрізають й знімають. Заготівки після такого пресування дуже міцні й зовні здаються вже готовими.

4. Спікання порошку. Спікання проводять в індукційній печі заповненій воднем, і як і в разі пресування беруть одразу декілька заготівок (рис. 2.21).

Режим спікання:

а) піднімання температури до 1 250...1 300 К протягом 120...180 хв.;

б) витримування за даної температури 60... 120 хв.;

в) підвищення температури до 1 800... 1 850 К протягом 120 хв.;

і) витримування при зазначеній температурі 120 хв.;

д) поступове зниження потужності електроживлення;

є) охолодження при ввімкненому електроживленні до 600 К у середовищі водню (далі можна охолоджувати без водню, але в закритій печі).

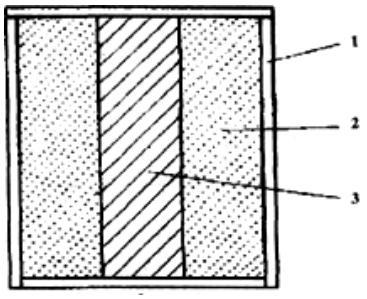


Рис. 2.20. Завантажувальний пристрій для гідростатичного пресування: 1 - гумова або металева оболонка; 2 - порошок; 3 - центральне тіло

Слід зауважити, що режим спікання залежить від активності порошку, отже від його партії, підприємства-постачальника та часу зберігання.

Постачальниками порошку в СНД є міста Ташкент, Нальчик, Скопіно, Владикавказ. Порошки мали відповідне маркування: ПВТ (порошок вольфрамовий, постачальник м. Ташкент), ПВН (м. Нальчик) і т. ін. Кожна партія порошку, що постачається, має сертифікат, де зазначені основні дані (форма й розмір зернини, хімічний склад, насипна вага тощо).

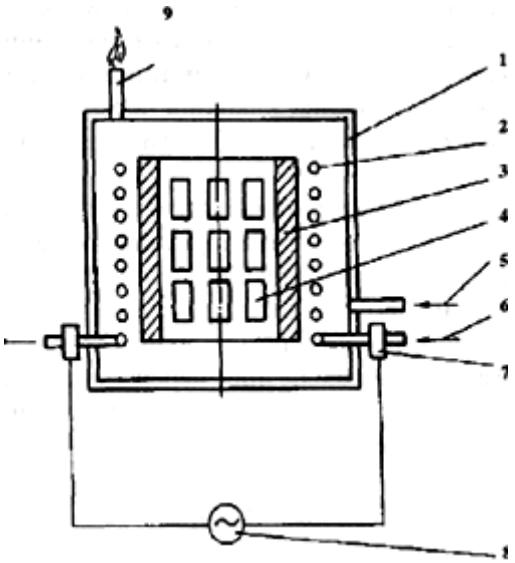


Рис. 2.21. Схема печі: 1 - сталева оболонка; 2 - індуктор;
3 - графітовий нагрівач; 4 - спікувані заготівки;
5 - подавання водню; 6 - електроконтакти;
7 - подавання охолоджуючої води; 8 - електрогенератор;
9 - вихід H_2 і CO

5. Попередня механічна обробка. Здійснюється із застосуванням твердосплавних різців типу ВК-6 по внутрішній та зовнішній поверхнях.

6. Контроль густини. Проводиться на зразках з припусків шляхом гідростатичного зважування:

$$\rho = \frac{P}{V} = \frac{P}{P - P_1}$$

де P - маса зразка на повітрі; P_1 - маса зразка, зануреного у воду; ρ - густина; $V = P - P_1$ - об'єм зразка.

Оскільки матеріал пористий, перед гідростатичним зважуванням поверхню зразка покривають тонким шаром мастила ЦИАТИМ. Середня густина пористої заготівки має дорівнювати 15 000... 14 800 кг/м^3.

Дуже важливою характеристикою матеріалу й заготівки в цілому є різногустина за об'ємом, оскільки вона впливає на термостійкість клапана. Випадки руйнування клапанів через велику відмінність за густиною спостерігались при стендовому відпрацюванні двигуна.

Відмінність густини по об'єму циліндричної заготівки заслінки клапана перевіряється радіаційним методом з використанням радіоактивних ізотопів. Це викликано двома обставинами:

По-перше, вольфрам належить до елементів з великою молекулярною масою та великим порядковим номером у таблиці Менделєєва (Z = 74). Відомо, що ефективний поперечний переріз взаємодії (поглинання) жорсткого рентгенівського та гамма-випромінювання залежить від порядкового номера елемента:

$$\sigma \approx \frac{Z}{\varepsilon} \text{ — для середніх енергій;}$$

$$\sigma \approx \frac{Z^5}{\varepsilon}$$ — для низьких енергій,

де Z - порядковий номер елемента; ε - енергія кванта.

В існуючих рентгенівських установках енергія квантів не перевищує 400 КеВ.

По-друге, потік випромінювання рентгенівських установок не є монохроматичним, що дуже важливо при вимірюванні густини й різниці за густиною. З цієї ж причини неможливо застосувати бетатрони із вторинним випромінюванням гамма-квантів, хоч вони й можуть мати дуже високі енергії й використовуються при дефектоскопії.

Для конкретних заготівок був використаний радіоактивний іридій (ε ~ 1,7 еВ) в якості випромінювача енергії. Приймачами служили сцинтиляційні датчики з фотоелектронними помножувачами.

Схему контролю подано на рис. 2.22.

При контролі заготівка рухається праворуч - ліворуч і повертається по осі. Процес контролю повністю автоматизований. Допустима відмінність за густиною повинна бути < 0,6 г/см^3 (600 кг/м^3) при заданій густині. Відмінність за густиною вздовж стінки заготівки перевіряється за допомогою УЗК у тіньовому варіанті (рис. 2.23).

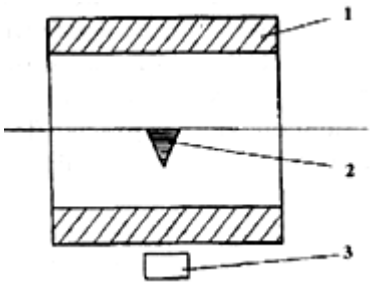


Рис. 2.22. Схема контролю: 1 - заготівка; 2 - ампула з іридієм-193; 3 - сцинтиляційний датчик з ФЕУ

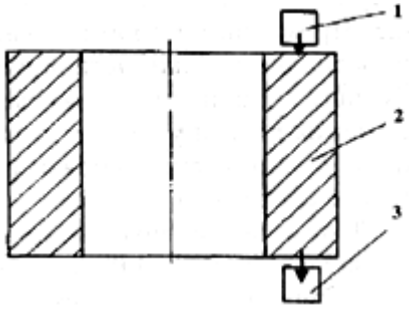


Рис. 2.23. УЗК: 1 - джерело ультразвуку; 2 - заготівка; 3 - приймач (датчик)

Вдаючись до УЗК, перевіряють й інші деталі клапана (сідло, облицювання) тощо.

Просочування пористої заготівки міддю

У створенні композиційних матеріалів методом просочування найважливішу роль відіграє явище змочування твердих тіл рідиною і розтікання рідини по поверхні твердих тіл. Розрізняють імерсійне та контактне змочування. Перше відбувається при повному зануренні твердого тіла в рідину, коли наявна межа розділу лише твердої й рідкої фази. При контактному змочуванні мають місце три фази: тверда, рідка й газоподібна.

У підручниках з фізики та молекулярної фізики детально розглянуто питання щодо змочування. Якщо рідина змочує тверде тіло, то в порах останнього виникає капілярний тиск, який сприяє просочуванню.

Для поліпшення й прискорення процесу просочування використовується явище термоосмосу, при якому рідина тече з більш нагрітих місць до холодніших, а також ультразвук, для провідних рідин – й електричне поле. При просочуванні вольфрамового каркаса рідкою міддю вдаються до спонтанного просочування (вільного).

У залежності від технології отримання й природи використовуваних матеріалів псевдосплави, отримані методом просочування, можуть мати каркасну або матричну структуру. Якщо пористий каркас, отриманий методом порошкової металургії, потім просочується розплавом більш легкоплавкого металу, котрий не утворює хімічних з'єднань, то утворюється каркасна структура, яку схематично можна подати у вигляді двох взаємопроникних каркасів. До таких каркасних структур можна віднести вольфрамово-мідні й вольфрамово-срібні псевдосплави.

Таким чином, використання методу просочування в порошковий металургії пов'язане з низкою обмежень, основними з яких є:

- температури плавлення складових повинні суттєво відрізнятися між собою;

- взаємна розчинність має бути мінімальною, а взаємодія фаз не повинна призводити до зниження експлуатаційних характеристик КМ;

- легкоплавка складова повинна змочувати тугоплавку.

Відносно пари W - Cu ці вимоги виконуються.

Просочування при отриманні сплаву ВНДС полягає в такому:

а) куски міді або стружку знежирюють й сушать;

б) пористу заготівку та мідь поміщають до графітової чаші й нагрівають до температури 1 475 К протягом 1 ...2 годин у закритій камері, в якій створюється воднева атмосфера. За температури 1 475 К проводиться витримування протягом 2 годин. Потім температуру піднімають до 1 575 К і за цих умов каркас з рідкою міддю витримують ще протягом 30 хвилин. Охолодження здійснюється в контрольованій атмосфері з вимкненою піччю (індуктором). Дозволена кількість просочувань - три.

Густина й різногустина просочених заготівок контролюється гідростатичним зважуванням і УЗК. Коефіцієнт просочування має бути більшим за 80 %.

$$K = \frac{P}{P_{теор}} \cdot 100\% .$$

Визначення внутрішніх дефектів також проводиться методом УЗК з настроюванням на еталонний дефект діаметром 1,5 мм; інодідіаметром 2 мм (рис. 2.24).

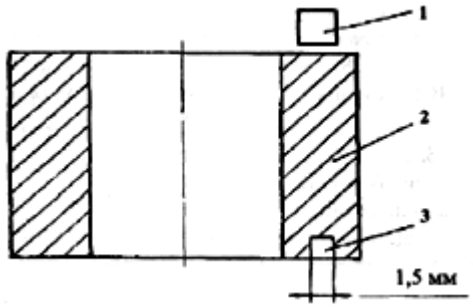


Рис. 2.24. Еталонний зразок: 1 - ультразвуковий перетворювач з приймачем; 2 - стінка заготівки; 3 - еталонний дефект (Ж 1,5...2 мм, h= 10 мм)

Після просочування проводять кінцеву механічну обробку й доводять деталей до належної форми та розмірів. Оброблена поверхня піддається люмінесцентному контролю (табл. 2.7). Категорично заборонене полірування деталей, бо при цьому приховуються дефекти у вигляді тріщин.

Після люмінесцентного контролю проводиться ультразвуковий - по висоті заготівки в тіньовому варіанті. Амплітуда сигналу при цьому повинна дорівнювати половині амплітуди сигналу від еталонного зразка або бути меншою за неї ($A < 1/2\ A_{ет}$). У разі проведення четвертого просочування, що дозволяється у виключних випадках, амплітуда повинна дорівнювати нулю.

У табл. 2.8 наведені пружні характеристики псевдосплаву ВНДС-1. Як свідчать дані таблиці, матеріал ВНДС добре зберігає зазначені характеристики за високих температур. Це дає право стверджувати, що вольфрам може застосовуватись і в разі тривалої експлуатації, наприклад у високотемпературних ядерних реакторах. Тут він може служити в якості плакуючого шару ТВЕЛ-ів на основі карбіду урану та карбіду цирконію UC - ZrC, призначеного для підвищення міцності, зменшення розпухання й випаровування.

Крім розглянутих методів пресування вольфрамових порошків на прикладі АВМГ (гаряче пресування) і ВНДС (холодне пресування), можна застосовувати ізостатичне пресування. У шведських ізостатах внутрішній тиск досягає 600 МПа, температура спікання 1625... 1675 К. Безумовно, ця технологія, зважаючи на економічність, с менш ефективною, хоча й забезпечує високий технічний ефект.

Необхідно зауважити, що вольфрамовим сплавам властивий крихкий характер руйнування і тільки в інтервалі 800... 1 300 К - крихко-в'язкий, а при 2 300 К відбувається в'язке руйнування з невеликим відносним подовженням. Окрім крихкості, вольфрамові сплави вирізняються недостатньою термостійкістю. У зв'язку з цим для виробів з великою швидкістю теплового навантажування існують критичні розміри, котрі підбираються

експериментально або розраховуються. Важливу роль у цьому відіграє форма деталі: по можливості слід уникати гострих кутів, різких переходів і відмінностей за товщиною.

Таблиця 2.7. Види люмінесцентного контролю

Метод	Марка індика-торної рідини	Марка проявника	Обробка деталі рідиною	Рівень чутливості, ширина тріщини, мкм	Мінімальна глибина тріщини, мкм
ЛЮМ-1	Лж-6А	Пр-1	Занурення у ванну без УЗК	Високий 0,8...1	0,02
ЛЮМ-1	Лж-6а	Пр-1	В УЗК-ванні	Вищий 0,5	0,02
ЛЮМ-2	Н	Пр-3, Пр-4	Занурення у ванну або нанесення щіткою без УЗК	Знижений 5...6	0,02
ЛЮМ-2	Н	Пр-3, Пр-4	В УЗК-ванні	Середній 2...3	0,02
ЛЮМ-3	М-к	П	Занурення у ванну без УЗК або нанесення щіткою	Знижений 10,0	0,03

Таблиця 2.8. Характеристики пружності псевдосплаву ВНДС-1

Т, К	Характеристики	
	Е, МПа	μ
2	3,00	4,000
293	3,05	0,215
373	3,00	0,220
473	2,99	0,217
773	2,82	0,232
1273	2,39	0,135
1473	2,32	0,130
1773	2,27	
2025	2,23	

Примітка. Т - температура; Е - модуль пружності; μ - коефіцієнт Пуассона

Оскільки деталі зі сплаву ВНДС працюють при температурах, вищих за 3 500 К, механічні випробування зразків на розтяг здійснюються в інтервалі температур від кімнатної до 3 275 К. Крім того, від партії найбільш напружених деталей, так званих заслінок клапана, випробовуються готові деталі при температурах до 2 475 К. Усі випробовування проводяться у

вакуумних камерах із застосуванням спеціальних пристроїв. Зберігаються готові деталі у поліетиленовій упаковці з силікагелем. Маркування: «Обережно - скло!», «Боїться вологості!» або малюнок: келих і парасолька [9, 44, 45, 48].

2.10. Новий композитний вуглецевий матеріал: технологія і перспективи

Останнім часом композитні вуглецеві матеріали, до складу яких входить піровуглець, отримують все більш широке застосування завдяки поєднанню його унікальних конструкційних властивостей і властивостей матеріалу-носія. Відомі піровуглецеві композити використовуються, зокрема, у виробництві гальмівних дисків, при обробці сопел ракетних двигунів і носових частин ракет, для металургійних тиглів при виплавці високотемпературних металів і вогнетривів.

Наразі розроблена технологія виробництва композитного матеріалу на основі деревного вугілля, суть якої полягає в сумісній термічній переробці деревних відходів і природного газу. Отримуваний матеріал складається з вуглецю деревини і вуглецю природного газу.

Технологія виробництва заснована на процесі гетерогенної термічної дисоціації газоподібних вуглеводнів при фільтрації через пористе вуглецеве середовище, внаслідок чого на активній поверхні відбувається відкладення піролитичного вуглецю. Наприклад, при виготовленні так званого сибуніту — матеріалу, перспективного як адсорбент і носій каталізаторів, — піровуглець осідає на поверхню частинок гранульованої сажі. У даній технології застосовується процес відкладення піровуглецю на поверхні вуглецевої матриці, отриманої в результаті термічної обробки деревної сировини. Істотний вплив на швидкість утворення піровуглецю роблять величина питомої поверхні (віднесена до одиниці маси) початкової вуглецевої матриці, а також розподіл прошарків по розмірах.

Надалі як сировинний газоподібний вуглеводень розглядається природний газ, хоча можуть бути використані і інші вуглеводні, наприклад попутні нафтові гази або парафіни.

Композитний вуглецевий матеріал (рис. 2.25), має наступні фізико-хімічні параметри: характерний розмір 5 мм; дійсна щільність 2,04 г/см^3; вологість ~ 0,5 %; летючі ~ 1,1 %; зола менше 0,7 %; зміст вуглецю більше 97 % і сірки менше 0,02 %; калорійність складає 32,6 МДж/кг.

Важливо, що пропонована технологія передбачає можливість зміни вмісту піровуглецю в кінцевому продукті і отримання матеріалу із заданою кількістю домішок.

Даний процес комплексної термічної переробки деревини (у більш загальному випадку — будь-якої рослинної сировини) і природного газу відбувається в декілька стадій. Перша стадія — карбонізує деревини, суть процесу полягає в максимальному видаленні з неї всіх складових, за

винятком вуглецю. Стадія протікає в інтервалі температур від 100 до 600 °С у газовому середовищі, що не містить кисню.

Отримуваний в результаті тієї, що карбонізує вугільний залишок (деревне вугілля) характеризується відносно невеликою пористістю і змістом вуглецю більше 90 %, тоді як в початковій деревині воно не перевищує 51 %. Газоподібні продукти, що виділяються на цій стадії, володіють достатньо високою теплотворною здатністю і можуть бути використані як в автономних енергетичних установках, так і для внутрішніх технологічних потреб.

Друга стадія — отримання піровуглецю, матрицею для якого служить вугільний залишок. В результаті гетерогенного розкладання природного газу, що продувається через шар деревного вугілля, на його поверхні осідає піровуглець і утворюється щільний твердий вуглецевий композит. Про його структуру можна судити по вигляду сколювання. Внутрішня порожнина зразка заповнена деревним вугіллям (рис. 2.26, нижня частина); виразно видно подовжні канали, частково покриті піровуглецем. Зовнішня стінка зразка є щільним шаром обложеного піровуглецем (рис. 2.26, верхня частина).



Рис 2.25. Зразки композитного вуглецевого матеріалу

Ефективність процесу осадження піровуглецю зростає із збільшенням активної поверхні, на якій він утворюється. Збільшити питому поверхню деревного вугілля можна шляхом продування через нього пари води при ~ 1000 °С. В процесі активації маса деревного вугілля зменшується, проте він набуває розвиненішої питомої поверхні. Використання як вуглецева матриця активованого деревного вугілля дозволяє значно прискорити процес формування композитного матеріалу.

Ефективність процесу осадження піровуглецю збільшується також при використанні важчих граничних вуглеводнів. Так, наприклад, маса піровуглецю, бутану, що утворився в процесі піролізу, більш ніж удвічі перевищує масу піровуглецю, що утворився зате ж час при використанні метану (рис. 2.27).

Гази, що відходять, на стадії гетерогенного піролізу є сумішшю метану і водню. Варіюючи параметрами технологічного процесу, можна змінювати

ступінь розкладання метану і за певних умов добитися, щоб з реакційного об'єму виходив практично тільки водень. На рис. 2.28 представлена зміна змісту водню при двох варіантах тривалості τ перебування метану в шарі активованого вугілля. Параметр τ змінювали, змінюючи витрату метану, що продувається через реакційний об'єм, при фіксованому тиску на виході з реактора. З показаних на малюнку даних видно, що зміст водню на виході з реактора за 60 хв піролізу для $\tau = t_1$ зменшується від 75 до 25 %, а при десятиразовому збільшенні τ практично не міняється (93 — 98 % H_2).

Схема технологічного процесу виробництва вуглецевого композитного матеріалу з деревних відходів представлена на рис. 2.29. Крім розглянутих стадій (карбонізує, активації, піролізу) передбачається підготовка початкової сировини — подрібнення і пресування деревних відходів з отриманням деревних гранул (пеллет). Слід зазначити, що продукти, що утворюються на кожній стадії процесу, тобто деревні пеллети, деревне вугілля, активоване вугілля і водень, є самостійним інтересом і мають достатньо широкий попит на ринку.

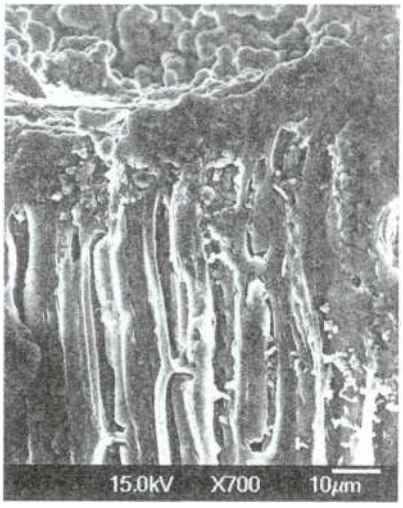


Рис. 2.26. Електронно-мікроскопічна структура вуглецевого композиту

На підставі лабораторних досліджень, була створена великомасштабна пілотна установка продуктивністю по піровуглецю до 10 кг/год. Установка виконана за принципом поєднання в одному апараті процесів тієї, що карбонізує, активації і формування вуглець-вуглецевого композиту. Як початкові продукти використовується гранульована деревна сировина (пеллети) і природний газ.

Високий вміст вуглецю, мала кількість золи і шкідливих домішок, в першу чергу сірі і фосфору, а також низька вологість і велика теплотворна здатність дозволяють розглядати композитний вуглецевий матеріал, що отримується на основі деревних відходів, як перспективний відновник для металургії при виробництві високоякісних сталей.

Найефективніше матеріал може бути використаний при вакуумній обробці металу і як "ідеальний" розкислювач, і як вуглецювальник. Відомий

зарубіжний досвід використання аналогічних матеріалів, причому їх орієнтовна вартість достатньо велика.

Застосування розробленого композитного матеріалу при позапічній обробці сталі може забезпечити підвищення якості металу, що виплавляється, із заданим хімічним складом у вузьких межах.

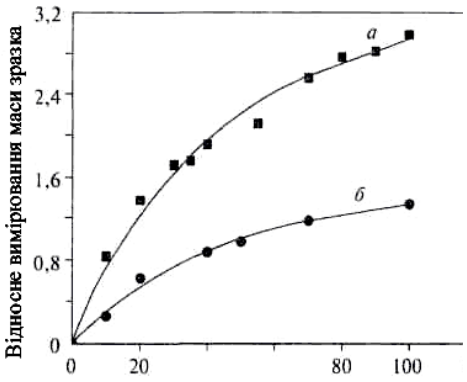


Рис. 2.27. Зміна відносної маси зразка активованого деревного вугілля в процесі гетерогенного піролізу Бутану (а) і метану (б) при 1000 °С

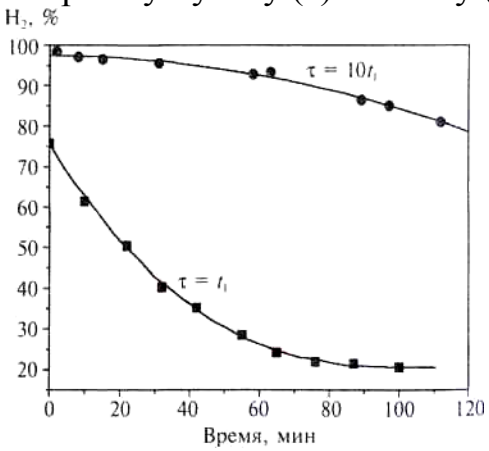


Рис. 2.28. Зміна змісту водню залежно від тривалості перебування метану в реакційній зоні при 1000°С

Як наголошувалося, великий вміст водню в газах (до 98 %), що відходять, дозволяє розглядати його як інший основний продукт реакції; він може бути використаний в порошковій металургії як відновник або реалізований стороннім споживачам.

Економічні розрахунки показують інвестиційну привабливість створення виробництва вуглецевого композиту. Установка працює в безперервному режимі і обслуговується десятьма робочими.

Існуючі технології порошкової металургії пов'язані із значними витратами на отримання водню. Даний технологічний процес, крім чистого вуглецевого матеріалу, дає дешевий і високоякісний водень, що значно підвищує економічну ефективність установки.

Установка достатньо компактна, її конструктивна схема припускає модульний принцип. Це забезпечує широкі можливості при виборі варіанту розміщення виробництва залежно від наявності сировини, зручності транспортування проміжних і кінцевих продуктів, наявність магістралі природного газу і так далі.

Будівництво установки можливе як безпосередньо на території металургійного заводу, так і в місцях наявності деревних відходів (підприємств лісозаготівлі і деревообробки). Висока механічна міцність вуглецевого композиту і відсутність схильності до самозаймання дозволяють ефективно вирішити питання транспортування матеріалу від місця виробництва до споживачів.

Для роботи установки застосуємо і зріджений газ, що забезпечує її мобільність і незалежність від наявності магістрального природного газу. Особливо цікаве використання попутних газів нафтових родовищ — практично безкоштовної сировини, що в даний час спалюється у факелах. Крім того, завдяки присутності в попутних газах або зрідженому газі важчих вуглеводневих складових продуктивність установки значно зростає.



Рис. 2.29. Схема технологічного процесу виробництва вуглецевого композитного матеріалу з деревних відходів

РОЗДІЛ 3. ТУГОПЛАВКІ МАТЕРІАЛИ

Застосування особливо тугоплавких матеріалів є одним з важливих напрямків розвитку сучасної техніки. Перш за все це зумовлено підвищенням робочих температур енергетичних, транспортних та інших установок. Саме рівень освоєння високих температур багато в чому визначає досягнення й перспективи атомної енергетики, космічної та ракетної техніки, металургії, хімії й багатьох інших галузей.

Тугоплавким матеріалам звичайно властиві й високі механічні якості, хімічна стійкість та інші, що зумовлює доцільність їхнього використання і за порівняно низьких температур. Широкі можливості щодо створення таких матеріалів відкриває застосування безкисневих тугоплавких сполук. Останні можна підрозділити на три основні групи:

1. Металоподібні сполуки, які утворюються переважно перехідними металами з такими елементами, як бор, вуглець, кремній та азот. Ці сполуки мають високі температури плавлення і твердість, хімічну стійкість, низькі показники швидкості випаровування та пружності пари, металевий характер провідності, помірні значення роботи виходу електронів, деякі з них - високі температури переходу до надпровідного стану. У перехідних елементів – незавершені внутрішні електронні оболонки (d-елементи з наповненими 3d-, 4d-, 5d-і 6d-і-оболонками; f-елемент и- з незаповненими 4f-облолонками і т. д.)

2. Неметалеві тугоплавкі сполуки, до яких належать карбіди та нітриди бору, кремнію, алюмінію, силіцид бору. Ці сполуки являться неконгруентно при температурах 3273...3773 К, вони є діелектриками або напівпровідниками з широкою забороненою зоною, їхня твердість коливається від низьких показників (для гексагонального нітриду бору) до показників, що перевищують твердість відомих матеріалів.

3. Металеві тугоплавкі сполуки - взаємні сполучення металів, які й мають в основному властивості металів, - інтерметаліди.

Унікальними властивостями безкисневих тугоплавких сполук визначаються широкі галузі їхнього застосування. Вони використовуються у створенні вогнетривких, твердих та зносостійких матеріалів для хімічної, радіо-, електротехнічної промисловості, ядерної і ракетної техніки тощо.

3.1. Карбіди

Основою високотемпературних матеріалів все частіше стають тугоплавкі карбіди перехідних металів, яким притаманні високі температури плавлення, велика твердість, антикорозійні властивості у сполученні з комплексом важливих електрофізичних характеристик. Температура розм'якшення багатьох карбідів вища за 3 273 К, а температура плавлення сягає найвищих значень. З простих карбідів найбільш тугоплавкими є карбід гафнію - 4 160 К і карбід танталу - ТД11 - 4 150 К.

Перші дослідження карбідів проведені близько 100 років тому французьким хіміком і металургом Анрі Муассоном, потім продовжені вченими інших країн. Та найважливіших результатів досягнуто за останні 40...50 років - часу, коли розроблювались нові методи отримання цих сполук, досліджувались їхня кристалічна та електронна структури, глибоко вивчались фізичні, хімічні й теплофізичні властивості. На початок 70-х років чітко намічається новий період, для якого характерні розробка принципово нових інтенсивних методів їх отримання, використання накопиченої інформації для «конструювання» карбідних фаз із заданими властивостями.

Склад, структура і властивості карбідів змінюються в широких межах. Деякі з них вирізняються виключно високою хімічною міцністю, інші легко розкладаються навіть за порівняно низьких температур. В окислювальній атмосфері за високих температур усі карбіди окислюються, однак їхній опір окисненню звичайно вищий, ніж у тугоплавких металів і графіту. Поведінку карбідів слід розглядати у зв'язку з тією атмосферою, в якій вони знаходяться. Здатність зберігати задовільні механічні властивості при високих температурах дозволяє віднести карбіди до високотемпературних матеріалів.

Хоча бінарні карбіди добре вивчені й застосовуються в промисловості та техніці, все ж вони мають обмежені перспективи щодо отримання широкого спектра властивостей. У зв'язку з цим з'являється все більше досліджень, спрямованих на вивчення потрійних і, взагалі, багатокомпонентних карбідів, систем, в яких вони утворюються, на розвиток методів і підходів до розуміння їхніх властивостей.

Відомі методи отримання карбідів можна розподілити таким чином:

1. Синтез із елементів.
2. Відновлювання оксидів вуглецем.
3. Осаджування з газової фази.
4. Електроліз розплавлених середовищ.
5. Хімічне виділення зі сплавів.

Методи електролізу розплавлених солей і хімічного виділення зі сплавів малопродуктивні, потребують проведення додаткового очищення від домішок. Через низьку ефективність не знаходять широкого промислового застосування.

Існуючі промислові методи отримання тугоплавких карбідів зводяться головним чином до синтезу з простих речовин і відновленню оксидів металів вуглецем у печах опору в контрольованому середовищі водню, іншого відновного газу або у вакуумі. Ці методи є малопродуктивними, внаслідок чого вартість отримуваних продуктів порівняно висока.

До числа нових належить метод плазмохімічного синтезу. Сутність його полягає в тому, що в умовах низькотемпературної плазми (5 000... 10 000 К) усі частинки (або значна кількість їх) переходять у збуджений стан, набувають високої кінетичної енергії та реагують один з одним з підвищеною активністю й високими швидкостями. Тому хімічні реакції в плазмі відбуваються практично миттєво (частки секунди), що відкриває

можливості суттєвого підвищення продуктивності процесу. Вибір певних умов взаємодії активних частинок дозволяє порівняно легко регулювати та оптимізувати плазмохімічні процеси.

В результаті здійснення реакцій у газовій фазі та в безелектродних розрядах отримуються продукти високої чистоти.

Внаслідок присутності в плазмі вільних електронів, з широким енергетичним спектром, мають-місце процеси електронного обміну між остовами атомів та електронним газом. Це збільшує можливість локалізації валентних електронів у найбільш енергетично стабільних електронних конфігураціях і забезпечує умови для утворення зовсім нових сполук, які неможливо отримати за звичайних умов. Це стосується не тільки карбідів.

Достоїнствами методу плазмохімічної о синтезу також є можливість використання важкопереробленої мінеральної сировини, простота технологічних схем, пов'язана з одностадійністю процесу, мініатюризація обладнання, можливість створення замкнених технологічних циклів. Останнє с вельми важливим, оскільки при синтезі карбідів дозволяє уникнути виділення в оточуюче середовище великих кількостей моноокису вуглецю.

При плазмохімічному синтезі карбідів в якості вихідних речовин використовують метали, їхні окисли та галогеніди, вуглецевмісною сировиною в основному є різні вуглеводні, хлоровмісні органічні сполуки та, у деяких випадках, вуглець у вигляді графіту.

Найширше в техніці використовують карбід кремнію, карбідтитану і карбід бору.

Карбід кремнію

Карбід кремнію - це матеріал з широким комплексом корисних якостей: електротехнічних, антикорозійних, міцніших. Завдяки цьому він усе ширше впроваджується в техніку. Висока твердість дозволяє використовувати його як абразив, а жаростійкість та хімічна інертність - в якості вогнетривкого конструкційного й захисного матеріалу в металургії, машинобудуванні, хімічному апаратобудуванні.

На теперішній час показано можливість успішного застосування карбіду кремнію в ракетобудуванні - для виготовлення деталей камер згоряння та сопел ракетних двигунів, що працюють при температурах, перевищуючих 2 800 К, але в слабоокиснювальному середовищі. Використовуються також складні карбонітриди кремнію, відомі під назвою «ніафрекс».

Відомо, що карбід кремнію та нітриди при температурах, вищих за 2 500 К, дисоціюють у твердому стані, тому використовуються в ракетній техніці як аблюючі матеріали, у тому числі й для спускних апаратів.

Існують дві основні кристалічні модифікації карбіду кремнію: кубічна β-модифікація та гексагональна α-модифікація.

Механічні та теплофізичні властивості карбіду кремнію

Лінійний коефіцієнт термічного розширення

α (при 298...1 273 К) = 5,12 10^{-6} 1/К:

α (при 298...2 273 К) = 5,94 10^{-6} 1/К;

β (при 473 К) =3,8 10^{-6} 1/К;

β (при 1 073 К) = 5,2-10^{-6} 1/К.

Коефіцієнт теплопровідності

при 290 К = ~ 42 Вт/(м·К);

при 1 000 К = ~ 19,5 Вт/(м·К);

при 1 500 К = ~ 13 Вт/(м·К).

Таблиця 3.1. Фізичні та електрофізичні властивості карбіду кремнію

Формула	SiC
Молекулярна маса	40,1.
Температура плавлення	3103 ± 40 К при 3,5 МПа, при атмосферному тискові розкладається;
Колір	чистий Р- SiC – жовтий;
	чистий а- SiC - безбарвний;
	а- SiC, легований N, P - зелений;
	а- SiC, легований А1 - блакитний, чорний;
	а- SiC, легований В - коричневий, чорний.
Густина	при 293 К - 3214 кг/м^3;
	при 1 273 К - 3125 кг/м^3;
	при 2 273 К - 3075 кг/м^3.
Параметри кристалічної гратки	β-фаза, α_0 = 4,36 Å; а-фаза, a_0 = 3,08 Å; c_0 = 5,05 Å.

Межа міцності при розтяганні

при 290 К -18 МПа;

при 1 000 К = 220 МПа:

при 1 500 К = 230 МПа.

Межа міцності при стисненні

при 290 К = 800 МПа;

при 1 000 К = 600 МПа;

при 1 500 К = 400 МПа;

при 2 000 К = 160 МПа.

Модуль пружності

при 290 К = 386 ГПа;

при 100 К = 373 ГПа;

при 1 500 К = 350 ГПа.

Раніше вважалося, що β-SiC є низькотемпературною модифікацією, яка при 2 400...2 500 К переходить в α-SiC, однак останні праці показали, що α -SiC може утворюватись поряд з β-sic при температурі, нижчій за 2 400 К. Водночас β-SiC був отриманий при температурі близько 3 000 К. Ці фактори свідчать, що питання стосовно співвідношення а- і β-SiC ще не вичерпане.

Силіційований графіт

Карбід кремнію в природі не зустрічається, тому необхідність у ньому задовольняється за рахунок промислового отримання. Як було зазначено вище, графіт, будучи високотемпературним матеріалом, має дуже низькі твердість та опір окисненню і горить на повітрі вже при температурі близько 700 К. Одним з методів підвищення зазначених характеристик є силіціювання графіту, яке дозволяє підвищити його ерозійну та корозійну стійкість. Силіціювання - це процес утворення карбіду кремнію на поверхні графітових виробів або в об'ємі.

Графіту властива дуже низька твердість, яка дорівнює 1,0 за Моосом; отриманий в процесі силіціювання карбід кремнію має твердість досить високу - 9,2...9,5.

Отримують карбід кремнію при взаємодії кремнію або окису кремнію з вуглецем при температурах 2 500...2 800 К на повітрі та при температурі 1 720 К - у вакуумі.

Існують два методи силіціювання графіту:

1. Об'ємне силіціювання.

2. Поверхневе силіціювання.

Силіціювання може бути проведене з рідкої або парової фази кремнію. Крім того, існує метод нанесення вже чистого карбіду кремнію на поверхню графіту.

Вибір методу силіціювання обумовлений призначенням силіційованого графіту, його вихідними властивостями: пористістю, реакційною здатністю, міцністю. Якість силіціювання залежить від його методу та якостей вихідного графіту.

Графіт, що його використовують для об'ємного силіціювання, повинен мати високий ступінь пористості; для поверхневого силіціювання застосовують графіти з більшою густиною.

У графіту, призначеного для об'ємного силіціювання, пори мають бути дрібними відкритими, він не повинен мати крупних пор, оскільки в останніх може залишатися вільний кремній, що призводить до зниження термостійкості. Оптимальна пористість ~ 50 %.

Об'ємне силіціювання проводиться в електропечах опору в атмосфері азоту. При цьому утворюються SiC, Si_3N_4, SiN, Si_2N_3. Температура силіціювання 2 370...2 470 К. При силіціюванні використовують графіти марок ПЗ-40, ПЗ-25, ПРоГ-2 400, ПБ і Б.

Поверхневе силіціювання проводять чотирма різними методами:

1. Суспензію «бакеліт + графітовий пил» наносять на поверхню виробу шляхом занурювання, після чого її полімеризують. Таким чином утворюється активований вуглецевий шар. Далі виріб поміщають у графітовий тигель з підстилкою із кремнію. За температури 2275 К в індукційній печі при залишковому атмосферному тискові 2 мм. рт. ст. відбувається насичення графіту парами кремнію та утворення карбіду кремнію. По завершенні процесу проводять механічну доводку виробу.

2. Виріб занурюють у засипку «Si, SiO_2 і SiC + нафтовий кокс» і нагрівають у печі Таммана при температурі 2020...2270 К, після чого проводять механічну обробку виробу.

3. На поверхню виробу наносять суміш SiC + Si на основі поліметилметакрилату і здійснюють нагрівання до 2 275 К в індукційних печах у середовищі аргону; далі - механічна обробка.

4. Поверхневе силіціювання в глибокому вакуумі. На поверхню виробу наносять дрібний порошок кремнію у вигляді суспензії на спирті й нагрівають до температури розплавлення кремнію (1 720 К) при залишковому атмосферному тискові 10~4...10~5 мм рт. ст. Розміри виробу при цьому не змінюються. Тривалість витримування за максимальної температури - не більше години, тоді як при інших методах вона складає не менше 8... 12 годин.

З метою отримання щільного шару карбіду кремнію у структурі графіту операція силіціювання проводиться 3...5 разів. Слід зазначити, що це стосується всіх методів.

Скорочення часу витримки і значне зниження температури при вакуумному силіціюванні пояснюється утворенням активних поверхонь і вільних водневих зв'язків за рахунок видалення газу з графіту при нагріванні його в глибокому вакуумі.

Механічну обробку при вакуумному силіціюванні проводити не потрібно, тому що утворення карбіду кремнію відбувається в структурі графіту.

Крім силіціювання іноді застосовують боросиліціювання. До борування вдаються рідко, бо карбід бору є крихким і менш термостійким.

Силіційований графіт - ерозійно- та корозійностійкий матеріал, він поєднує в собі високу жароміцність та стійкість проти багаторазових теплообмін, тому знаходить застосування в ракетній техніці при створенні сопел, газоструменевих керм тощо.

Вироби з силіційованого графіту мають низьку газопроникність. Виготовлені з нього електронагрівачі при роботі в газових середовищах за температури, не вищій ніж 1 773 К, у кілька десятків разів стійкіші за ті, що зроблені із звичайного графіту. Щоправда, у силіційованого графіту, як і в чистого SiC, є температурне «вікно», в якому експлуатація їх небажана, - це температури від 1 175 К до 1 275 К. Силіційований графіт стійкий стосовно впливу агресивних середовищ, що відкриває можливість широкого використання його в хімічному машинобудуванні - для виготовлення ущільнювальних кілець, підп'ятників, радіальних підшипників тощо. Із

силіційованого графіту виготовляють вогнетривкі вироби, призначені для плавки кольорових металів; захисну арматуру заглибних термопар, використовувану при вимірюванні температури розплавлених чавуну, міді, цинку та інших металів; касети для отримання металево-скляних спаїв у радіотехнічній промисловості. Механічна обробка виробів із силіційованого графіту за необхідністю проводиться алмазним інструментом.

Карбід титану

Карбід титану має хороші механічні властивості при помірно високих температурах (до 1 275 К), завдяки чому він є цінним як матеріал для деталей газових турбін. Він має перспективи і в якості вогнетривкого матеріалу до температури 3 000 К.

Поліпшення таких якостей карбіду титану, як термостійкість і жароміцність, досягається за рахунок використання зв'язного матеріалу, - його роль можуть виконувати тугоплавкі метали.

Останнім часом карбід титану знайшов застосування в якості бар'єрного матеріалу між вольфрамовим облицюванням і графітовою обоймою у вкладиші критичного перерізу сопла РДТП.

Основні фізико-механічні властивості карбіду титану

Колір	сірий з металевим блиском
Густина	4,85 103 кг/м^3
Температура плавлення	3 413 К
Температура кипіння	4 793 К
Кристалічна решітка	кубічна гранецентрована
Твердість за Моосом	8...9
Коефіцієнт термічного розширення	7,4-10"6 град."1

Хімічні властивості карбіду титану

- слабко реагує з CO; з CO_2 при температурі, вищій за 1 475 К, реагує з утворенням TiO_2;
- розчинний в азотній кислоті;
- нерозчинний у воді та в соляній кислоті;
- стійкий в атмосфері азоту до 2 775 К;
- окиснюється у кисні за високих температур (> 1 273 К).

Карбід бору

Карбід бору має надзвичайно широкий комплекс хімічних, фізичних і механічних властивостей. Завдяки цьому він широко застосовується у техніці, хоч відносно висока вартість його обмежує використання.

З розвитком атомної енергетики карбід бору почали використовувати в атомних реакторах як матеріал для стержнів, регулюючих перебіг ядерних

реакцій, оскільки в його складі присутні атоми бору 10B, в яких переріз захвату нейтронів дуже великий.

Карбід бору являє собою вдале сполучення двох елементів, яке має більш високу жароміцність і жаротривкість, ніж вихідні матеріали. Висока твердість (третій за цим показником матеріал після алмазу та кубічного нітриду бору) у сполученні з інертністю по відношенню до кислот, лугів і деяких рідких металів дозволили йому зайняти важливе місце серед матеріалів, використовуваних для деталей ракетних двигунів, газових турбін і т. ін.

Карбід бору стійкий проти окиснення на повітрі до 1 273 К, але швидко окиснюється за більш висох температур, особливо у середовищі кисню. Йому властива низька пружність дисоціації при високих температурах.

Технічний карбід бору можна отримати кількома методами: прямий синтез із елементів; відновлювання борного ангідриду (B_2O_3) або борної кислоти (H_3BO_3) вуглецем; відновлювання борного ангідриду магнієм у присутності вуглецю; відновлювання галогени дів бору воднем у присутності вуглецю; осаджування з газової фази. Найширшого розповсюдження отримали методи відновлення оксиду бору за реакцією

$$2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6\ CO.$$

Вуглецеве відновлювання здійснюють за різних температурних умов у печах різних конструкцій: дугових, графітовотрубчастих печах опору та у вакуумних електропечах. У промисловості карбід бору добувають у трифазових дугових електропечах у періодичний спосіб.

У карбіду бору ромбоедрична решітка з параметрами: а = 0,560 нм, с= 1,212 нм.

Таблиця 3.2 Фізико-механічні властивості карбіду бору

Твердість за Моосом	9,3
Температура плавлення	2 723 К
Питомий електроопір (при 293 К)	0,3...0,8 Ом·см
Коефіцієнт теплопровідності	
(при 293...698 К)	29,26...83,6 Вт/(м·К)
Межа міцності (при 293 К)	2 910МПа
Межа міцності при вигині (при 293 К)	309 МПа
Густина	2,5103кг/м^3
Термічна стійкість циклів в інтервалі 1 473...298 К	1/2

Наведені властивості карбіду бору свідчать про те, що, незважаючи на високу міцність, він є найменш термостійким матеріалом. Це пояснюється його низькою тепло- та електропровідністю, які, у свою чергу, зумовлюють його незадовільні релаксаційні здатності. У зв'язку з цим карбід бору використовують сумісно з іншими сполуками, наприклад з нітридом бору, нітридом кремнію і карбідом кремнію.

Деталі з усіх карбідів отримують методами гарячого пресування і гідростатичного пресування з подальшим спіканням; іноді використовують холодне видавлювання з подальшим спіканням.

Карбіди ніобію, гафнію, вольфраму, танталу серед карбідів тугоплавких перехідних металів займають особливе місце, що зумовлюється їхньою будовою, якостями й значенням у техніці. Вищенаведені карбіди, незважаючи на їхню високу температуру плавлення, не знаходять широкого вжитку в якості жароміцних матеріалів через те, що мають низьку термостійкість; до того ж це вельми дефіцитні високовартісні матеріали.

Таблиця 3.3. Деякі фізико-механічні властивості карбідів

Матеріал	Густина, кг/м^3	Температура плавлення, К	Твердість за Моосом
Карбід ніобію (NbC)	7,2 10^3	3773	9...10
Карбід гафнію (HfC)	12,2-10^3	4173	9
Карбід вольфраму (WC)	17,2-10^3	3133	9
Карбід танталу (TaC)	14,5 10^3	4153	9

Слід зупинитися на карбідах вольфраму їх існує декілька. Усі вони мають температуру плавлення, нижчу за температуру плавлення металевого вольфраму, яка складає 3 685 К. У вкладишах критичного перерізу сопла твердопаливних двигунів використовується графіт з облицюванням із псевдосплаву W + Си. У процесі роботи двигуна карбіди вольфраму, що утворюються на межі W - графіт, з металевим вольфрамом дають легкоплавкі евтектики, які призводять до прогарів облицювань. Щоб запобігти цьому, між графітом і вольфрамом треба обов'язково створювати тонкий шар (близько 0,5 мм) з карбіду титану або карбіду танталу [31, 49, 50].

3.2. Нітриди

Подальший розвиток багатьох галузей народного господарства тісно пов'язаний з розробкою матеріалів, що мають підвищені експлуатаційні характеристики і спеціальні фізико-хімічні властивості. Серед хімічних сполук, які в ряді випадків дозволяють розв'язати поставлені задачі, важливе місце належить нітридам - сполукам металів або неметалів з азотом.

Нітриди можуть використовуватись для створення матеріалів і виробів, які поряд з високою термічною та хімічною стійкістю мають також електроізоляційні або напівпровідникові властивості, гарну зносостійкість та інші цінні якості.

Перехідні елементи III, IV, V і VI груп періодичної таблиці утворюють нітриди з високою температурою плавлення. Нітриди елементів IV, V і VI груп характеризуються металевим блиском і дуже високою твердістю.

Нітриди елементів VI групи - хрому, молібдену й вольфраму - внаслідок високої пружності парів дисоціації при температурах, перевищуючих 1 775 К, не можна розглядати як вогнетривкі матеріали.

Намагання використовувати тугоплавкі нітриди в якості вогнетривких матеріалів не привели до позитивних результатів через їхню виключно високу крихкість і низьку жаротривкість. Та в якості домішок до інших вогнетривких матеріалів нітриди можуть виявитися досить перспективними. На сьогодні випуск виробів із карбідів з нітридною зв'язкою вже досягнув промислового масштабу.

З числа міцних тугоплавких нітридів заслуговують на увагу нітриди берилію, бору, алюмінію та кремнію.

Отримання нітридів

Використання того чи іншого методу для отримання нітридів залежить від належного ступеня чистоти кінцевого продукту.

У результаті взаємодії азоту чи аміаку із сумішшю вуглецю й оксиду металу отримуються нітриди, забруднені вуглецем і киснем. Нерідко вдаються до прямого синтезу елементів: отримання нітридів стехіометричного складу цим методом потребує тривалого витримування порошкоподібного металу в атмосфері азоту при температурах, перевищуючих 1 275 К. Для проведення синтезу краще застосовувати замість молекулярного азоту аміак, тому що під час дисоціації останнього виділяється азот з більш високою хімічною активністю.

Метод взаємодії азоту або аміаку з галоїдними сполуками металів мас місце у виробництві нітридів високого ступеня чистоти. Іноді галоїдна сполука може існувати у вигляді кондиційованої фази, у цьому випадку розділення продуктів реакції і виділення нітриду здійснюється шляхом випаровування галоїдної сполуки або вилуговування, якщо нітрид не розкладається під дією води. Для здійснення цього процесу пари галоїдної сполуки металу в суміші з азотом або аміаком, а також воднем - у випадку застосування важковідновних галоїдних сполук - приводять до зіткнення з розпеченою поверхнею, на якій висаджується нітрид при температурі, звичайно перевищуючій 1 275 К.

Незважаючи на виключно високу температуру, нітриди легше дисоціюють, ніж оксиди та сульфіди. З цієї причини суттєво обмежується їхнє застосування в умовах глибокого вакууму.

Крім високої леткості, нітриди мають ще один недолік, який полягає в труднощах їхнього отримування. Тому при вишукуванні для атомної промисловості вогнетривких матеріалів, які не містять кисню, головної уваги було надано сульфідам, а не нітридам.

Оскільки температура плавлення нітридів відносно висока, сфера застосування їх як вогнетривких матеріалів в основному обмежується не температурою плавлення, а тією, при якій посилюється процес дисоціації.

Нітриди бору та кремнію

Бор і кремній часто розглядають як неметали, однак нітриди бору і кремнію багато в чому подібні до нітридів інших металів. Нітриди цих елементів утворюються при їхній взаємодії з аміаком або азотом, а також при розкладанні сполук елементів з аміногрупою за реакціями

$$B(NH_2)_3 \rightarrow BN + 2NH_3;$$

$$3Si(NH_2)_4 \rightarrow Si_3N_4 + 8NH_3.$$

Останній метод застосовують у промисловості для виробництва нітридів лужних металів.

Нітрид BN можна отримати, пропускаючи через трубу, нагріту до 775... 1 275 К, суміш пароподібних $BC1_2$, NH_3 та водню. З метою підвищення повноти перебігу реакції через трубу пропускають потім азот протягом години при температурі 1 275 К. В результаті отримують продукт, який містить 99,4 % BN. У подібний спосіб, використовуючи $SiCl_4$, можна здобути Si_3N_4.

Si_3N_4 знайшов застосування у промисловості в якості зв'язного у вогнетривких матеріалах на основі карбіду кремнію. Використання нітриду кремнію як зв'язного у виробах з карбіду кремнію дає ряд переваг у порівнянні з широко розповсюдженого зв'язкою - окисом алюмінію. Ці переваги полягають у більш високій теплопровідності, а також у тому, що з карбіду кремнію із зв'язним з нітриду кремнію можна виготовити вироби складної конфігурації з більш точними розмірами.

Кристалічна структура нітриду BN аналогічна структурі графіту, тобто вона належить до гексагональної типу В12. Параметри кристалічної решітки BN такі: а = (2,51 ± 0.02) А, с = (6,70 ± 0,04) А. Внаслідок близькості за кристалічною структурою BN, так само як і графіт, має масну на дотик поверхню.

Завдяки дуже високому питомому опорові при підвищених температурах (1 900 Ом·см при 2 275 К) BN з успіхом використовують для теплової ізоляції в індукційних печах. Його застосовують також для фарбування форм у виробництві електроізоляторів високої напруги, які повинні мати дуже розвинену (20 000...40 000 $см^2г^{-1}$) і одночасно гладку поверхню, для покривання вогнетривких ізоляторів у апаратах автоматичного зварювання, для створення підкладок, на яких має проводитись спікання виробів з борних порошків.

Звичайно BN входить до складу наконечників електродів в ігнітронах, його можна використовувати як теплостійке мастило завдяки лускатій (графітовій) структурі.

Нітриди берилію та алюмінію

У нітридів берилію та алюмінію дуже схожі хімічні властивості. Обидва можна отримувати шляхом прожарювання чистих металів в атмосфері азоту або аміаку.

Про нітриди алюмінію відомостей значно більше, ніж про нітрид бору. Нітрид алюмінію утворюється при нагріванні на повітрі до температури 1 725... 1 835 К суміші вуглецю й тонко подрібненого окису алюмінію або бокситу:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO.$$

Під час наступної обробки продукту реакції водою виділяється аміак:

$$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$$

Подібно до нітриду алюмінію, нітрид берилію Be_3N_2 стійкий на повітрі й дуже повільно розкладається у киплячій воді. Обидва нітриди легко окиснюються при температурі 1 275 К.

За температури плавлення (2 475 К) Be_3N_2 починає розкладатися, при цьому пружність дисоціації досягає 1 атм. за температури близько 2 673 К. Через розкладання Be_3N_2 його температуру плавлення було виміряно лише в атмосфері азоту.

Плавиться AlN при температурі близько 2 473 К. Пружність дисоціації його досягає 14 мм. рт. ст. при температурі 2 123...2 173 К.

Залежно від температури B_3N_2, і AlN можна отримати в аморфній або кристалічній формі. Зважаючи на високу пружність дисоціації, ці нітриди можуть бути використані для транспіраційного охолодження.

Нітриди скандію, ітрію, лантану та рідкісноземельних елементів

Чисті нітриди скандію, лантану, празеодиму, неодиму, самарію, тербію та ербію можна отримати, піддаючи нагріванню суміш вуглецю й окису відповідного металу в атмосфері азоту:

$$M_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2MN + 3CO.$$

В якості відновника замість вуглецю застосовують алюміній, магній чи їхні сплави. Нітриди металів, що розглядаються, отримують також прямим синтезом елементів і відновленням хлористих сполук металів натрієм в атмосфері азоту.

Нітрид селену має кубічну кристалічну решітку. Помітної леткості нітриду не спостерігається аж до температури плавлення.

Нітрид лантану повільно розкладається у вологому повітрі, виділяючи аміак. Припускається, що інші нітриди рідкісноземельних металів взаємодіють з водою аналогічним чином. Відмінності можуть спостерігатися лише у швидкості реакції: так, нітрид селену більш енергійно взаємодіє з водою, ніж нітрид лантану.

Нітриди скандію, ітрію, лантану й усіх без винятку рідкісноземельних металів мають гранецентровану кубічну кристалічну решітку типу NaCl. Слід очікувати, що зазначені нітриди будуть складовими компонентами високотемпературних надпровідників.

Відомі також нітриди актиноїдів, серед яких найбільш цікавими є нітриди урану й торію.

Нітриди титану, цирконію та гафнію

Нітриди титану й цирконію можна отримати всіма способами, описаними раніше. Нітрид титану в чистому вигляді (98 %) отримують при азотуванні суміші двоокису титану з вуглецем; нітрид цирконію, отриманий у такий самий спосіб, виходить дуже забруднений оксидами (10... 15 %). Нітрид гафнію можна отримати за допомогою цих самих методів.

Значно ускладнюється отримання нітридів ще й через те, що нітриди, карбіди цих металів, а у випадку з титаном і закис, ізоморфні, тобто всі вони мають гранецентровану решітку типу NaCl. Тому вуглець і кисень можуть проникати в кристалічну решітку нітридів та утворювати з ними складні тверді розчини, які не піддаються розділенню. Таким чином, у процесі отримання нітридів максимально високого ступеня чистоти не слід допускати їхнього зіткнення з киснем і вуглецем.

Нітриди титану, цирконію і гафнію характеризуються дуже високою твердістю і під значним тиском плавляться за досить високої температури без випаровування та розкладання. Вони дуже стійкі щодо дії кислот, але розкладаються в розплавлених лугах і киплячих розчинах лугів з виділенням аміаку. Нітриди усіх металів, що ми їх розглядаємо, мають жовто-коричневий колір; після спікання вони набувають золотистого металевого блиску.

Нітриди ванадію, ніобію і танталу займають немовби проміжне положення між високоміцними нітридами металів III і IV груп періодичної таблиці Менделєєва і нітридами хрому, молібдену та вольфраму, які нестійкі за високих температур. Застосування в техніці вони поки що не знайшли.

Фізико-механічні та хімічні властивості нітридів

Теплофізичні властивості. У кристалах неметалевих нітридів перенесення тепла здійснюється переважно фононами, тобто за рахунок коливань кристалічної решітки. Рівень фононової теплопровідності визначається також ангармонійністю коливань решітки, зумовленою різницею атомних мас елементів. Так, нітриди бору, алюмінію, кремнію, атомні маси котрих близькі до атомних мас вуглецю й азоту, мають теплопровідність вищу, ніж у нітридів важких перехідних металів.

З підвищенням концентрації домішок теплопровідність кристалів неметалевих нітридів знижується. Найбільше впливає на рівень теплопровідності та її температурну залежність зміна пористості й фазового

складу, а також розчинні домішки в разі утворення твердих розчинів з широкою зоною гомогенності.

Електрофізичні властивості. Електрична або напівпровідникова природа неметалевих тугоплавких нітридів зумовлює надзвичайно сильний вплив домішок і дефектів кристалічної решітки, а також наявність пористості, зв'язок та інших фазових складових.

Різні за змістом домішок та інших дефектів, зразки без кисневої кераміки здатні на кілька порядків змінити свої електрофізичні властивості, а також характер залежності цих властивостей від температури й частоти електромагнітного поля. Електропровідність і її температурна залежність визначаються природою і концентрацією електричноактивних (донорових або акцепторних) домішок, розчинених у решітці, наявністю інших фазових складових, їхнім вмістом і характером розподілу (мікроструктурою).

Температурна залежність провідності всіх неметалевих тугоплавких сполук має характер, типовий для діелектриків або напівпровідників, тобто спостерігається зростання значень цих характеристик з підвищенням температури в зоні власної провідності. Для різних видів кераміки на основі гексагонального нітриду бору температурна залежність електроопору типова для напівпровідників з більш широкою забороненою зоною. За низьких температур провідність BN має електронний характер, а за високих - іонний. Величина електроопору залежить також від чистоти й пористості матеріалу. Найрізкіше впливає на зменшення опору домішка кисню. Так, підвищення вмісту B_2O_3 в BN до 10 % знижує величину електроопору на 4 порядки.

Для кераміки на основі нітриду бору характерно зберігання високих значень електроопору аж до температур 1 373... 1 473 К.

Нітрид алюмінію, як і нітрид бору, відноситься до діелектричних матеріалів. З підвищенням температури діелектрична проникність A1N збільшується; оскільки кераміка на його основі має підвищену теплопровідність, її можна розглядати як перспективний діелектричний та електроізоляційний матеріал, здатний до експлуатації в умовах підвищених температур і за необхідності інтенсивного тепловідведення через кераміку.

Нітрид кремнію як діелектрик та ізолятор вивчений більш детально порівняно з нітридами бору й алюмінію. Це пояснюється підвищеним зацікавленням стосовно дослідження структури і властивостей окремих фазових складових та матеріалів у системах SiMe - O - N, а також детальними технологічними розробками керамічних спечених, гарячепресованих газофазових матеріалів на основі нітриду кремнію. Для матеріалів цієї групи електрофізичні властивості є провідними при оцінюванні їх щодо застосовності в різних електро- і радіотехнічних пристроях. Нітрид кремнію є діелектриком, в якому за допомогою різних методів порошкової та газофазової технологій можна формувати задані структурні стани за участю діелектричних напівпровідникових або металевих фаз.

Механічні властивості. Нітриди з ковалентним зв'язком є основою для утворення конструкційних та інструментальних безкисневих керамічних матеріалів, для яких механічні властивості є провідними. Для цього класу

матеріалів специфічною особливістю є висока твердість та межа текучості в широких інтервалах температур, суттєво перевищуючих відповідні властивості металевих сплавів. У той же час безкиснева кераміка належить до крихких матеріалів, які не виявляють макроскопічної пластичності при навантажуванні та руйнуванні аж до температур дисоціації сполук, які служать їхньою основою. Для кристалів ковалентних нітридів характерна низька рухомість дислокацій. Усі ці особливості визначають можливості стосовно створення унікального класу конструкційних матеріалів, які вирізняються найбільшою серед відомих матеріалів твердістю, стійкістю до деформування і стабільністю механічних властивостей у широкому інтервалі температур.

Нітрид кремнію і фази високого тиску нітриду бору є високотвердими речовинами. Висока міцність спрямованих sp-зв'язків у ковалентних кристалах визначає і високий модуль пружності.

Наведені дані щодо механічних властивостей безкисневої кераміки за кімнатної температури (табл. 3.4) дозволяють зробити висновок про те, що цей клас матеріалів вирізняється високою твердістю та жорсткістю. Рівень міцності й тріщиностійкості може змінюватись в широких межах залежно від фазового складу й пористості.

Для оцінки застосовності безкисневих керамічних матеріалів в умовах роботи під навантаженням за високих температур необхідно розглянути їхні жаростійкість, повзучість і термостійкість. Вплив температури на міцність для безкисневих керамічних матеріалів виражений значно слабкіше, ніж для металів та оксидної кераміки, оскільки рухливість дислокацій у ковалентних кристалах суттєво не змінюється в широкому інтервалі температур і крихкий характер руйнування зберігається аж до температур їхньої дисоціації. Підвищення температур у певному інтервалі може приводити навіть до деякого зростання міцності за рахунок релаксаційних явищ у міжзернинних та домішкових фазах

Таблиця 3.4. Значення мікротвердості н модуля пружності ковалентних карбідів і нітридів

Сполука	НВ, ГПа	ГПа	Примітка
B4C	49,5	200...400	Гарячепресований
a-SiC	28.9...33	384...486	Монокристалічний
p-SiC	25,6...27,6		Монокристалічний
BN_2		3,12...7,8	Радіаційно спечений
BN_2		80	Гарячепресований
BN_3	57,8		Гарячепресований
A1N	12,3		Гарячепресований
α-Si_3N4	45,3		Монокристалічний
(β-Si_3N_4	34,8...35,8		Монокристалічний
(a + p)Si_3N_4 + 1 % MgO	37,0	300...320	Полікристалічний

Примітка. НВ- мікротвердість; Е - модуль пружності.

Опір повзучості є структурно-чутливою якістю, залежною від розміру зернини, фазового складу, пористості й інших структурно-технологічних факторів. Найбільшу крипостійкість виявляють чисті однофазові полікристалічні матеріали на основі ковалентних нітридів.

У всіх випадках термічного навантаження матеріали з високою теплопровідністю й малим коефіцієнтом термічного розширення мають високу термостійкість. Найбільша термостійкість властива нітридо-кремнієвій кераміці, що має оптимальне сполучення низького коефіцієнта термічного розширення із задовільною термопровідністю й міцністю.

Хімічні властивості. Хімічні властивості безкисневої кераміки характеризують її здатність до взаємодії з елементарними речовинами та хімічними сполуками, що перебувають в конденсованому або газоподібному стані, а також визначають корозійну стійкість її по відношенню до рідких і газоподібних середовищ. Особливо важливе дослідження взаємодії з киснем повітря у широкому діапазоні температур, оскільки воно характеризує жаростійкість безкисневої кераміки й можливість її використання в якості вогнетривів у високотемпературних конструкціях.

Хімічна стійкість визначається як термодинамічною ймовірністю перебігу реакції взаємодії, так і кінетичними факторами. Кінетика лімітується швидкостями дифузії взаємодіючих атомів крізь утворюваний шар продуктів реакції.

Неметалеві сполуки, що ми їх тут розглядаємо, реагують з кисневмісними газовими середовищами з утворенням відповідних "оксидів:

$$4BN + 5O_2 = 2B_2O_3 + 4NO;$$
$$4AlN + 5\,O_2 = 2Al_2O_3 + 4NO;$$
$$Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_2 + 2N_2.$$

Кінетика процесів утворення твердих оксидних захисних плівок при окисненні неметалевих нітридів звичайно підкорюється параболічному закону, тому що лімітуючою стадією є дифузія елементів, що беруть участь у взаємодії, крізь шар оксиду, який знаходиться у конденсованому стані. Цю стадію прийнято називати «пасивним» окисненням. За певних температур відбувається руйнування захисних плівок, і тоді швидкість окиснення різко зростає, підкоряючись лінійному закону. Дана стадія відповідає режиму «активного» окиснення. Для нітриду бору перехід від «пасивного» до «активного» окиснення відбувається при 1 375...1 475 К, оскільки при цьому починає випаровуватись захисна плівка B_2O_3. Для нітриду алюмінію при температурі, вищій за 1 673 К, відбувається розтріскування плівки Al_2O_3, що також приводить до зростання швидкості окиснення.

Для нітриду кремнію перехід від стадії «пасивного» окиснення до «активного» пов'язаний зі зміною парціального тиску кисню. При високих парціальних тисках От окиснення Si_3N_4 відбувається згідно з реакціями

$$Si_3N_4 + 3O_2 = Si_3O_2 + 2N_2;$$
$$Si_3N_4 + 5O_2 = 3SiO_2 + 4NO.$$

При знижених парціальних тисках утворюється леткий монооксид кремнію:

$$Si_3N_4 + 3SiO_2 = 6SiO + 2N_2;$$
$$2Si_3N_4 + 3O_2 = 6SiO + 4N_2.$$

Окиснення супроводжується втратою маси за рахунок звільнення азоту.

Нітриди бору, алюмінію та кремнію стійкі по відношенню до металів I В і П В підгруп періодичної системи Менделєєва, а також у контакті з оловом і свинцем. Лужні та лужноземельні метали з нітридом кремнію утворюють відповідні силіконітриди або в при сутності кисню - складні оксинітридні тверді розчини. Нітрид бору, взаємодіючи з лужними металами, утворює шаруваті монохімічні сполуки, а нітрид алюмінію розчинює елементи III В підгрупи з утворенням твердих розчинів типу Al_xB_yN. Серед неметалевих тугоплавких сполук A1N і Si_3N_4 вирізняються найбільш високою стійкістю по відношенню до розплавлених сталей та деяких оксидних розплавів.

Безкиснева кераміка має велику хімічну стійкість по відношенню до кислот (за виключенням фосфорної та плавикової) і меншу до лугів.

Галузі застосування безкисневої кераміки

Розвиток сучасної техніки і технології визначається технічним рівнем ключових галузей промисловості, таких як енергетика, металургія, металообробка, електротехніка, електроніка, хімічна технологія. Великі досягнення в зазначених галузях техніки стали можливими завдяки використанню нових матеріалів.

Широке застосування нових керамічних матеріалів сприяє впровадженню принципово нових технологічних процесів, суттєвому підвищенню експлуатаційних параметрів машин, агрегатів, пристроїв порівняно з показниками, досягнутими при використанні традиційних матеріалів; економії коштовної й дефіцитної сировини, що входила до складу матеріалів, які використовувались раніше; економії паливних ресурсів за рахунок упровадження нового покоління двигунів та енергетичних агрегатів з підвищенням коефіцієнту корисної дії.

Поєднання високої міцності, зносостійкості, твердості з низькою густиною та стабільністю механічних властивостей у широкому діапазоні температур відкриває перед безкисневою керамікою перспективи щодо її використання в конструкціях, які піддаються інтенсивному впливу стаціонарних та динамічних навантажень за кімнатних та високих температур у сполученні з корозійною та ерозійною дією газових потоків, твердих частинок та інших агресивних середовищ. Запаси вихідної сировини

для виробництва без кисневої кераміки практично необмежені, а вартість керамічних виробів в умовах серійного виробництва невелика. Тому в теперішній час існують підстави для заміни різних зносостійких і жароміцних металевих сплавів, що містять у собі такі гостродефіцитні елементи, як вольфрам, молібден, кобальт, нікель та ін. Використання керамічних конструкційних матеріалів у двигунах замість названих металевих сплавів дозволить не тільки забезпечити суттєву економію коштовної та дефіцитної сировини, але й підвищити такі важливі експлуатаційні характеристики, як питома потужність, к. к. д., робоча температура, а також поліпшити економічні показники за рахунок зниження токсичності продуктів згоряння палива.

Успіхи в галузі безкисневої кераміки на основі SiC, Si_3N_4 і A1N, пов'язані з можливостями виробництва таких складних виробів, як лопатка, роторні та стопорні кільця газових турбін, поршні теплообмінних двигунів внутрішнього згоряння, ротори агрегатів турбонадування, підшипники тощо, дозволяють отримувати матеріал з міцністю при вигині, більшою за 1 000 МПа, за кімнатної температури, що незначно зменшується до температур 1 573... 1 623 К, при низькій густині.

У той же час жароміцні сплави мають верхню температурну межу використання, не вищу за 1 423...1 473 К, при суттєво вищій густині. Для керамічних конструкційних матеріалів характерні високий опір повзучості та розмірна стабільність деталей у робочому інтервалі температур. Слід відзначити, що кераміка відрізняється від металевих матеріалів більш високою крихкістю. Тому при конструюванні керамічних деталей та виборі умов їхньої експлуатації необхідно виключити або довести до мінімуму джерела концентрації напружень у матеріалі й забезпечити умови теплового та механічного навантаження, близькі до стаціонарних.

Для отримання керамічних виробів конструкційного призначення застосовується як технологія ротаційного або активованого спікання порошкових заготівок, так і техніка гарячого або гарячого ізостатичного пресування. Гарячепресовані матеріали мають більш високий рівень механічних властивостей у порівнянні з керамікою, отриманою методами ротаційного або активованого спікання.

Для нітридної кераміки характерні більш висока міцність і термостійкість, а для карбідної - високі показники теплопровідності та модуля пружності. Такі властивості зумовлюють основні шляхи застосування цих двох найбільш перспективних типів конструкційної кераміки. Так, для камер згоряння газотурбінних двигунів внутрішнього згоряння потрібна низька теплопровідність у сполученні з підвищеною термостійкістю. Даним вимогам відповідають матеріали на основі Si_3N_4 та сіалонів. Для різних теплообмінних пристроїв необхідні висока теплопровідність та хімічна стабільність. Елементи силової оптики лазерів потребують високої теплопровідності, низького коефіцієнта теплового розширення, високого модуля пружності.

Серед неорганічних матеріалів карбід і нітрид кремнію є одними з найбільш універсальних. Змінюючи як хімічний, так і фазовий склад безкисневої кераміки, можна в широких межах керувати провідними її властивостями [23, 31, 49].

РОЗДІЛ 4. НАНОМАТЕРІАЛИ

4.1. Нанокристалічні тверді тіла

Досягнуті до теперішнього часу великі успіхи фізичного матеріалознавства значною мірою обумовлені багаторічним і детальним вивченням структури й властивостей складних по складу монокристалічних і полікристалічних матеріалів *макроскопічного обсягу* — утримуючих у зразках до 1021-1025 атомів. Полікристалічні матеріали, як відомо, також складаються з макроскопічних (5-50 мкм) зерен-кристалітів. Тому не тільки моно-, але й полікристали мають *далекий порядок* розташування атомів: у випадку полікристалів *неупорядковані* границі зерен займають зовсім незначну частку від загального обсягу матеріалу.

Електричні, механічні, теплові, а також магнітні, надпровідної, напівпровідникової, корозійної й іншої необхідні для техніки властивості об'ємних матеріалів у цей час уже близькі до своїм максимально досяжним значенням. Очевидно, навряд чи можна домогтися істотного поліпшення якихось їхніх характеристик тільки за рахунок більше ретельної технології або шляхом зміни концентрації складових елементів.

Передбачається, що подальший прогрес в одержанні матеріалів з новими властивостями повинен бути пов'язаний з такими змінами в структурі речовини, які впливають на його *фундаментальні властивості,* певні в цей час, в основному, для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних уважається науковий напрямок в області фізичного матеріалознавства, пов'язане зі створенням і вивченням структури й властивостей матеріалів, які сконденсовані з малих кристаликів, кластерів, фрагментів, що мають обсяг усього 103-106 атомів. Матеріал з такою структурою іноді називають *наноструктурним композитом*.

Вже давно було виявлено, що зменшення розмірів блоків-кристаликів у речовині (у першу чергу, у металах і в сегнетоелектриках) може приводити до істотної зміни їхніх властивостей. Такі зміни з'являються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш помітні при розмірі зерен менше 10 нм. Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна від 40 до 150 нм іноді називають субмікрокристалевими; а якщо середній розмір зерна менше 40 нм, — не нанокристалевими. У цих випадках термін «далекий порядок» уже не застосуємо. Нові матеріали мають *ближній порядок* розташування атомів. До них ставляться добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). У таких речовинах технічні характеристики змінені досить значно, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, які в принципі не можуть бути отримані в матеріалах з далеким порядком розташування атомів. Слід зазначити, що наноструктурні неорганічні органічні й біологічні речовини існують у природі із часу еволюції життя на Землі. Очевидними свідченнями їх є мікроорганізми, чітко гранульовані мінерали в скелях, наночастки в бактеріях. Так, наприклад, подвійна спіраль

у ДНК має діаметр близько 2 нм, а рибосоми мають діаметр 25 нм Як відомо, розміри атомів становлять від 1 до 4 ангстремів, так що наноструктурний матеріал може містити від десятків до тисяч атомів.

Однак тільки в останні 10-15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології й знаходять застосування в багатьох областях техніки.

Нанотехнологія (основні визначення)

1. Нанокристаличні матеріали являють собою *особливий вид конденсованого стану речовини,* у якому незвичайні властивості обумовлені як особливими властивостями складових ці речовини малих кластерів-кристаликів, так і їхнім колективним поводженням, що залежить від характеру взаємодії між наночастицями.

2. *Нанотехнологія* являє собою науково-технічне на правління по створенню матеріалів, функціональних структур і приладів у нанометрових розмірів. У науковій термінології «нано» означає 10^{-9}: один нанометр (нм) дорівнює одного тисячної мікрометра («мікрона»), або одного мільйонної міліметра, або одного мільярдної метра. Надтонка мікроструктура, що має середній розмір фаз або гранул, шарів або ниток (кластерів) порядку або нижче 100 нм уважається наноструктурованою (або наноструктуровуваною). Саме завдяки малим розмірам блоків (часток, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

3. Дослідження й застосування *наноструктуровуваних матеріалів* являє собою одну з найбільш динамічних і швидкорозвинутих областей досліджень в одержання матеріалів і пристроїв, призначених для досить важливих застосувань в області техніки й медицини. Наноструктурні (НС) матеріали проявляють унікальні властивості в порівнянні з їхніми двійниками - звичайними об'ємними матеріалами. Наноструктурні матеріали містять у собі сучасні й майбутні технології одержання напівпровідників, каталізаторів, одержання матеріалів для очищення навколишнього середовища, біологічних матеріалів. Це - майбутнє електротехніки, техніки надміцних матеріалів, мікроелектроніки, оптики, біомедицини, науки про продукти харчування й фармацевтики.

4. У вихідних матеріалах, де є далекий порядок розташування атомів, *наноструктурний стан* із ближнім упорядкуванням може бути створено різними способами, основними з яких є:

- створення структури, де розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм;
- створення аморфних багатошарових структур з товщиною не більше 10 нм (у шарах реалізується структура ближнього порядку);
- утворення фрактальних структур.

5. Властивості НС речовин залежать від декількох їхніх характерних рис, наявність яких і пояснює унікальні властивості цих речовин:

- від високодисперсності зерен-гранул (< 100 нм) і розподілу їхніх розмірів;
- від хімічного складу складових фаз;
- від присутності на границях зерен гетерофазної структури, або ж від «вільної поверхні» зерен;
- від взаємодії між складовим частинами. Розмаїтість ефектів, обумовлених розмірами гранул у нанофазових матеріалах, використовується для керування їхніми властивостями. Наприклад, металеві малі частки служать високоефективними каталізаторами. Звичайна кераміка є досить тендітної, але із зернами нанометрового розміру нанокераміка стає пластичної, і її можна розкотити в тонкі стрічки.

6. При синтезі НС матеріалів з атомних або молекулярних вихідних речовин необхідно забезпечувати контроль різноманітних «наномасштабних особливостей», бажаних для кінцевого продукту. Загалом, всі використовувані фізичні й хімічні методи синтезу можна розділити на чотири групи:

I. Перша технологія містить у собі виробництво ізольованих надтонких кристалітів, що мають *стерильні вільні поверхні***.** Після цієї стадії треба процес консолідації (укрупнення) при кімнатній або при підвищеній температурі. Особливістю процесу є використання «ізоляції» НС матеріалу, наприклад, конденсацією його в інертному газі, або декомпозиція (розчленовування) початкових хімічних матеріалів (або прекурсорів) або випадання опадів з розчинів.

II. Хімічне нанесення у вакуумі (Chemical Vapor deposition = CVD**),** фізичний випар у вакуумі (Physical Vapor Deposition = PVD**)** і деякі *електрохімічні методи* використовуються для нанесення атомів або молекул матеріалу на підходящі підложки. Нанокомпозити можна одержувати нанесенням хімічно різних молекул як одночасно, так і по черзі.

III. Нові класи НС матеріалів можуть бути отримані шляхом *введення дефектів* у раніше зроблені кристали, наприклад, утворенням дислокацій або границь зерен. Настільки сильні деформації можуть бути внесені в кристал, якщо підкрутити його впливу високих енергій, наприклад, розмелюванню його в кульовому млині, при экструзії (пресуванні видавлюванням), при розколюванні або опроміненні високими енергіями.

IV. Остання група методів готування НС матеріалів ґрунтується на *кристалізації* або на випаданні в осад *з нестабільних станів* речовини (кристалізації з газової фази осадженні з пересичених твердих або рідких розчинів).

Нанофізика (основні напрямки)

Чому ж з'явився настільки великий інтерес до дослідження матеріалів у нанорозмірному стані? Справа в тому, що фундаментальні фізичні, хімічні й біологічні властивості речовин дивним образом змінюються, коли складові їхньої гранули зменшуються до нанометрових розмірів - саме завдяки їхній формі, хімічним властивостям поверхні й топології.

Наприклад, 6-нанометрові гранули міді мають в 5 разів вище твердість, чим звичайна мідь. Інший приклад — напівпровідник селенід кадмію Cd — може здобувати будь-яке фарбування спектра залежно від керованих по розмірах складових його гранул. Очевидно, що в Cd змінюється при цьому *величина забороненої зони* в спектрі електронних станів. Із цих двох прикладів видно, що властивості малих часток речовини в значній мірі відрізняються від властивостей масивного матеріалу.

Із цих причин до наноматеріалам виявився великий науковий і технічний інтерес, і ця область стала ареною досить активних досліджень. З'явилося нове подання про молекулярні технології, і очікуються подальші більші «прориви» у технології матеріалів, що дозволяють у майбутньому створювати їх «по-атомно» - атом за атомом.

Нанофізика охоплює велику галузь науки, де стикаються різноманітні розділи фізики, хімії й навіть біології. Ця «модна» дисципліна має більші перспективи застосування у військових, космічних а також у комерційних інформаційних і біологічних технологіях.

Яка ж головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних**?**

Легко помітити, що в таких речовинах *дуже великий коефіцієнт відносини поверхні до обсягу.* І чим менше розмір кластера, - тим більшою мірою превалює вплив властивостей поверхні над об'ємними властивостями. Грубо говорячи, можна навіть уявити собі, що наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості поверхні в об'ємні властивості. Залежно від співвідношення «поверхні до обсягу» кластерів, властивості тої або іншої речовини в наноструктуровуваній формі виявляються досить різноманітними. Управляючи розмірами й формою кластерів, цими властивостями можна цілеспрямовано управляти.

Давно відомо, що властивості поверхні твердого тіла істотно відрізняються від об'ємних властивостей. Справа в тім, на поверхні кристала звичайні електронні зв'язки розірвані, і рівноважна структура на поверхні облаштовується по іншому, чим в обсязі. На поверхні кристала з'являється *інша симетрія,* змінюються частоти коливання кристалічних ґрат *(частоти фононів),* на поверхні змінюється *температура Дебая* кристала й навіть *температури його плавлення.*

Описаний «розмірний» ефект найефективнішим образом впливає не тільки на фононний спектр, але й на *спектр стану електронів* (змінюється ширина забороненої зони напівпровідників і ін.)- Таким чином, з'являються нові можливості створення напівпровідникових приладів з використанням наностана напівпровідника.

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів, на поверхні кристалів істотно *змінюються й магнітні властивості речовин,* особливо тих, які є феро-, антифero- і феромагнітними. У компактованих з «кластерів ближнього порядку» магнітних матеріалах з'являються нові, часто корисні для технічного застосування, властивості.

Таким чином, зменшення розмірів кластерів-зерен розглядається як ефективний метод керування багатьма властивостями твердих тел. Для таких прогнозів є вагомі підстави. Малий розмір зерна приводить до більших змін структури твердого тіла. Якщо вважати в грубому наближенні форму зерна сферичної з діаметром *d* і товщиною границі роздягнула *h,* то частка міжзерених границь роздягнула в загальному обсязі зерна дорівнює

$$\Delta V/V = [\pi d^{3/6} - \pi/6(d - 2h)^3](\pi d^{3/6})^{-1} \approx 6h/d.$$

При товщині границі *h,* рівної 3-4 атомним моношарам (0,5-1,5 нм), на поверхневий шар доводиться до 50% усього речовини. Крім того, істотно змінюється й *структурний стан* самого зерна-кластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (більше 1-10 мкм) кристаликів полікристалів, такі як *дислокації* (які звичайно мають щільність ~ 10^4 $см^{-1}$), а також *вакансії й дефекти впакування* (106-1010 $см^{-3}$), у наноматеріалах часто не можуть удержатися усередині зерна й виходять на поверхню, перетворюючи *структуру зерна в практично бездефектну.*

З іншого боку, *межзернева границя* відрізняється нестабільністю структури, і тому нанокристалічні матеріали мають високу дифузійну рухливість атомів, що на 5-6 порядків вище, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах. Підростання дифузії в нанокристаличних матеріалах може бути обумовлено наступними причинами:

- більше низькою концентрацією домішок у міжкристалевих із границях у порівнянні із границями звичайного типу, характерними для полікристалів;

- можливістю більше прискореної дифузії уздовж міжкристалевих границь, які зв'язані між собою й утворять майже безперервну сітку;

- цілком припустимо, що структура міжкристалевих границь у нано- і звичайних полікристалах досить сильно розрізняється через наявність множинних пор у нанокристалевих матеріалах, що також прискорює дифузію.

Проведені дослідження різного роду наноматеріалів (*Ag,* Ti, Mg, WO_3, Zn, а також композитів Ag-Mg, Ag-WO_3) показали, що компактований нанокристалевий матеріал у всіх випадках має майже однорідну структуру. Дуже часто спостерігалися когерентні двійникові границі. Області зерен були вузькими, а атомна структура періодичної. Більша

частина границь відповідає ґратам співпадаючих вузлів з параметром *а* від 3 до 11, де *а* - період співпадаючих вузлів, виражений у періоді ґрат. Спостерігалося багато порожнеч у границях стиків трьох і більше зерен. Питання про усунення «рихлості» границь зерен вирішується приготовленому безпористих наноматеріалах шляхом твердофазних реакцій і конденсацією у вакуумі.

Якщо говорити про теоретичні аспекти нанофізики, то необхідно відзначити, що структурний стан твердотілих конденсованих середовищ останнім часом поповнилося новим поняттям — *фрактальная структура,* що формується в результаті протікання нерівновагих термодинамічних процесів при дисипації енергії. Ця структура ще перебуває в стадії вивчення, однак особливості формування фрактальних структур уже зараз використовуються для синтезу ультрадисперсних матеріалів і створення середовищ, що поглинають електромагнітне випромінювання.

4.2. Сучасні наноматеріали

У останнє десятиліття XX позову увагу фахівців з нових просунутих матеріалів з підвищеним рівнем властивостей ("Novel Advanced Materials") привернули ультрадисперсні матеріали (УДМ), звані також ультрадисперсними системами (УДС), а також наноматеріалами - наномасштабними матеріалами (МММ, "Nanoscale Materials") і наноструктурними матеріалами (НСМ, "Nanostruetured Materials").

У будь-якому випадку до цього класу матеріалів відносять системи з розміром структурних одиниць менше 100 нм, а нижня межа розмірів визначається розміром атомів. По геометричних ознаках ці матеріали умовно ділять на ноль-мірні (атомні частинки і кластери), одновимірні (волокна, нитки і дроту), двовимірні (мультислої, покриття і ламінарні структури), а також тривимірні нанофазні матеріали.

До останньої групи (тривимірні матеріали) відносять ультрадисперсні порошки (УДП) з розміром частинок менше 100 нм, а також компактні об'ємні матеріали з кристалічною зернистою структурою з розміром зерен менше 100 нм.

Комплекс технологічних процесів, пов'язаних з отриманням і використовуванням УДМ, називається нанотехнологіями. Круг питань, що входять в комплекс нанотехнологій, надзвичайно широкий. За оцінками фахівців, саме нанотехнології вже з 90-х років XX століття стали визначати науково-технічний прогрес людства і виконуватимуть цю роль в XXI столітті. Очікується, що саме наноматеріали і нанотехнології будуть ключем до прийдешньої чергової промислової і технічної революції в найрізноманітніших областях: електроніці, інформаційних технологіях, медицині і фармакології, хімії, енергетиці, транспорті і т.д.

Різко збільшений інтерес до УДМ викликаний їх фундаментальним значенням як новий науковий напрям, що виник на стику фізики, матеріалознавство, хімія, біологія, медицина, сільське господарство, а також

оборонна і спеціальна техніка. Природно, що країни, першими що освоїли комплекс нанотехнологій, опиняться в XXI столітті лідерами прогресу в цивільних і військових областях. Не випадкова та серйозна увага, яка приділяється в світі розробкам в даній області.

У США розроблені і прийняті Сумісна національна концепція і президентська програма розвитку нанотехнологій. Міністерство оборони США сумісне з центрами національного наукового фонду, Міністерством енергетики і приватними фірмами розробило програми робіт по наноматеріалах, наноелектроніці і електронній оптиці. У Європейському Союзі прийнята Рамкова програма досліджень на 2002-2006 рр., в якій нанотехнології віднесені до пріоритетних напрямів. У Японії і Китаї прийняті урядові програми по нанотехнологіях.

При використовуванні наноматеріалов передбачається застосування технологій самозбірки менших структур в крупніші, застосування органічних композитів з нановолокнами, вогнестійких композитів з наноглинами для надводних і підводних кораблів, мультиспектральних (в межах видимого, інфрачервоного, міліметрового, мікрохвильового, акустичного діапазонів) важковловимих матеріалів, виготовлених упровадженням квантових крапок і нанокристалічних сіток.

Передбачається також застосування інтелектуальних матеріалів, що детектують оточення і відгукуються на нього (визначення і придушення сигналів сонарів, радарів). Планується зниження витрат на поточний ремонт за рахунок наноструктурних покриттів, підвищення ефективності перетворення енергії і т.д.

Кінець кінцем, в центрі концепції знаходиться воїн, його захист від супротивника і його можливості вражати цього супротивника з мінімальною небезпекою для себе. Таким чином, нанотехнології слід розглядати як один з провідних комплексів високих технологій сучасності.

Найважливішим перспективним напрямом, на якому в XXI столітті в світі зосередяться наукові зусилля, є ідея створення "наноасемблерів" (складальників атомів), які за заданою програмою, укладеною в одній полімерній молекулі, збиратимуть з окремих атомів задані речовини і продукти. При цьому можлива збірка як вже відомих, так і невідомих в природі речовин, що володіють заданими властивостями.

Наступним етапом, за прогнозами, повинні стати самовідтворюються наноасемблери, що є базами для нанороботів і нанофабрик по виробленню потрібної продукції. Нанотехнологія дозволяє створити тривимірні елементи електронних мікросхем, різко підвищивши їх швидкодію при різкій мініатюризації. Області додатку наноматеріалів і нанотехнологій надзвичайно широкі.

У *медицині* - це раннє виявлення і лікування захворювань. Передбачає ця створення нанодатчиків ("інтелектуальних бляшок"), що імплантуються, для моніторингу пацієнтів, вдосконалених імплантантов з "біоактивними" нанопокриттями, ліків швидкого засвоєння і дії для використовування в екстремальних умовах (поранення в катастрофах, бойових діях і т.п.). Вже

використовується захист персоналу від рентгенівського випромінювання виробами з гуми (рукавички, фартухи) з УДП - свинцевим наповнювачем, що в 4 рази знижує вагу виробів.

У *екології* УДМ використовуватимуться для очищення повітря і води шляхом створення аерозоттьних і колоїдних структур, що уловлюють шкідливі домішки завдяки розвиненій питомій поверхні УДМ. Нанокристали можна використовувати як фот про катав і затори для фотодетоксикаціі токсичних вод і повітря.

У *перетворенні енергії* очікується подвоєння ефективності перетворювачів сонячної енергії і паливних елементів. Напівпровідникові панокрісталли і наноструктури передбачається використовувати для фотолітичного розщеплювання води з отриманням водню, фотовідновлення діоксиду вуглецю до спиртних І вуглеводневих палив, фотореактивного отримання аміаку для добрив з азоту і водню.

УДМ передбачається також використовувати для створення екологічно чистих твердотільних термоелектричних пристроїв по перетворенню енергії і в існуючих типах генераторів - для підвищення їх КПД. У термоядерній техніці мішені для лазерно-термоядерного синтезу виготовляють з УДП берилія. У атомній енергетиці начинка твелів вже давно виготовляється з пігулок, спресованих з ультрадисперсних порошків (УДП) UO_2.

При передачі енергії перспективні вуглецеві нанотрубки з металевим наповнювачам як надпровідники в мікроелектроніці, а також наноструктурні надпровідники типа нестехиометричного Ta_6N_5, що доручається реактивним синтезом, і металоповного типу C_{60}(Rb). Для підвищенні коефіцієнта теплопередачі в теплообмінниках використовуватимуться "нанорідини"

- суспензії наночасток, що мають підвищені показники теплопереносу,

У зберіганні енергії вуглецеві нанотрубки здатні бути хранителями водню, "супергубками" з високою густиною зберігання на одиницю маси.

У *тріботехниці* використовуватимуться УДМ і нанопокриття для зниження терті і наношарах, що самозбираються. Вже використовуються УДМ добавки до моторних масел, поновлюючі поверхні деталей, що труться.

У космічній техніці роботи у області наноматеріалів пов'язані із створенням нового покоління малих космічних літальних апаратів великої тривалості служби (десятиліття) для польотів усередині сонячної системи і за її межами. Тут потрібні легкі і міцні конструкційні матеріали, наноелектротехніка, здібна до саморемонту, з низьким енергоспоживанням, стійка до зовнішніх дій, а також біоімітичні, тобто системи, що самокопіюються.

У транспорті наноматеріали використовуватимуться в конструкціях легших і економічніших транспортних засобів (автомобілі і т.д.), довговічних мостів, для будівництва дорогий, управління транспортом, моніторингу викидів і їх уловлювання, створення "водневих" двигунів з "супергубками для водню" з вуглецевих нанотрубок.

У механообробці металеві УДП, зокрема композитні УДП металів з включеннями карбідів (наприклад, TiC) використовують як шліфуючий і

поліруючий матеріали при "фінішинзі" (кінцевій обробці) виробів електронної техніки. Останнім часом в Інституті фізики високого тиску (ІФД) РАН спільно з Польським центром високого тиску (ПЦД) ПАН розроблений композит для високотвердих інструментів з матрицею з карбіду кремнію і армируюшей фази з наноалмазів, одержуваних динамічним синтезом (вибухом). У цьому композиті в камері типу тороїд при тиску 8 ГПа і температурі 1500-2000 °С з суміші порошків SiC і наноалмазів виходить матеріал, в якому наноалмази зв'язані нанопрошарками SiC. Твердість нанокомпозиту - 80 ГПа, у монокристала алмазу вона залежно від грані буває від 70 до 100 ГПа.

У військовій справі УДМ застосовуються як радіопоглинаюче покриття (фарба з металевим УДМ) літаків і кораблів - невидимок "Стеле", в нових видах вибухової зброї ("графітна бомба'" - контейнер, начинений високопровідними нановолокнами графіту, що виводять з ладу енергосистеми супротивника). Трубчасті графітні нановолокна перспективні для армування композиційної "суперброні", а також як захисні покриття від лазерного випромінювання.

Для отримання металевих УДП в даний час використовують ряд способів, до основних з них відносяться:

- механічне подрібнення крупніших порошків;
- плазмохімічне розкладання газоподібних металоз’єднань;
- газофазний спосіб "випаровування-конденсація";
- хімічне осадження з розчинів.

У будь-якому випадку собівартість отриманні УДП металів ще досить висока і є одним із стримуючих чинників їх широкого застосування. Крім того, не її методи забезпечують отримання заданих розмірів наночасток в достатньо вузькому інтервалі.

Механічне подрібнення. Суть процесу - в подрібненні крупніших порошків у високоенергетичних кульових млинах із стаціонарними корпусами: аттріторах (вертикальний барабан) і симолойерах (горизонтальний барабан). Приклад таких порошків (Mechanomade ball milled Nanophased materials) приведений на рис.4.1.

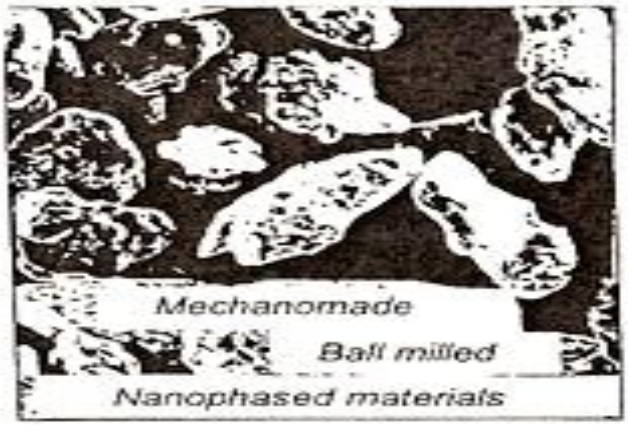


Рис. 4.1. Механічно подрібнені нанопорошки.
Середній розмір – 15 нм

Достоїнства способу: малий середній розмір частинок (10-20 нм) і вузький інтервал їх розмірів; широкий спектр одержуваних матеріалів (чисті метали, інтерметаліди, механічно леговані сплави, кераміка і кермети, а також композити, дісперснозміцнення нанооксидами, нанокарбідами і т.п.); достатньо висока продуктивність.

Сучасні симолойери мають барабани об'ємом до 400 л, тобто місткістю до 2 т порошків по масі. Повністю однорідний порошок іптерметаллідного сплаву системи Ti-Al-Nb виходить за 10 ч. Процес легування періодично контролюється рентгенівським мікроаналізатором. Поверхня частинок вільна від оксидних плівок.

Плазмохімічні методи. У цих методах дуговий СВЧ-розряд використовують для розкладання в стовпі Пульсуючої аргонової плазми або газоподібних карбонілов Fc, Ni, Co, Cr, Mo, W, або газоподібних галогенідів $TiCl_4$, $ZrCl_4$ і т.п. Суть процесу - у наявності умов, при яких у фазі горіння дуги відбувається процес розкладання газоподібного з'єднання з утворенням металевих кластерів, а у фазі відсутності розряду при охолоджуванні плазми частинки, охолоджуючись, не встигають вирости і виносяться із зони стовпа плазми потоком несучого газу. Залежно від складу початкових газоподібних продуктів можна одержувати УДП як чистих металів, так і сплавів і композитів, дісперсноупрочненних карбідами, наприклад карбідом TiC.

Годними вважаються і спеціально збираються тільки тонкодисперсні порошки (0,6-2 мкм), а УДП (~ 50 нм) як відходи виносяться до рукавного фільтру.

Газофазний спосіб "випаровування конденсація". Цим способом одержують УДП і тонкодісперсні (100 нм -10 мкм) порошки легкоплавких і легколетучих металів і сплавів - Zn, Cd, бронза і т.п Середній розмір і тип порошку залежать від умов процесу. Недолік способу - широкий інтервал розмірний одержуваних частинок: від 10 ним до 3-15 мкм. Для отримання УДП використовують гомофазний процес з виділенням частинок порошку в газовій фазі.

Суть процесу полягає в створенні парової хмари насиченої пари металу (або декількох металів) з подальшим його охолоджуванням потоком газу. Якщо температура газу вища 0,7 від температури плавлення металу, процес йде по "градовій" схемі пар-рідина-тверде (ПРТ). При меншій температурі має місце "сніжна" схема пар-тверде (ПТ). Для сплавів склад і властивості УДП багато в чому пов'язані з діаграмою стану. Для евтектичних сплавів характерне утворення суміші частинок з окремих компонентів. При діаграмі типу "сигара" метали конденсуються на загальних зародках, і порошок складається з частинок сплаву.

УДП вольфраму великого порядку 30 нм одержують випаровуванням його летючих хлоридів в атмосфері газу (N_2, H_2, NH_3, C_2H_2) при нагріві лазерним променем або ВЧ-індуктором.

Твердофазне відновлення. Метод використовується для отримання тонкодисперсних порошків нікелю з розмірами, близькими до розмірів УДП:

0,1-0,3 мкм. Форміати (солі мурашиної кислоти) нікелю відновлюють при цьому воднем при 200-300 °С.

Хімічне осадження з розчинів. Процес є окислювально-відновною реакцією як у водній, так і *а* неподной середовищу. На жаль, у багатьох випадках термодинамічно можливі процеси тут лімітуються своєю дуже малою швидкістю. Для отримання високодисперсних продуктів в даному випадку необхідно мати максимальну різницю окислювально-відновних потенціалів відновника і відновлюваного металу.

В ході процесу утворюються металеві колоїди - золи. Для зменшення розмірів частинок вводять в розчин комплектуючі реагенти і ПАВ, енергійно перемішують розчин, знижують його температуру. У принципі можливе отримання порошків всіх металів, що не реагують з водою.

Форма і особливості будови УДП. З використовуванням, атомно-силовій мікроскопії (ЛСМ) встановлено, що УДП нікелю і алюмінію, одержані, відповідно, осадженням з розчину і плазмовим методом, мають форму поліедріческіх пірамід. У проекції на осі *X* і Коні найчастіше мають форму правильних і неправильних гексагонов. Їх розміри ПО висоті осі Z в 3-8 разів менше розмірів по осях *X* і *У*. Гексагональна форма, як механічно найміцніша, формується при цьому в результаті конкурентного впливу сил поверхневої енергії і енергії деформації кристалічних грат.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) встановлено, що частинки є монокристалами з 4 типами структур УДП: 1 - частинки, одно- або багатократні з подвійними прямолінійними двійниками, що розтинають їх по діаметру; 2 - частинки, багатократні з подвійними прямолінійними двійниками, утворюючими потрійні стики; 3 - частинки ковані гвинтовими двійниками; 4 -частинки, що не містять дефектів - двійників.

Встановлено також, що при визначенні середніх розмірів частинок методом електронної мікроскопії (ПЕМ), що просвічує, а також методом вимірювання питомої поверхні результати в 2-4 рази перевищують дані вимірів по методиці РСА і АСМ. Ця обставина зв'язана з коалестенцією частинок при їх опромінюванні електронним променем в ПЕМ. Найефективнішим і достовірнішим методом визначення форми, розмірів частинок і їх розподілу за розмірами є метод АСМ.

Перспективним є застосування металевих УДП при отриманні компактних виробів методами порошкової металургії. В цьому випадку УДП Fe, Ni, C, Mo і їх сплавів одержують відновленням воднем з УДП їх хімічних з'єднань (оксалатів, оксидів, гідроксидів). Вироби в даному випадку одержують або цілком з УДП металів, або УДП підмішуються до традиційних порошків.

При використовуванні 100 % УДП для отримання сталей і сплавів властивості матеріалу готових виробів істотно перевищують рівень властивостей виробів із звичних порошків. Так, магнітна проникність пермалою 50 Н підвищується в 2,5 рази, физико-хімічні властивості сталей системи Fe-Ni-Cu підвищуються в 2 рази.

При підшихтовці 0,1-0,5 % УДП Ni до звичних порошків заліза і нікелю пористість порошкових виробів знижується на 4-7 % при одночасному зниженні температури спікання на 150-200 °С. При заміні карбонільного нікелю на УДП оксалату Ni в шихті для отримання никель-молібденової сталі міцність виробів зросла в 1,5 рази, а пластичні властивості в 4 рази.

Добавка 0,5-2,0 % УДП Fe і С до мідного порошку усуває "водневу хворобу" міді, дозволяючи одержувати вироби з підвищеною твердістю, міцністю і пластичністю. Підшихтовка УДП системи Cu-Ni-Mo-ZrO_3 до звичного залізного порошку підвищує физико-механічні властивості компакт-диску в 2-3 рази.

Добавки суміші до порошку ПХ17Н2 дозволила одержати порошкову сталь з ударною в'язкістю 1,1-1,15 МДж/м, що наближається, до уронію литої сталі і в 1,5 рази перевищує рівень *KCU* для кованої звичної порошкової сталі ХІ7Н2. Твердість сталі підвищується при цьому в 1,5 рази, досягаючи 1,2- 1,6 ГПа, пористість знижується на 4-5 % (до 5-6 %).

Нанодроти. Металеві нанодроту для електронних мікросхем, а також нанодріт з точених наночасток ("мушок") вирощують методом конденсації з парової фази на ступінчастих підкладках. При цьому вимагається, щоб поверхнева енергії матеріалу підкладки (субстрата) перевищувала поверхневу енергію абсорбата.

Обложені дроти. На вольфрамі, що має вищу поверхневу енергію, формуються ланцюжки нано-"мушек" (рис.4.2).

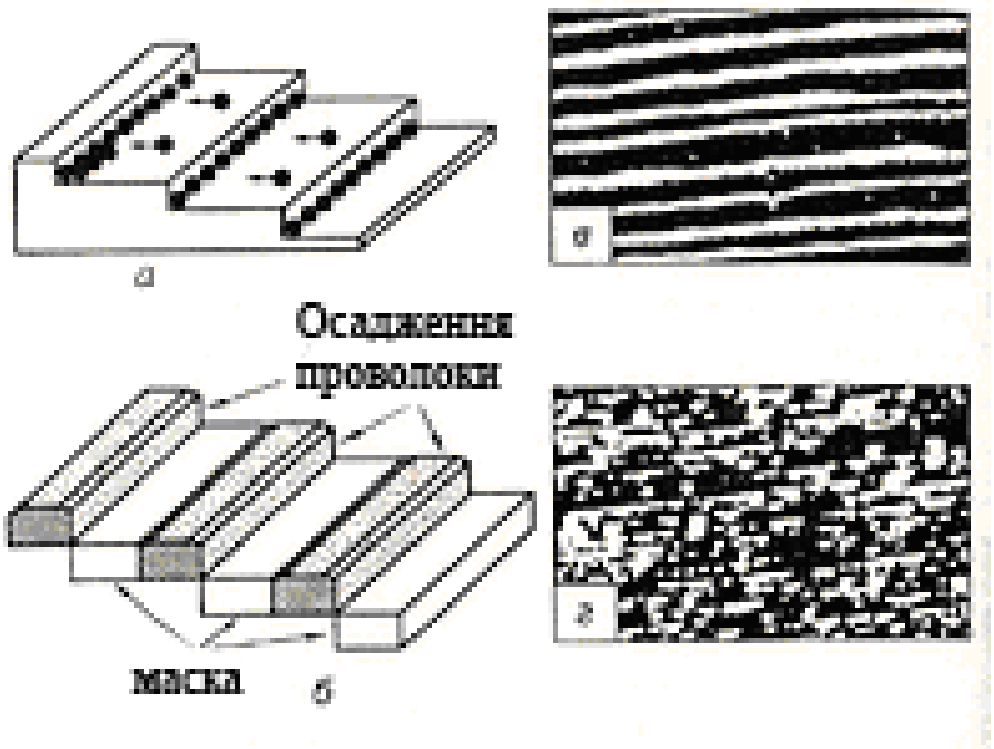


Рис. 4.2. Формування нанодроту:
а –рост за схемою «ступінь-потік»; б – «універсальний метод»;
в – мідні нанодроти на підкладці із молібдену – 10^6;
г – мідні «ланцюжки» на підкладці з вольфраму – 10^6

"Сходинки" одержують або тим, що спеціальним труять, або для отримання "сходинок" на поверхню підкладки наноситься захисна "маска" і виді смужок, а потім незахищені ділянки протравлюються і на них конденсацією з парової фази формуються нанодроту. У першому випадку процес називають "Step-Flow Growth" (вирощування по схемі "ступінь-потік"), в другому - "Universal Growth Metocl" ("універсальний").

Суть процесу полягає у тому, що парова частинка, що осіла на площині "сходинки", під впливом поверхневих сил діффундіює по площині сходинки *в* її кут, де діють сили ДВУ* площин. Процес дозволяє одержувати нанодроту як а вигляді '"прутков" діаметром порядки 3 нм, так і і виді "смужок" такої ж товщини з шириною 20-60 ним.

Для отримання нановолокон і гарматних структур з деяких неметалічних з'єднань, наприклад CaF_2, використовують підкладки з кремнію. Для отримання сходинок пластину кремнію нагрівають вище 1250 і швидко охолоджують; потім слідують тривалий відпал при 850 °С і повільне охолоджування. Ступінчаста підкладка з кремнію і "мушки" показані на Рис. 4.3

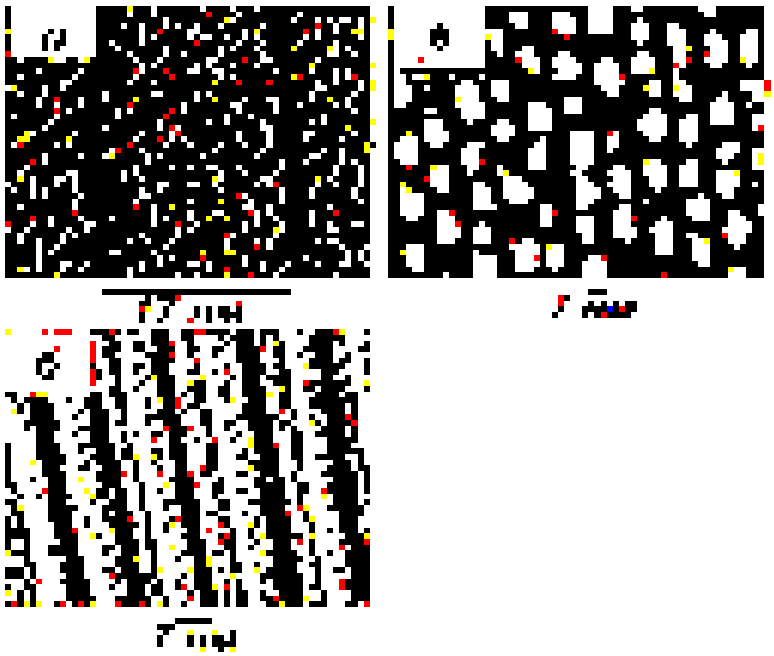


Рис. 4.3. Нановолокна і наночастки із CaF_2:
а – ступінчата підкладка з кремнію · 10^6, б – волокна·10^6,
в – наночастки ·3·10^6

Для отримання нанопроволок з напівпровідників, наприклад із сплаву InGaAs, використовуються методи селективної епітаксії. Проволока формується на "гребінці" підкладки між двома епітаксиальними шарами. Можливе отримання як прутків, так і проволікав типа пруток-"мушка"-пруток ("Wire-Dot-Wire") (рис.4.4).

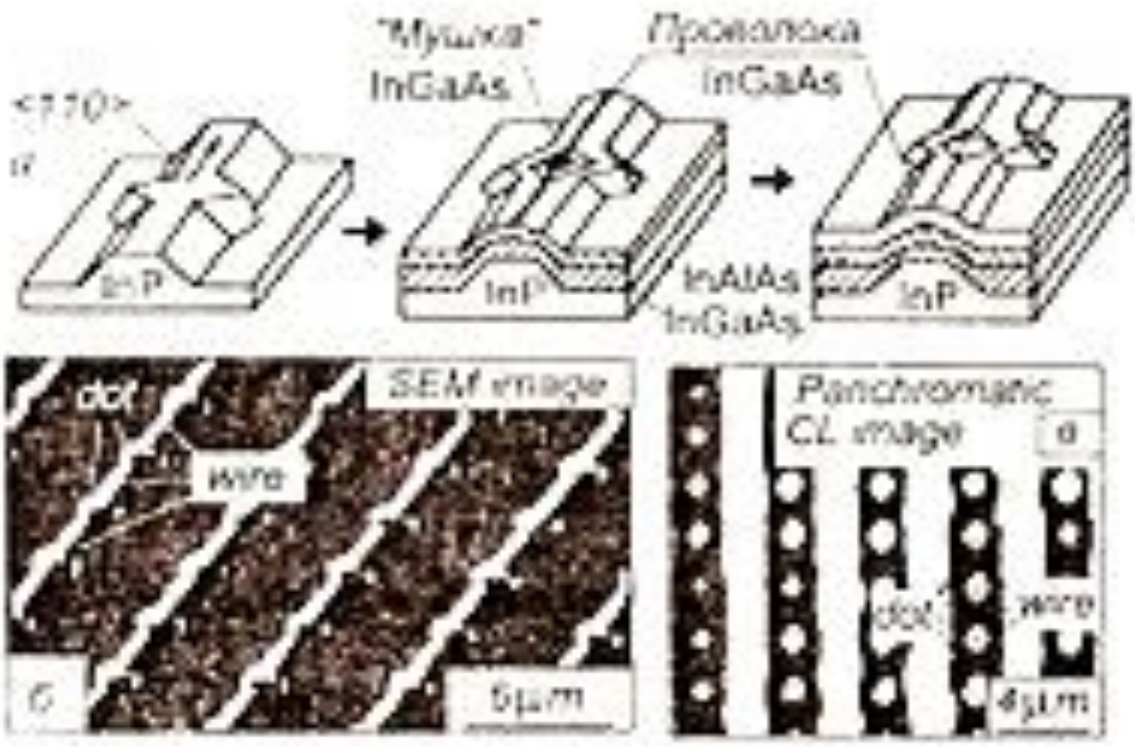


Рис. 4.4 Формування нанопроволоки

Нановолокна на основі кремнію і германію. Нановолокна (нанодроту) кремнію в ізоляційній оболонці з SiO_2, u також нановолокна германію привертають останніми роками увагу як матеріал для електронних наноприладів. Для їх отримання були опробований різні способи, включаючи фотолітографію, техніку труїть і т.п. Найперспективнішим виявився метод лазерного опромінювання мішеней з сумішей Si + SiO_2, Si + Fe_2O_3, Ge + SiO_2, Ge + GeO, по відомій схемі ПЖТ.

У зоні опромінювання йдуть реакції з утворенням летючих монооксидів SiO і GeO: Si + SiO_2 = 2SiO, Si + Fe_2O_3 = SiO + 2FeO, Ge + SiO_2 = SiO + GeO, Ge + GeO_2 = 2GeO. Струмом аргону моноксиди переносяться в холодну зону, де на холодних підкладках розкладаються по реакціях 2SiO = Si + SiO_2 і 2GeO = Ge + GeO. Схема установки і процесу показані на рис.4.5, поз *а,* нанодріт кремнію про оболонку з SiO_2.

Діаметр волокон кремнію складає стабільно близько 10 нм, а у волокон германію - коливається від 16 до 370 нм.

Цим же методом лазерного опромінювання одержані також нанотрубки з Si_3N_4. Повідомляється і про можливість отримання нановолокон з кремнію і SiC при високотемпературному карботермічному відновленні ксерогелей SiO_2. Незвичайні тривимірні наноутворення у вигляді сіток з SiO_3, "копер" з "наноквіток", були одержані нагрівом суміші SiC + Co при 1500 °C в атмосфері Ar + C протягом 30 хв. (рис. 4.6, поз. а*) і* за тих же умов в атмосфері чистого C.

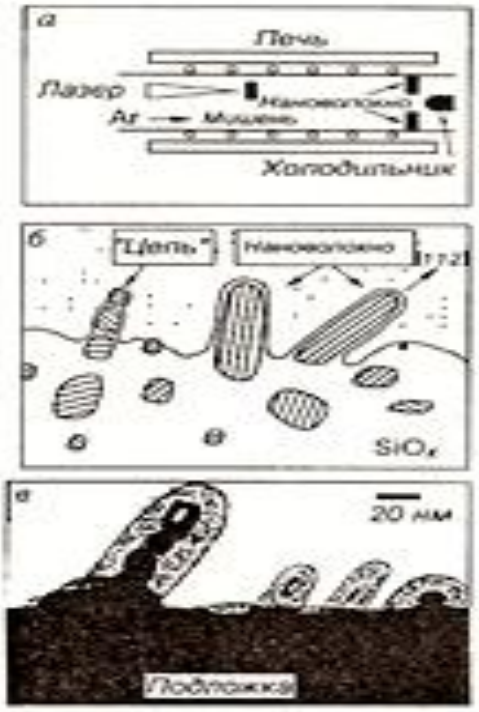


Рис. 4.5 Отримання нанодроту кремнію в оболонці з SiO_2:
а – схема установки; б – схема початку росту нанодроту;
в – фотографія (скануючий електронний мікроскоп) початку росту волокну $x1{,}5 \cdot 10^5$

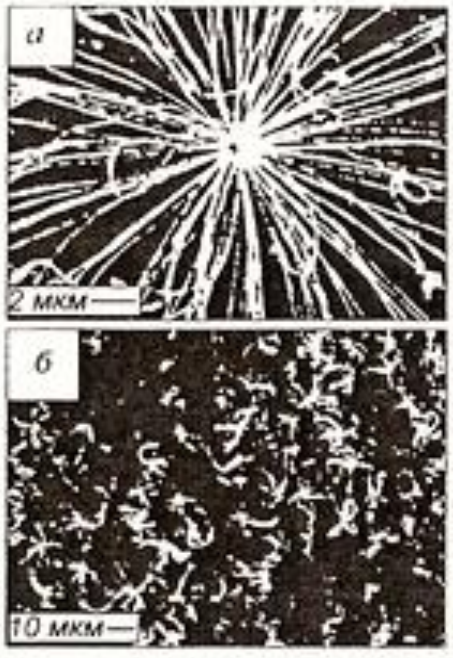


Рис. 4.6. Тривимірні утворення із нановолокон SiO_2:
а – волокна SiO_2 ростуть із часток, багатих кобальтом;
б – плівка – «килим» из «наноквіток»

Також при 1500 °С в атмосфері Ar + C при нагріванні суміші SiC + Fe були одержані нановолокна SiC в оболонці з SiO_x (рис.4.7).

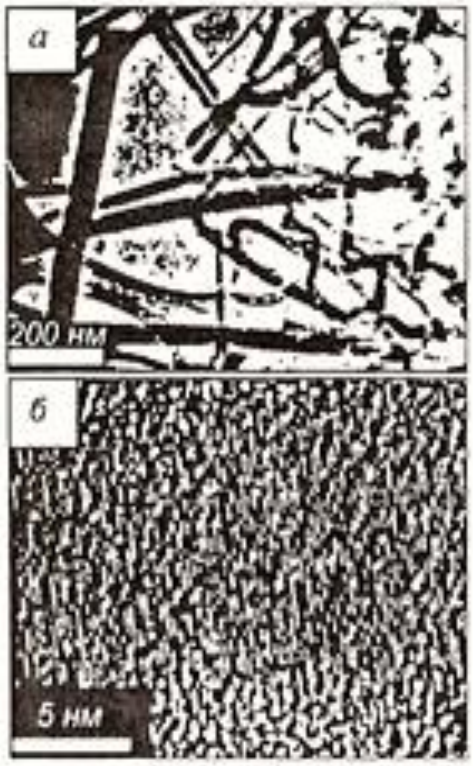


Рис. 4.7 Нановолокна SiC:
а – в оболонці із SiC, х2500; б – будова волокну SiC, $х2 \cdot 10^6$

Відмічено, що при використовуванні якості підкладок таких матеріалів, як MoS_2, WS_2, BN, C/BN/C і CN, стає можливим одержувати порожнисті (фуллеренодобні) комірчасті матеріали, а також нанотрубки, в т.ч. заповнені металами і іншими речовинами. В цілому для нанопрутків на кремнемістячий основі термічні процеси з участю металевих каталізаторів і технологій ПЖТ розглядаються як якнайкращі з погляду контролю процесу і управління їм.

4.3. Застосування наноматеріалів

В останнє десятиліття відзначаються дуже більші успіхи у вивченні *напівпровідникових наноматеріалів* — об'єктів і пристроїв, що мають розміри ~ 10 нм. Уже створені так звані одноелектронні транзистори. Активні області напівпровідника, які використовуються в таких приладах, складаються із кластерів з розмірами 1-2 нм або являють собою металеві колоїдні системи із двовимірним газом електронів.

На рис.4.8 приводиться схема, що ілюструє велике значення наноструктуровуваних напівпровідників для сучасної й перспективної техніки. Крім перетворювачів частоти (v > v'), наноструктурні тонкі плівки підвищують ефективність сонячних батарей, використовуються у

фотокаталізі, у тому числі перспективні в пристроях очищення води й повітря.

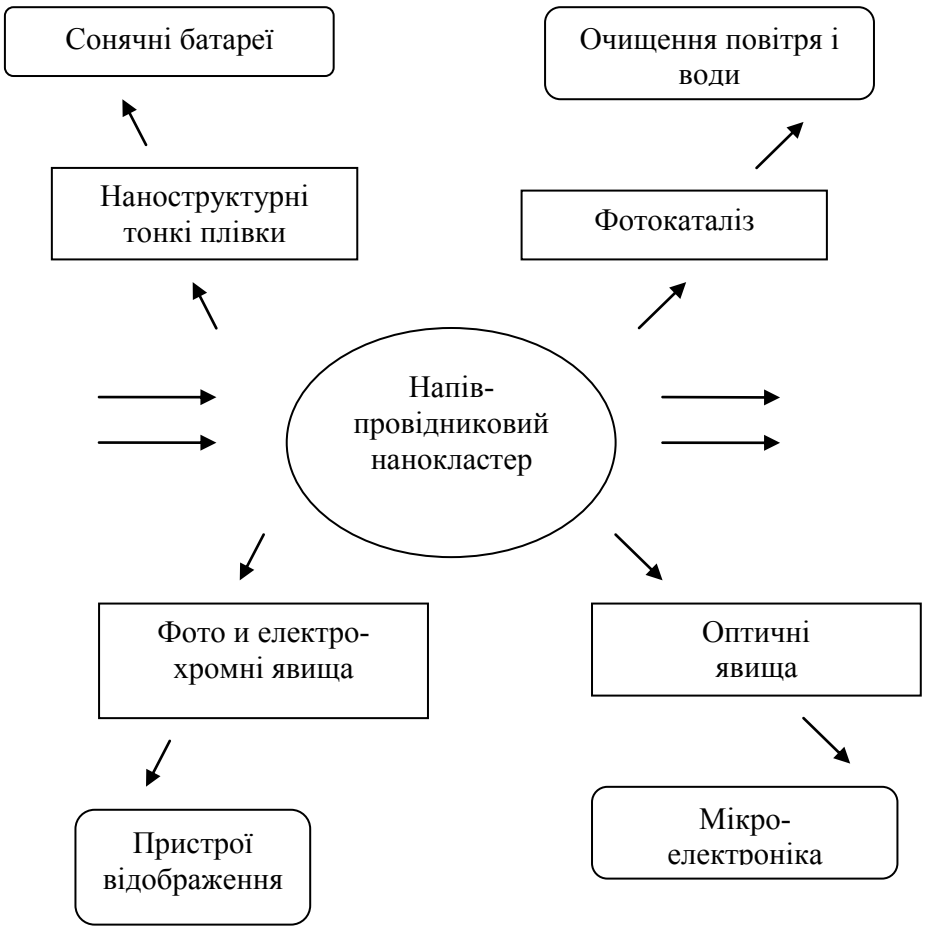


Рис. 4.8. Основні напрямки досліджень і застосувань нанотехнологій в області напівпровідників

Однак найбільш розроблені застосування наноструктурних напівпровідників в оптоелектроніці й приладобудуванні. Це середовища, що реєструють, із цифровою обробкою інформації й різні пристрої відображення інформації. Оптичні явища в наноструктурах унікальні, і хоча фізичним властивостям і застосуванню цих матеріалів буде присвячений спеціальний випуск даного навчального посібника, тут же приводяться деякі найбільш вражаючі результати дослідження таких структур.

На рис.4.9 пояснюється, яким образом змінюється квантовий стан електронів при зменшенні розмірів напівпровідника. Як відомо, електрон може бути представлений хвилею, описуваною відповідною хвильовою функцією. Поширення цієї хвилі в нанорозмірних структурах визначається ефектами, пов'язаними із квантовим обмеженням, інтерференцією й можливістю туннелірування через потенційні бар'єри. Якщо електрон попадає в кристал, розмір якого L обмежений принаймні в одному напрямку й по своїй величині зрівняємо з довжиною електронної хвилі $\lambda_Э$, те в цьому

напрямку можливе поширення тільки хвиль із довжиною, кратної геометричним розмірам структури. Дозволені значення хвильового вектора k для цього напрямку задаються співвідношенням $k = 2\pi/\lambda_Э = n\pi/\lambda_Э$ (n = 1, 2, 3...). т. е. на довжині L повинне укладатися ціле число напівхвиль електронної хвилі $L = n\lambda_Э/2$. Для відповідних електронів це означає, що вони можуть мати тільки певні фіксовані значення енергії, тобто має місце додаткове квантування енергетичного спектра електронів.

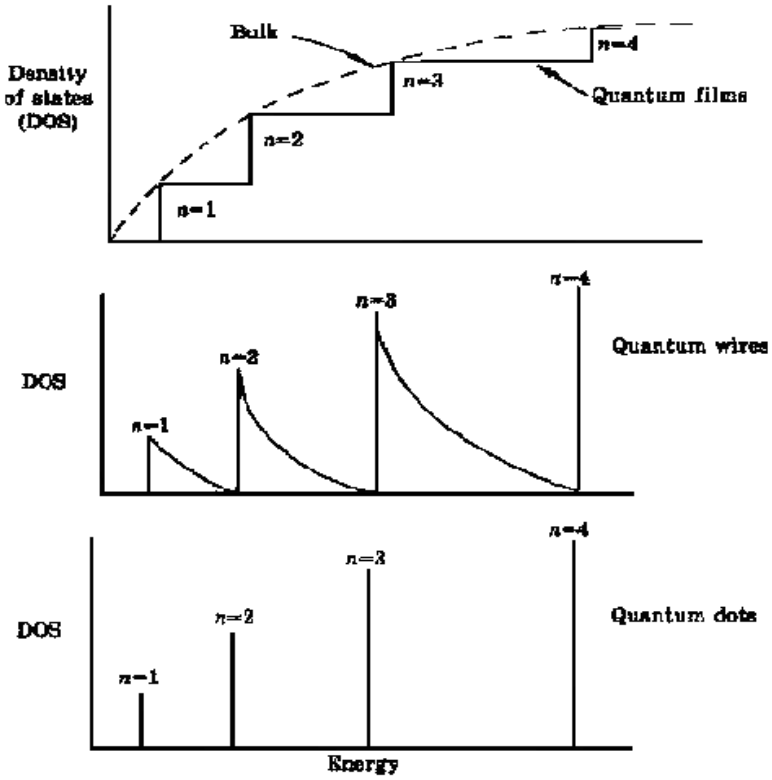


Рис. 4.9. Вплив розмірності на квантування n станів електронної щільності: *пунктирна* крива — (bulk), об'ємний матеріал, 3D (тривимірний); *східчаста* крива — (quantum film) квантові площини, *2D* (двомірний); *піки* — квантові проведення — (quantum wire), *ID* (одномірні); *лінії* — квантові крапки — (quantum dots), 0D (нульмірні).

Запирання електрону з ефективною масою m приводить, відповідно до принципу невизначеності, до збільшення його імпульсу на величину $h\pi/L$. Відповідно збільшується й кінетична енергія електрона. Таким чином, квантове обмеження приводить до збільшення мінімальної енергії замкненого електрону й додатковому квантуванню енергетичних рівнів, що відповідають його збудженому стану. Це приводить до того, що електронні властивості нанорозмірних структур істотно відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів, з якого вони зроблені.

Щільність станів в енергетичній зоні електронів в об'ємному (тривимірному, 3 D-напівпровіднику) змінюється при зростанні енергії квазибезперервно. Однак у тонких шарах (у двомірному *2 D-напівпровіднику*) по одному з розмірів виникає обмеження й відбувається квантування, що

істотно впливає на розподіл щільності — воно стає «східчастим». Ці властивості давно знаходять широке застосування у СВЧ приладах, тому що дозволяють значно підвищити рухливість носіїв заряду в напівпровідниках.

У квазиодномірних наноструктурах (1 D-напівпровідник) квантування відбувається по двох розмірах, що вже дуже істотно змінює енергетичний спектр. Одномірні наноструктури («квантові проведення» або «квантові нитки») також є основою ряду сучасних напівпровідникових приладів. Найбільше «катастрофічне» зміна енергетичного спектра досягається при обмеженні розмірів напівпровідника у всіх трьох вимірах - у так званих «квантових крапках». У результаті, наприклад, кремній здатний стати основою новітніх лазерних приладів, на ньому також реалізовані досвідчені макети одноелектронного транзистору або одноелектронної пам'яті ЕОМ (рис.4.10). Важливою квантовою властивістю електронів є їхня здатність проникати через перешкоду навіть у випадках, коли їхня енергія нижче потенційного бар'єра, що відповідає даній перешкоді. Квантове обмеження, проявляючись у нанорозмірних структурах, впливає й на тунелювання через потенційні бар'єри. Одним із проявів квантового обмеження є одноелектронне тунелювання.

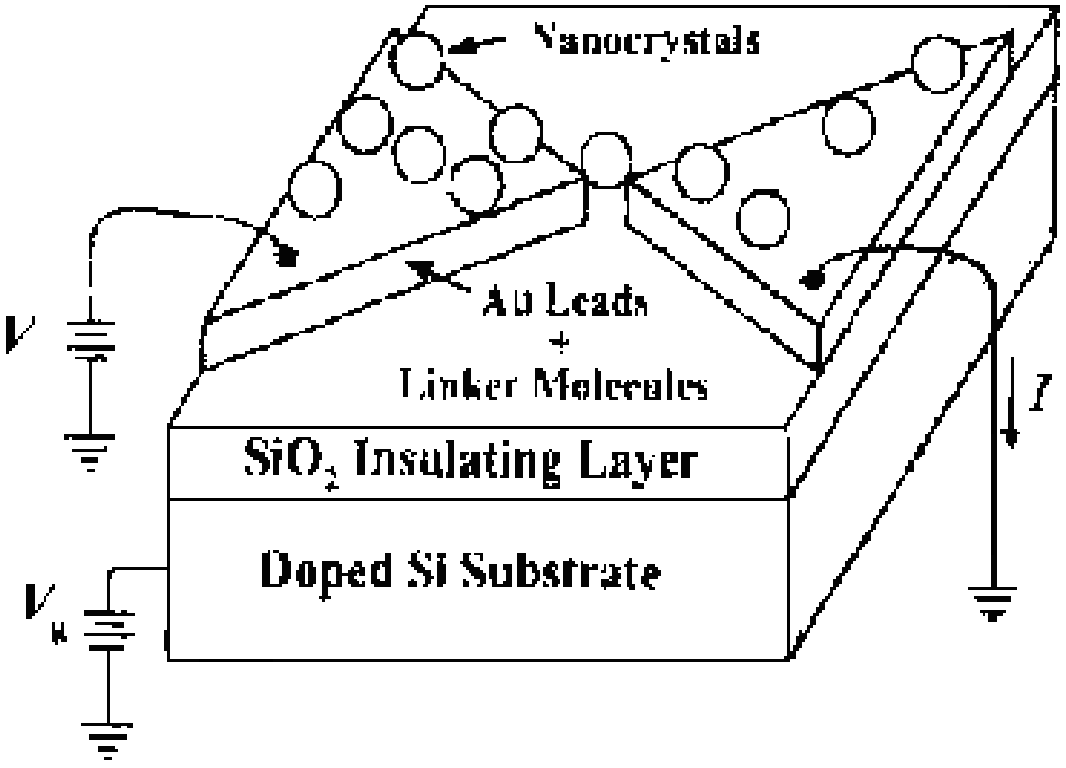


Рис. 4.10. Діаграма одноелектронного тунельного пристрою.

Додаючи потенціал V_g на затвор, можна управляти тунелюванням електронів по черзі. Nanocrystals - нанокристали; Au leads - золотий провідник; (initiating layer - ізолюючий шар; doped Si substrate - легована кремнієва підложка).

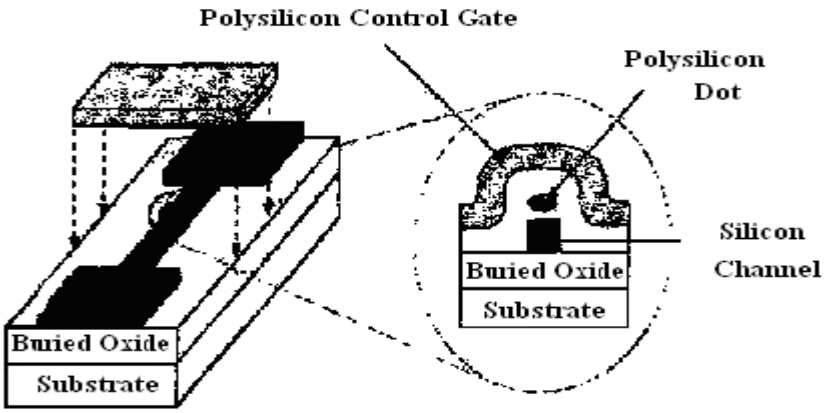


Рис. 4.11. Схематичне зображення пристрою одноелектронної пам'яті на полікремнієвому намочуванні (Dot) при перемиканні порога затвора (polysilicon - полікремній; substrate - підложка; buried oxide - схований оксид кремнію; silicon channel - кремнієвий канал).

1. У тунельній структурі, наприклад, типу метал-діелектрик-метал, при додатку напруги на границі метал-діелектрик накопичується заряд, і при певній його величині відбувається відрив і туннелювання через діелектрик одного електрона. Після акту туннелювання система вертається в первісний стан. При збереженні зовнішнього прикладеної напруги все повторюється знову. Таким чином, перенос заряду в такій структурі відбувається порціями, рівними заряду одного електрона.

2. Склоподібні *аморфні металеві сплави,* у тому числі магнітні, відомі порівняно давно. У цей час більше детально вивчаються фізичні основи формування в них аморфного й нанокристалевого станів. Нанокристалеві феромагнітні сплави є чудовими магнітно-м'якими матеріалами з низькими значеннями коерцитивної сили й з надвисокою магнітною проникністю. Перспективи застосування магнітних наноматеріалів зростають:недавно було відкрите явище *«гігантського» магнитоопіру* в різних твердотілих середовищах. На їхній основі очікується створення «довільне» *(random)* розподіленої пам'яті на жорстких дисках із щільністю запису порядку 1011-1012 біт/см^2.

3. Компактований макроскопічний об'ємний матеріал, що має сверхмілкозерневу або нанокристалеву структуру, здобуває цілий ряд властивостей, які важко одержати в матеріалах зі звичайною полікристалічною структурою. Прикладом можуть служити матеріали, які використовуються при виготовленні лопаток газових турбін. Використання жароміцних нанокристалевих сплавів дозволяє підвищити зносостійкість і ударну в'язкість виготовлених деталей. Тому керамічні наноматеріали широко застосовуються для виготовлення деталей, що працюють в умовах високих температур, циклічних термічних навантажень і агресивних середовищ.

4. Нанокераміка на основі гідроксиапатиту є біосумісною і використовується для штучних суглобів у медицині, а також у стоматології.

У цей час ведуться широкі дослідження в області застосування *фулеренів.* Відкриті в результаті чисто фізичних досліджень, вони стали привертати увагу не тільки фізиків, але й хіміків, енергетиків, матеріаловедів, медиків і біологів. Очікується, що дослідження в цій області приведуть до якісно нових результатів глобального масштабу, так само як це було на початку 50-х років, коли почалося широке використання напівпровідників, що стали основою розвитку інформаційних технологій.

6. Значний інтерес для практики представляють замкнуті (ендоедральні) комплекси рідкоземельних елементів, таких як тербій**,** гадоліній, диспрозій, що володіють більшими магнітними моментами (7-10 $\mu_в$). Фуллерен, усередині якого розташований такий атом, повинен мати властивості магнітного диполя, орієнтацією якого можна управляти зовнішнім магнітним полем. Такі комплекси можуть бути основою для створення запам'ятовувального середовища з надвисокою інформаційною щільністю. У цей час досліджуються також можливості використання фуллеренів в електроніці. Найбільша міжнародна промислова корпорація «Мицубісі» початку використовувати фуллерени як основу для виробництва акумуляторних батарей, принцип дії яких заснований на реакції приєднання водню, подібно тому, як це відбувається в металогідридних нікелевих акумуляторах. Відмінність полягає в тім, що акумулятори на основі фуллеренів здатні запасати приблизно в 5 разів більша кількість водню й їхня ємність в 5 разів більше. Крім того, батареї на фуллерено-подібних матеріалах характеризуються малою питомою вагою, а також високою екологічною й санітарною безпекою. Планується широке використання таких акумуляторів для харчування персональних комп'ютерів, слухових апаратів і пристроїв стимулювання роботи серця.

7. Ведуться також роботи із проблеми використання фуллеренів у біології, медицині й фармакології. Одні із труднощів — створення водорозчинних нетоксичних з'єднань фуллеренів, які могли б уводитися в організм людини й доставлятися кров'ю в орган, що підлягає терапевтичному впливу. Одне з перших з'єднань такого роду синтезовано на основі дифенетиламіносакциніта й активно використовується в медико-біологічних експериментах з фуллеренами. За допомогою ультразвуку створені молекулярно-колоїдні суспензії води й молекул C_{60}, де фуллерени перебувають у вигляді кластерів, що містять 30 і більше молекул фуллеренів, або у вигляді кристаликів фуллеріта розміром 2-3 нм. Така водокластерна суміш стійка й може існувати тривалий час (більше року). Обговорюються проблеми створення протиракових медичних препаратів на основі водорозчинних ендоедральних з'єднань фуллеренів з радіоактивними ізотопами.

8. В 1991 р. науковий світ довідався про можливість синтезу вуглецю [нанотрубок — тонких протяжних ниток, що володіють незвичайними електричними й механічними властивостями]. Міцність одношарових вуглецевих трубок більш ніж на порядок перевищує міцність високолегованих сталей. Внутрішня поверхня нанотрубок настільки велика, що з'явилася можливість створення структур з питомою поверхнею 500 $м^2$/м. Макет вуглецевої нанотрубки показаний на рис.4.12.

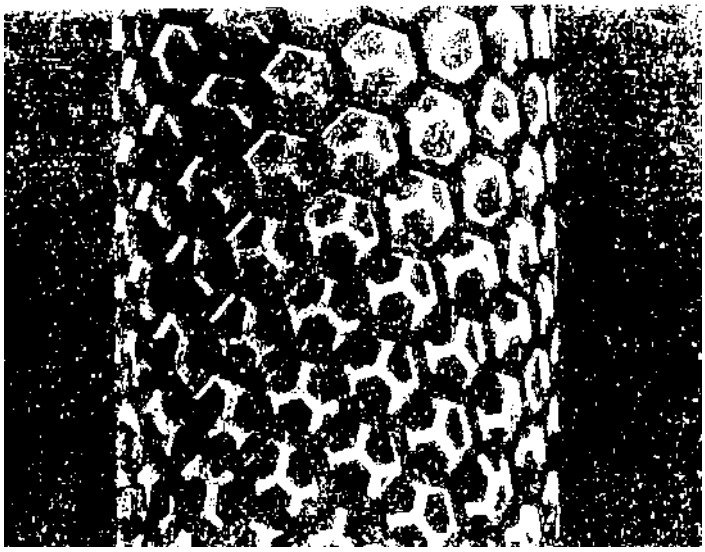


Рис. 4.12. Схематичне подання одношарової вуглецевої нанотрубки циліндричної структури.

9. До матеріалів, що представляють інтерес для вивчення фізичних основ матеріалознавства ставляться також *з'єднання зі змінною валентністю* й *з'єднання з важкими електронами*. У них спостерігаються цікаві (незвичайні) фізичні явища, вивчення яких повинне сприяти з'ясуванню механізмів переносу заряду, високотемпературної надпровідності, уточненню границь застосовності зонної теорії твердого тіла й ін. Фізика цих явищ вивчається.

10. Система безладно розподілених тонкодисперсних металевих часток у діелектричній матриці може служити як поглинач електромагнітних хвиль. В оптику рентгенівського або ультрафіолетового діапазону використовуються спеціальні дзеркала з багатошаровими покриттями, які складаються із шарів, що чергуються, елементів з великою й малою щільністю, наприклад, вольфраму й вуглецю. Шари являють собою гладкі на атомному рівні поверхні й загальна товщина двох шарів менше 1 мкм.

11. Діелектричні (у тому числі - сегнетоелектричні) наноструктури вже знаходять широке застосування в пристроях пам'яті ЕОМ і в різного роду сенсорах. Застосовуючи нанотехнології реалізовані, наприклад, матричні піроелектричні сенсори, які мають високу чутливість і не вимагають охолодження (рис. 4.13). На квадратному дюймі кремнієвої

підложки іноді розміщають більше ста тисяч сегнетоелектричних елементів таких сенсорів.

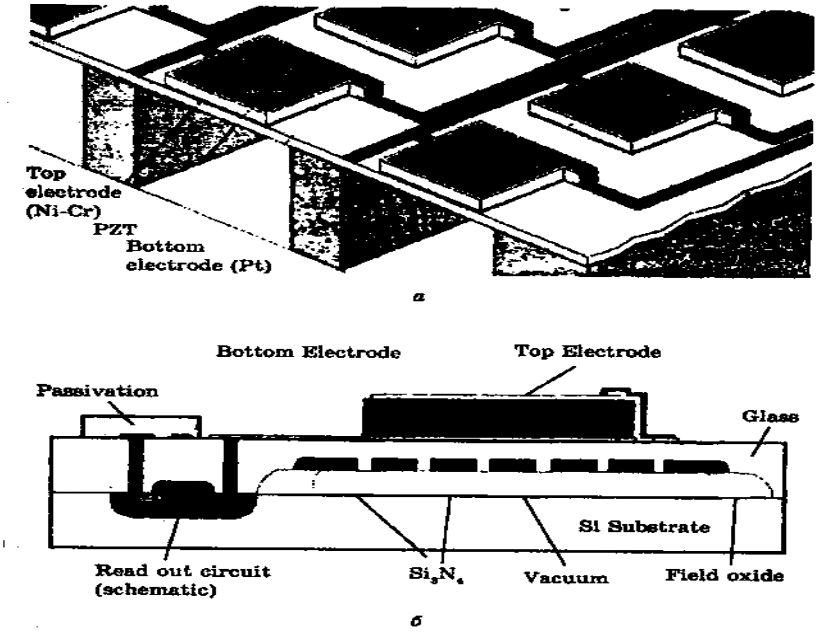


Рис. 4.13. Технологія реалізації матричного сенсора на самополяризованої пироэлектрической плівці: *а* — «мікромашинінг» на кремнієвій підложці (top electrode — верхній електрод, buttom electrode — нижній електрод; *б* — складання сенсора разом з електронною схемою аналізу сигів (passivation — пасивація, glass — стік, read out circuit — ланцюг, що зчитує, substrate - підложка)

4.4. Вплив умов на одержання нанокристалічних порошків

Для створення біоімплантатів на основі ZrCb необхідні керамічні матеріали зі стабільною структурою й високими значеннями міцності при вигині й критичному коефіцієнті в'язкості руйнування. Відомо, що матеріали на основі ZrO_2 у системі ZrO_2—Y_2O_3, що характеризуються високими механічними властивостями, піддані низькотемпературному "старінню" у вологому середовищі. Це обмежує їхнє застосування для створення нових видів біоімплантатів. Стійкість до низькотемпературного "старіння" цих матеріалів підвищується при частковій заміні B_2O_3 на CeO_2 . Основну роль у досягненні необхідного комплексу властивостей грає ефект трансформаційного зміцнення. Головною вимогою технології одержання трансформаційно-зміцненої кераміки є формування безпористої дрібнозернистої структури, що складає із зерен діоксиду цирконію тетрагональної модифікації (T-ZrCb), які здатні до фазового переходу під дією прикладеної напруги. При використанні нанокристалічних порошків на основі ZrCb як вихідні матеріали для створення біоімплантатів виникають проблеми, які пов'язані із впливом розмірного ефекту й стійкістю мікроструктури

в процесі експлуатації. Зі зменшенням розміру структурних тридцятилітніх зростає кількість поверхонь розділу, властивості яких можуть бути іншими, чим у більше грубозернистих керамічних матеріалів .

Ціль сучасного дослідження — встановити особливості процесів консолідації нанокристалічного порошку складає 95 ZrO_2—$2CeO_2$—$3Y_2O_3$ залежно від умов обробки.

Синтез вихідного порошку гідротермальним методом детально описаний у роботі . Обробку суспензії після декантації проводили в ході операцій сушіння, розмелу в ізопропиловому спирті (ІПС), випалу в різній послідовності.

Порошки ущільнювали методами холодного одноосьового пресування (ХП) і холодного пресування з наступним холодним ізостатичним пресуванням (ХІП) .

Розмір первинних часток у порошку П1 майже вдвічі менше, ніж у порошках П2 -ПЗ-1. Розмір первинних часток цих порошків практично однаковий. Порошки "м'яко" агломеровані, тобто агломерати утворилися під дією сил Ван дер Ваальса й можуть бути легко зруйновані під впливом зовнішнього навантаження. Фактор агломерації (відношення середнього розміру агрегатів до середнього розміру часток) змінюється від 1000 у порошку П1 до -360 у порошків П2, П2-1 і 260 у ПЗ, ПЗ-1.

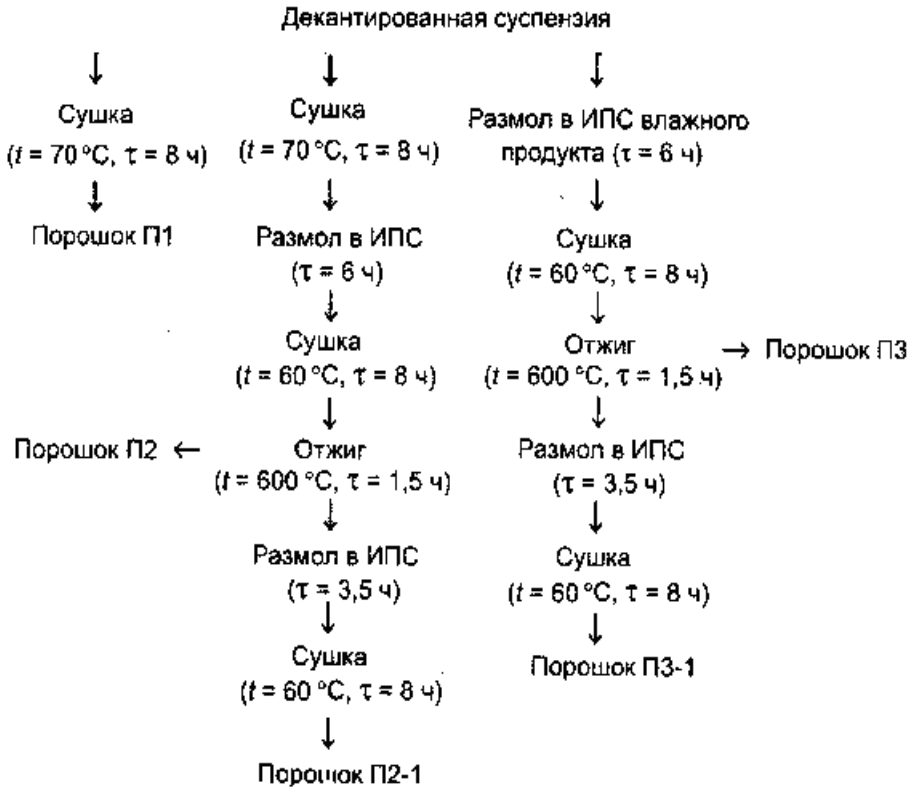


Рис. 4.14. Схема обробки декантированной суспензії, отриманої при гідротермальному розкладанні в процесі синтезу порошку 95 ZrO_2—2 CeO_2—3 Y_2O_3

У нанокристалічних порошках на основі ZrO_2 утвориться кілька типів агломератів. Агломерати першого порядку (розміром до 100 нм) формуються з первинних часток під час синтезу при прожарюванні, агломерати другого порядку - у ході наступної обробки попередніх агломератів (вони досягають розміру 20 напівтемний, середній розмір - 4,4 напівтемних).

У порошку П1 при сушінні утворилися досить великі (до 10 напівтемних) агломерати другого порядку неправильної, кутастої форми (рис. 4.15, *а)*. Подібні агломерати, але меншого розміру (до 5 напівтемних, одиничні — до 10 напівтемних) утворилися в порошку ПЗ (рис. 4.15, *г)*. Після додаткового розмелу в пропиловому спирті (ІПС) агломерати розміром більше 10 напівтемних не виявлені (рис. 4.15, *д)*. У порошку П2 сформувалися агломерати округлої форми (рис.4.15, *б)* розміром до 5 напівтемний. Після додаткового розмелу в ІПС розмір агломератів зменшився, хоча одиничні як і раніше досягали 7 напівтемних (рис. 4.15, *в)*.

Аналіз зміни морфології порошків П1-ПЗ-1 показує, що порошки ПЗ і ПЗ-1 "успадкували" агрегатний стан порошку П1, незважаючи на додаткову технологічну обробку.

Можна вважати, що перед пресуванням утворилися дві системи агломерованих порошків: в одній утримувалися агломерати неправильної форми (П1, ПЗ, ПЗ-1), а в іншій - близькі до сферичного (П2 і П2-1).

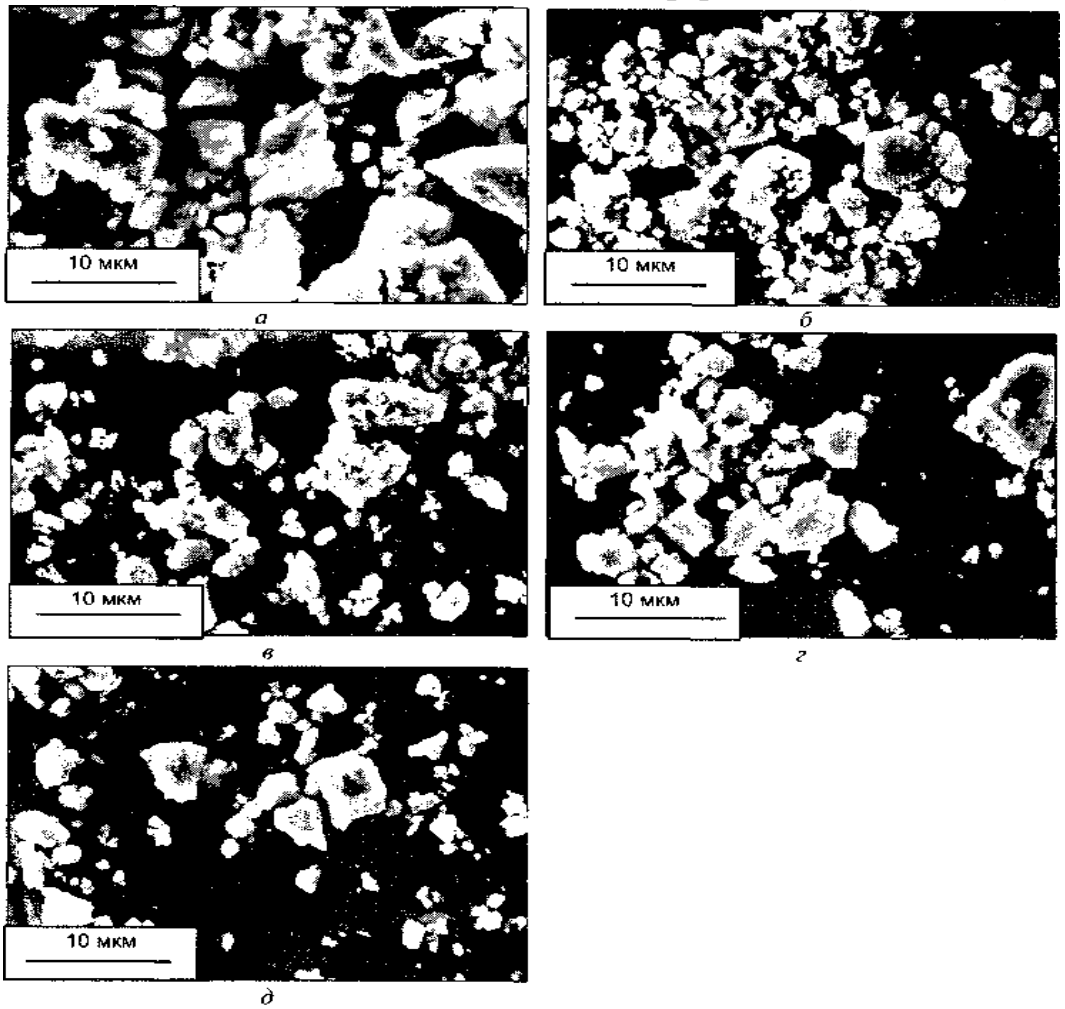


Рис. 4.15 Морфологія отриманих нанокристалічних порошків 95 ZrO_2—2 PO_2—3 B_2O_3 після різних режимів обробки суспензії

Прийнято, що теоретична щільність спеченого матеріалу на основі ZrO_2 дорівнює 6,03 г/см^3. Після ХП відносна щільність пресовок з порошків Ш, П2-1 і ПЗ-1 практично однакова (0,40—0,41), а відносна щільність пресовок з порошків П2 і ПЗ — трохи нижче (0,34 і 0,37 відповідно). Після видалення пластифікатора відносна щільність зразка з порошку Ш незначно підвищується («5%), а відносна щільність зразків з П2 -ПЗ-1 зменшується, і її значення рівні 0,33—0,32. Після видалення пластифікатора всі зразки мали однаковий фазовий состав — F-ZrO_2.

Послу ХІП при 60 МПа відносна щільність заготівель підвищується на 5% і досягає 0,39-0,49, а після ХІП при 120 МПа - на 6-8% і досягає 0,4-0,5, залежно від умов обробки вихідних порошків. Максимальної відносної щільності (0,49 і 0,5) досягають заготівлі з порошку Ш, що зберіг активність, закладену на стадії одержання. Очевидно, при ХП основні структурні зміни в зразках (перегрупування, заповнення порожнеч, руйнування окремих тридцятилітніх відбуваються на рівні агломератів другого порядку. Після ХП структурні зміни в зразках переходять на рівень агломератів, що залишилися, першого порядку. Це визначає розвиток структури зразків при ХІП, видаленні пластифікатора й спіканні.

Утворені у порошку П1 після сушіння великі агломерати другого порядку являють собою, очевидно, однорідні блокові утворення з рівномірно розподіленою пористістю. При ХП ці утворення почасти деформуються й утворять своєрідний каркас, вільні ділянки в якому заповнені більше дисперсними й активними частками порошку (агломерати першого порядку) (рис.4.16, *а).*

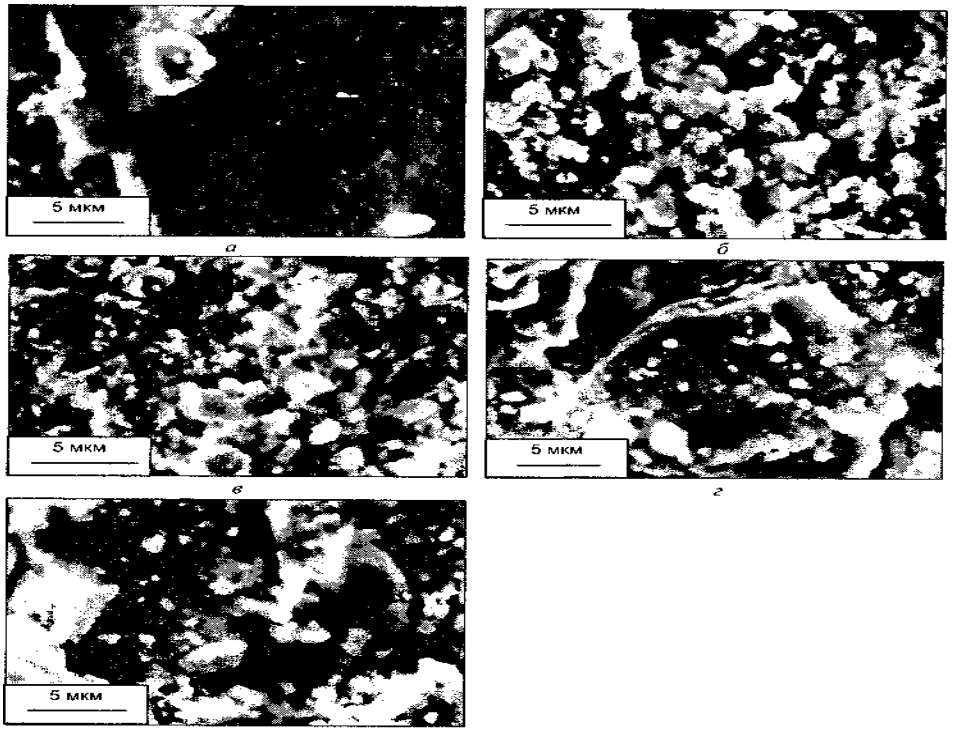


Рис. 4.16. Фрактограми зразків після ХП і випалу пластифікатора при 700^0

Під час випалу при 1300 °С ці блоки спікаються до максимальної щільності, тому що не містять аномально більших пор, тріщин, дефектів, що перешкоджають спіканню. У той же час ділянки між цими блоками, заповнені менш щільними агломератами, які складаються з окремих, не зв'язаних між собою агрегатів, спікаються з утворенням пухкої й пористої, начебто спіненої, структури (рис. 4.17, *а).* Слід зазначити, що порошок Ш не піддавався додатковому технологічному переділу й найбільшою мірою зберіг активність, закладену при його одержанні. Тому процеси спікання в цьому зразку протікають найбільше інтенсивно, що приводить до зонального відокремлення. У результаті цього формуються ділянки зі спрямованою кристалізацією (рис. 4.17, *а),* а відносна щільність зразка залишається невисокою.

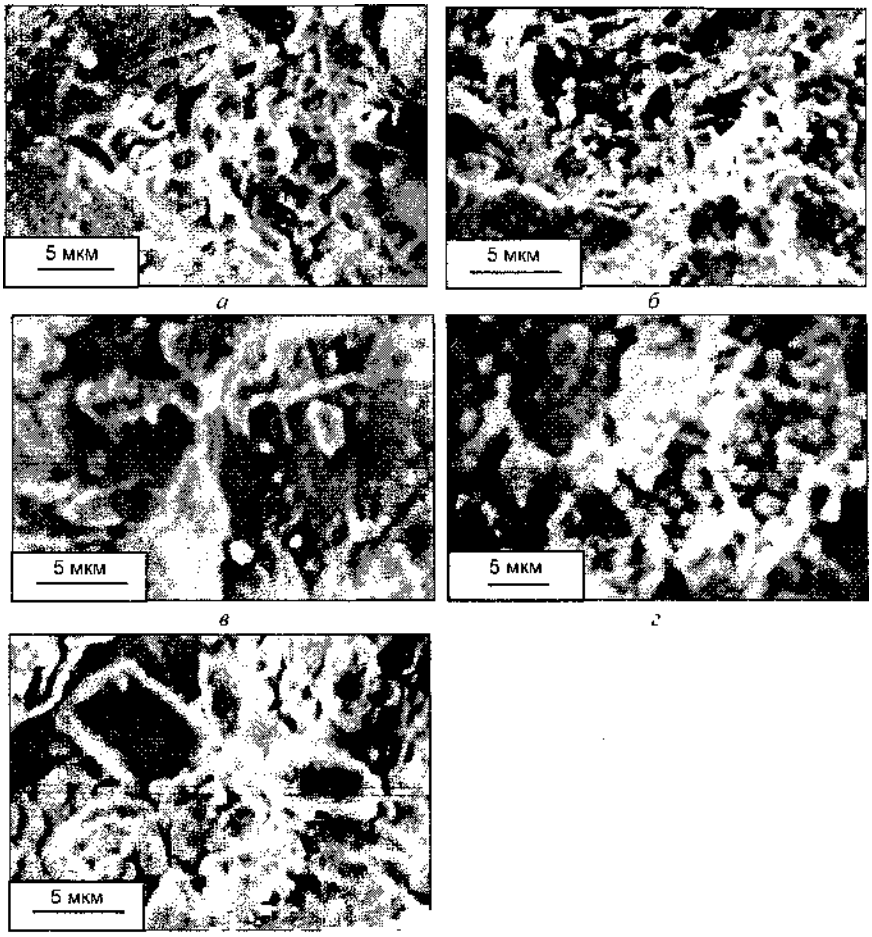


Рис. 4.17 Фрактограми зразків після ХП і спікання при 1300 °С

Петрографія підтверджує неоднозначність процесів, що відбуваються в цьому зразку. Зафіксовано безбарвні, оптично прозорі ділянки двох типів, що складаються з анізотропних зерен розміром менш 1—2 напівтемних і направлено закристалізованих зерен, розмір яких перебуває за межами розв'язної здатності оптичного мікроскопа (<1 напівтемних). Про це свідчить хвилясте вгасання цих ділянок. По даним РФА, після спікання в зразку сформувався тетрагональний твердий розчин на основі ZrO_2 (Т-ZrCb).

Порошок П2, отриманий з висушеної вихідної суспензії в процесі розмелу в ІПС, усереднюється. Великі скупчення часток, що утворилися під час видалення води, легко руйнуються з утворенням більше однорідних і більше дрібних агломератів часток. Ці утворення, що втримуються, очевидно, слабкими силами зчеплення, формують агломерати з округлими згладженими краями, які зберігають свою морфологію після випалу при 600 °С и ХП із наступним видаленням пластифікатора при 700 °С, що є характерною рисою порошку П2 (рис. 4.16, *б).* Прикладене при ХП тиск (40 МПа) недостатньо для руйнування вже сформованих міцних агломератів. Спікання такої заготівлі приводить до формування пористої структури, що складає із зернистих сферолітів, розділених пухкими ділянками (рис. 4.17, *б).* Можна вважати, що в зразку з порошку П2 зміни структури відбуваються типологічно безупинно й супроводжуються фазовим переходом F-ZrO_2 - T-ZrCb.

Інтенсивний розмел порошку П2 в ІПС послу випалу при 600 °С руйнує спечені округлі агломерати. Отриманий порошок 112-1 після сушіння містить агломерати, подібні порошку П2 тільки за формою, але не по "прочносним" характеристиках. Мікроструктура заготівлі із цього порошку після ХП і видалення пластифікатора (рис. 4.16, *в)* подібна до структури заготівлі, отриманої з порошку П2 (рис .4.16, б), а мікроструктура спеченого зразка з порошку П2-1 (рис. 4.17, в) дуже відрізняється від мікроструктури зразка з порошку П2 (рис. 4.17, *б):* утвориться спечений матеріал з ніздрюватим зламом, не утримуючих каркасних утворень, характерних для П2. У цьому випадку спікання також супроводжується фазовим переходом F-ZrCb -> T-ZrCb, але з'являються сліди й M-ZrCb.

На відміну від порошку П2 порошок ПЗ складається з добре усереднених (у результаті розмелу в ІПС) часток, які в результаті адгезії утворять однорідні ділянки матеріалу, аналогічні отриманим у порошку Ш після сушіння (мал. 4.16, г). Відпалений при 600 °С порошок почасти спікається й, очевидно, більшою мірою, чим П2. Однак після ХП і спікання при 1300 °С у матеріалі із цього порошку виявлені ділянки із хвилястим вгасанням, структура яких подібна до ділянок у зразку з порошку П1.

Інтенсивним мливом порошку ПЗ в ІПС отриманий порошок ПЗ-1, що складається з осколків щільних блоків, які є, очевидно, центрами формування агломератів. Після ХП і спікання при 1300 °С формується гетерогенна мікроструктура, що складається з окремих спечених, очевидно, безпористих блоків і менш щільних утворень (рис. 4.16, *д;* 4.17, *д).* У цілому ця мікроструктура дуже нагадує структуру матеріалу з порошку Ш, але в той же час для неї характерні деякі особливості структури матеріалу з порошку П2-1. При спіканні в зразку з порошку ПЗ відбувається фазовий перехід F-ZrO_2 - T-ZrO_2, а в зразку з порошку ПЗ-1 — перехід F-ZrO_2 —> T-ZrO_2 + сліди M-ZrO_2. Таким чином, встановлений подібний характер розвитку мікроструктури в зразках з порошків Ш, ПЗ, ПЗ-1 після холодного одноосьового пресування й спікання. Максимальної відносної щільності (0,87) досягає зразок з порошку Ш. Значення відносної щільності зразків з порошків П2 і П2-1 менше на 6-7%, а з порошків ПЗ і ПЗ-1 – на 9% у

порівнянні зі зразком з порошку П1. Після спікання об'ємна усадка зразка з порошку П1 становить 52%, у зразків з порошків П2 -ПЗ-1 вона перебуває в межах 60%.

На рис. 4.17, *а* видно, що після ХІП при 60 МПа зразок з порошку П1 складається з "дрібнозернистої" матриці, у якій розташовані великі, розміром до 50 напівтемних, утворення. Очевидно, при ХІП у цьому зразку формуються щільні ділянки, по границях яких розташовуються більше дисперсні виділення. Петрографічні дослідження показали, що на окремих ділянках зразка спостерігається хвилясте вгасання, що йде в різних напрямках. Це свідчить про хаотичну кристалізацію в зразку й побічно - про його неоднорідність. Цікаво відзначити, що за результатами петрографії, у зразку встановлене утворення двох фаз - анізотропної й ізотропної. Анізотропна фаза - це може бути T-ZrO_2 або M-ZrO_2, ізотропна - F-ZrO_2. По даним РФА, у зразку ідентифікований тільки F-ZrO_2.

Можна припустити, що в зразку в умовах всебічного стиску при ХІП утвориться невелика кількість M-ZrO_2 - фази, термодинамічної стабільної в умовах експерименту.

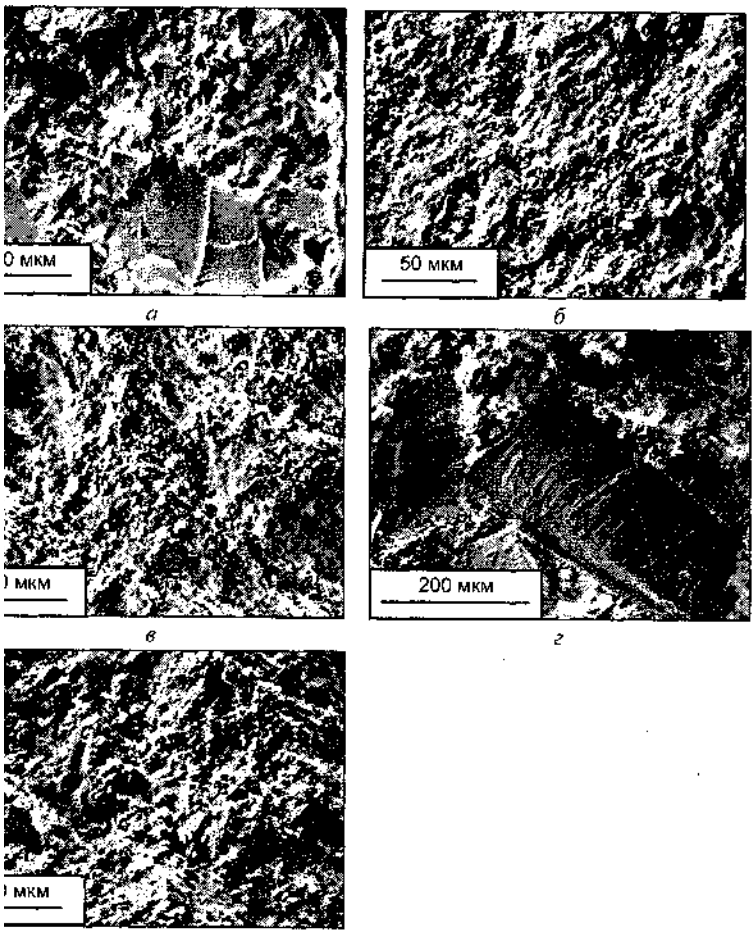


Рис. 4.18. Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування

Після ХІП при 120 МПа (рис. 4.18, *а)* у зразку з порошку П1 різко знижується кількість "дрібнозернистих" ділянок і росте кількість щільна пропресованих зон. Їхній розмір — 100 напівтемних і більше, але на рис. 4.18, *б* видно, що такі великі зони складені з окремих блоків неправильної форми розміром до 50 напівтемний. Петрографічні дослідження показують, що в цьому зразку формуються вже окремі ділянки витягнутої форми, що складаються з анізотропної фази. На окремих ділянках зразка відзначене хвилясте спрямоване вгасання, тобто тут відбулася спрямована кристалізація. За результатами РФА, у цьому зразку також ідентифікований тільки F-ZrO_2.

У зразках з порошків П2 і П2-1 після ХІП характер зломів відрізняється від зразків з порошку Ш. Видно, що після ХІП при 60 МПа в зразку з порошку П2 формується досить однорідна структура (рис. 4.17, *б).* За результатами петрографічних досліджень і РФА визначений фазовий состав зразка: F-ZrO_2. При підвищенні тиску ХІП до 120 МПа в дрібнозернистій матриці утворяться більше щільні ділянки неправильної форми розміром до 50 напівтемний. Тобто в цьому випадку збільшення тиску приводить до порушення однорідності мікроструктури заготівлі з порошку П2 і утворенню невеликої кількості M-ZrO_2 (рис. 4.18, *б).* За результатами РФА, у зразку ідентифіковані F-ZrO_2 і сліди M-ZrO_2.

У зразках з порошку П2-1 після ХІП при 60 і 120 МПа утвориться досить однорідна мікроструктура: у дрібнозернистій матриці втримуються в незначній кількості більше щільні утворення розміром до 10—15 напівтемний. На рис.4.17, *у* видні одиничні утворення, а на рис. 4.18, у їхню кількість збільшується до 10% В обох зразках у ході петрографічних досліджень в ізотропній матриці знайдена невелика кількість анізотропної, дуже дрібнозернистої фази, а за результатами РФА, ідентифікований тільки F-ZrO_2.

Цікаво відзначити, що розвиток мікроструктури при ХІП зразків з порошку ПЗ аналогічно зразкам з порошку Ш (рис. 4.17, *а, г;* 4.18, *а, г),* а з порошків ПЗ-1 — зразкам з П2-1 (рис. 4.16, *в, д;* 4.17, *в, д).* На рис. 4.17, г і 4.18, г видно, що в зразках з порошку ПЗ після ХІП при 60 і 120 МПа утвориться неоднорідна мікроструктура. Аналогічно зразкам з порошку Ш (рис. 4.17, *а;* 4.18, *а),* у дисперсній матриці розташовуються великі (розміром до 400 напівтемних) щільні утворення витягнутої форми (рис. 4.17, г). Характер зломів таких щільних областей відрізняється від наведених на рис. 4.17, *а.* Петрографічні дослідження показують, що зразки двофазні: в ізотропній матриці розташовані анізотропні включення. За результатами РФА, ідентифікований тільки F-ZrO_2.

У зразках з порошку ПЗ-1 (рис. 4.17, *д;* 4.18, *д)* утвориться досить однорідна дрібнозерниста мікроструктура, подібна показаної на рис. 4.17, *в;* 4.18, *в.* Основна відмінність полягає в тому, що після ХІП зразки з порошку ПЗ-1 у П2-1 двофазні: F-ZrO_2 і M-ZrO_2. Це підтверджено петрографічними даними й РФА.

Таким чином, по характері мікроструктури після холодного одноосьового пресування можна виділити дві групи зразків: з порошків Ш, ПЗ і ПЗ-1;П2 і П2-

1. Процес консолідації усередині кожної групи характеризується подібними закономірностями. Після ХІП градація мікроструктури зразків ускладнюється. У зразках з порошку Ш, що у максимальному ступені зберігає активність, закладену при одержанні, у процесі ХІП утворяться щільно пропресовані ділянки, які за своєю формою нагадують агломерати, що утворилися в процесі сушіння вихідного порошку при 70 °С. Подібна мікроструктура формується й у зразках з порошку ПЗ, що, на відміну від Ш, пройшов стадії усереднюючого млива перед сушінням і випалу при температурі 600 °С. Подібність агрегатного стану вихідних порошків приводить до того, що в процесі ХІП при різних тисках зразки із цих порошків мають подібну структуру, що розвивається топологічно безупинно.

Після ХІП при 60 МПа в зразках з порошків П2, П2-1 і ПЗ-1 утворилася досить однорідна дрібнозерниста структура. Вихідні порошки П2 і П2-1 висушені й розмелені в ІПС, що дозволило уникнути утворення "твердих" агломератів при їх наступному випалі при 600 °С. Крім того, порошки П2-1 і ПЗ-1 після випалу піддали усереднюючому мливу в ІПС. Ця додаткова операції привела до того, що після ХІП при 120 МПа гомогенність мікроструктури зразків з порошків П2-1 і ПЗ-1 збереглася, а в зразку з порошку П2 вона порушилася.

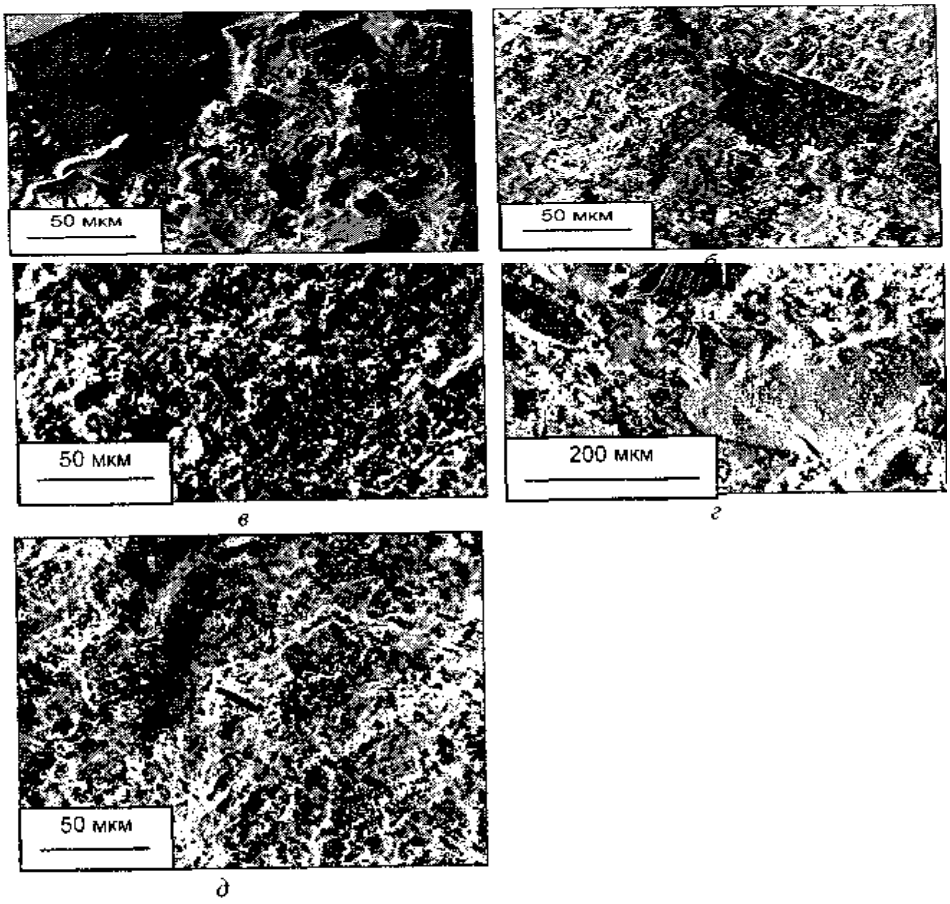


Рис. 4.19. Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування й ХІП при 120 МПа

Таким чином, у процесі ХІП при 60 і 120 МПа однорідна мікроструктура сформувалася в зразках з порошків П2-1 і ПЗ-1, на стадії одержання яких проведені два гомогенізуючих розмели.

Відомо, що основна вимога до спечених керамічних матеріалів на основі ZrO_2 з підвищеними фізико-технічними властивостями — це гомогенна дрібнозерниста мікроструктура. На рис. 4.19 видно, що після спікання зразків, отриманих ХІП при різних тисках, матеріали мають різну мікроструктуру. Особливості мікроструктури, закладені при ХІП, збереглися й розвилися в процесі спікання. Фазовий состав всіх зразків після спікання однаковий — Т-ZrO_2.

Незалежно від тиску ХІП з порошків П1 (рис. 4.18, *а;* 4.19, *а),* П2 (рис 4.18, б; 4.19, *б),* ПЗ (рис. 4.18, г; 4.19, г) і ПЗ-1 (рис. 4.18, *д;* 4.19, *д)* не вдалося одержати кераміку з гомогенною мікроструктурою. У цих зразках яскраво виражені процеси зонального відокремлення, які порушують гомогенність мікроструктури й приводять до підвищеної пористості кераміки.

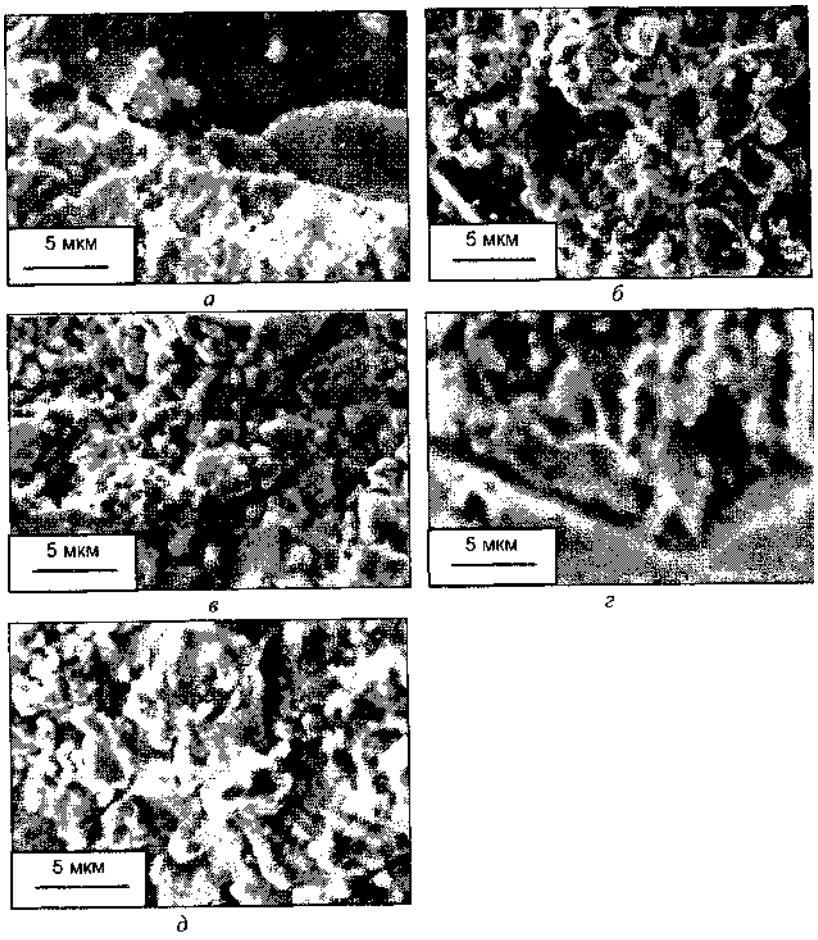


Рис. 4.20 Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування, ХІП при 60 МПа й спікання при 1300 °С

На окремих ділянках зразків відзначена спрямована кристалізація. Після ХІП при 60 МПа й спікання зразки з порошків П1, ПЗ, ПЗ-1 досягають відносної

щільності 0,95-0,96, а з порошку П2 - 0,9. Після ХІП при 120 МПа відносна щільність спечених зразків незначно знижується .

Гомогенна мікроструктура сформувалася тільки в матеріалі з порошку П2-1 (рис. 4.19, *в;* 4.20, *в)*. Зразки з порошку П2-1 після ХІП при 60 і 120 МПа характеризуються однорідною мікроструктурою й після спікання досягають відносної щільності 0,96—0,94; міцність, обмірювана по методу чотирьохточкового вигину, склала $a_{1ПГ}$ = 600— 660 МПа.

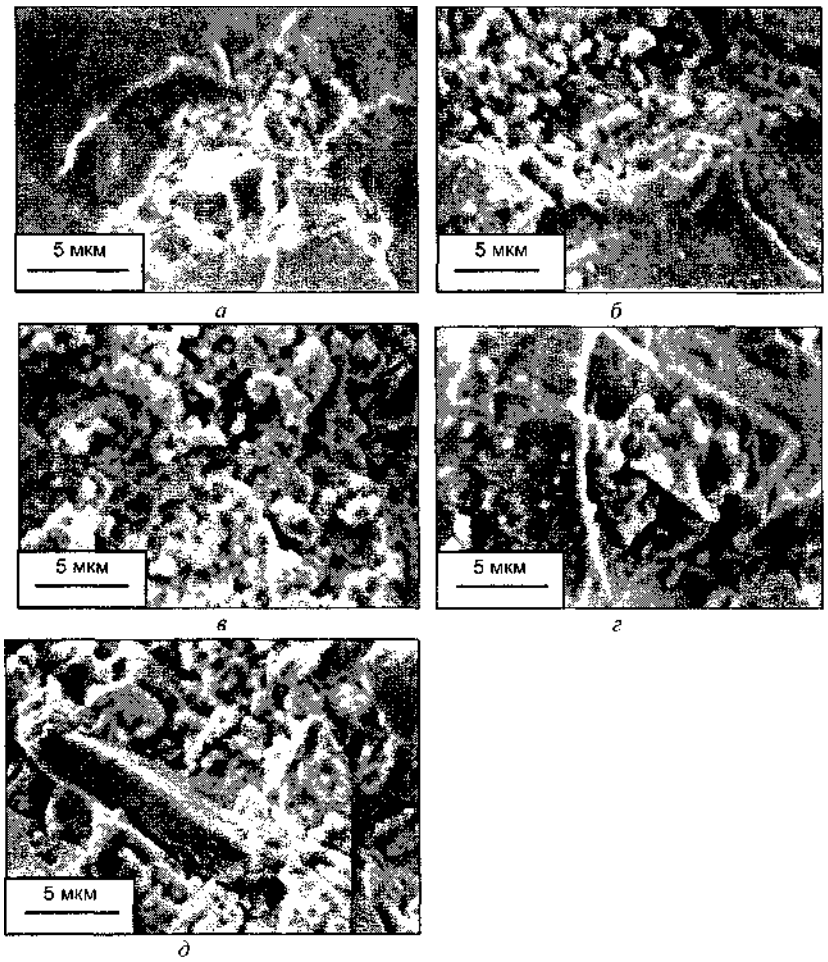


Рис. 4.21. Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування, ХІП при 120 МПа й спікання при 1300 °

Дослідження процесів консолідації п'яти нанокристалічних порошків складу 95 ZrO_2—2 CeO_2—3 B_2O_3, отриманих при різних умовах обробки гідротермальної декантированої суспензії, показало, що збереження високої питомої поверхні, як одного з ознак підвищеної активності порошків у технологічному переділі, є необхідним, але недостатньою умовою формування однорідної мікроструктури спечених зразків. Активність, закладена при обробці в гідротермальних умовах, збережена в максимальному ступені в порошку Ш. Він має найбільшу питому поверхню (101,6 м/г) і мінімальним розміром

первинних часток (10 нм), містить агломерати неправильної форми. Однак після ХП у заготівлях із цього порошку однорідна мікроструктура не отримана, а після ХІП відзначене формування структури двох розмірних рівнів. Це приводить до «Зонального відокремлення" при спіканні, що практично нівелює перевагу збереження максимальної активності цього порошку. Порошки ПЗ і ПЗ-1, першою стадією одержання яких був розмел вологого продукту в ІПС, зберегли високу питому поверхню й "успадкували" від Ш агломерати неправильної форми, незважаючи на наступне сушіння, випал (ПЗ), повторний розмел в ИПС і сушіння (ПЗ-1). Процеси консолідації порошків ПЗ і ПЗ-1 подібні порошку Ш.

Порошки П2 і П2-1 отримані з висушеної гідротермальної суспензії. Їхня питома поверхня нижче, ніж у ПЗ і ПЗ-1. Однак, незважаючи на те, що після ХІП мікроструктури заготівель із цих порошків подібні, гомогенну мікроструктуру має тільки зразок, спечений з порошку П2-1. Аналіз розвитку мікроструктури зразків показує, що позитивний внесок у консолідацію вносить присутність у вихідних порошках "м'яких" агломератів сферичної форми (П2 і П2-1). Особливості мікроструктури, закладені при холодному одноосьовому пресуванні, деякою мірою зберігаються при наступному холодному з-статичному пресуванні й надалі визначають розвиток мікроструктури кераміки при спіканні.

Таким чином, у результаті досліджень встановлено, що для ефективної консолідації нанокристалічного порошку складу 95 ZrO_2— 2 CeO_2—3 Y_2O_3 необхідна комплексна обробка висушеної суспензії, отриманої після гідротермального розкладання. Причому ця обробка повинна бути спрямована не тільки на збереження високої питомої поверхні вихідних порошків, але й на формування їхніх морфологічних особливостей.

4.5. Суперпокриття

Поверхні, що проявляють *суперолеофобність* (superoleophobic в англомовній літературі – властивість, аналогічно гідрофобності, тільки для масел, жирів і т.д.), мають невелику кількість корисних якостей і можуть знайти широке застосування в якості антикорозійних і не обростаючих живими організмами покриттів для суднобудування та ін., а також матеріалів, стійких до забруднень. На жаль, створення синтетичних матеріалів із суперолеофобними властивостями (контактний кут більш 150˚ і гістерезис контактного кута менш 10˚) набагато більш складне завдання, аніж виробництво гідрофобних поверхонь зі схожими властивостями. Дотепер величина рівноважного контактного кута, що утворюється при контакті твердого тіла з органічною рідиною, не перевищувала 90˚ для всіх відомих матеріалів.

І ось з'явилися перші кандидати на роль суперолеофобних поверхонь. Американські вчені запропонували синтез матеріалу, що володіє слабкою взаємодією як з органікою, так і з водою.

Композит складається з полімерного каркасу, покритого нанокрісталічним оксидом цинку. Полімерні вічка, в яких кристалізується ZnO, утворюються після нанесення на скляну підкладку суспензії компонентів в суміші води і ацетону з подальшим висушуванням на повітрі. Як показали проведені експерименти, разом з олеофобністю, даний композит проявляє також супергидрофобні властивості.

Для досягнення максимальної ефективності матеріалу склад розчинника експериментально підбирався в ході роботи. Було встановлено, що при зростанні вмісту ацетону контактний кут збільшується. Це пояснюється збільшенням шорсткості поверхні (появою мікро- і нанорельєфу) завдяки більшій швидкості випару розчинника. Співвідношення полімеру і оксиду цинку також є важливим. Варіюючи вміст полімеру у складі композиту, вченим вдалося визначити співвідношення компонентів вихідного розчину, при якому досягається максимальна "несприйнятливість" до води і масла (величини контактного кута 168˚ і 157˚ відповідно). Найменший гістерезис контактного кута, який удалося досягти в роботі, складає 4˚ і 6˚ градусів для «гідро-» і «олео-» відповідно.

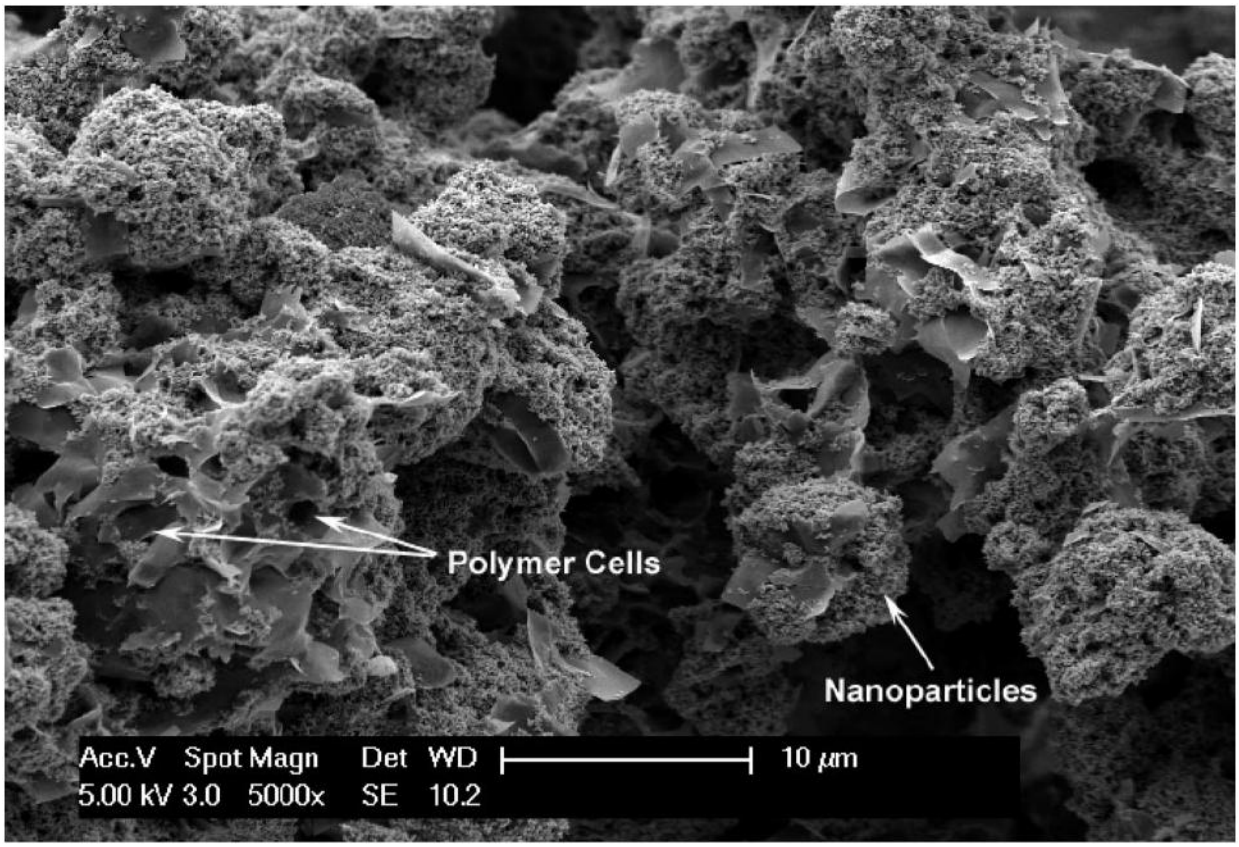


Рис. 4.22. Матеріал під електронним мікроскопом – полімерні вічка, які покриті нанокристалами ZnO

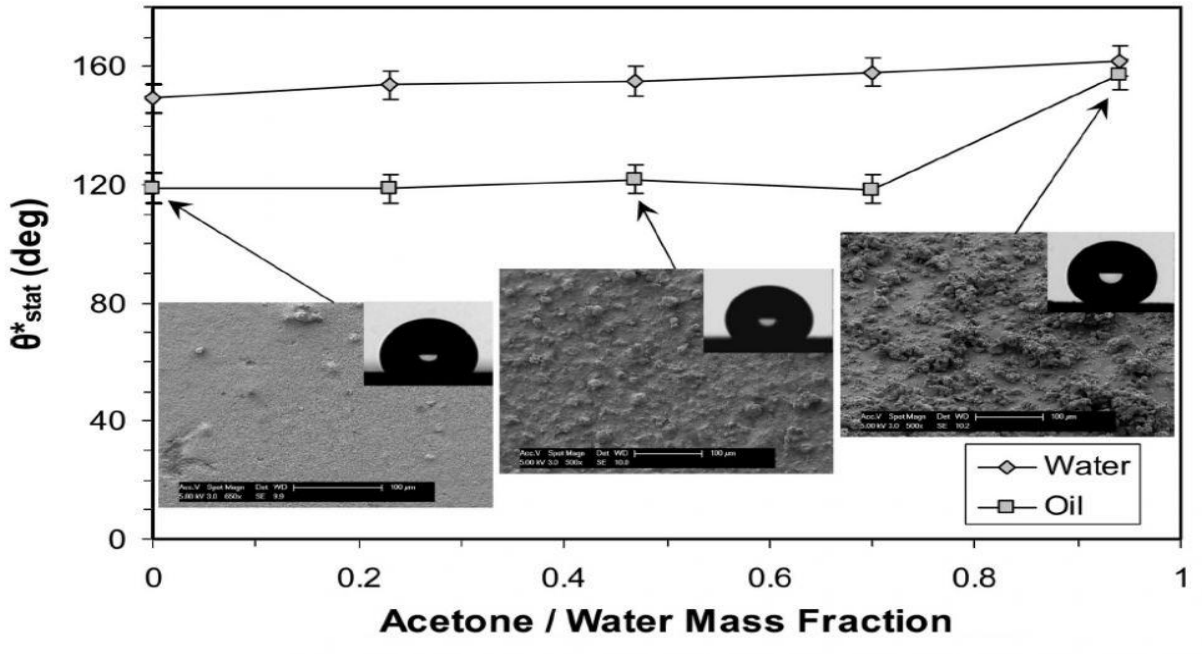


Рис. 4.23. Залежність морфології та властивостей матеріалу від складу вихідної суспензії (співвідношення ацетону та води)

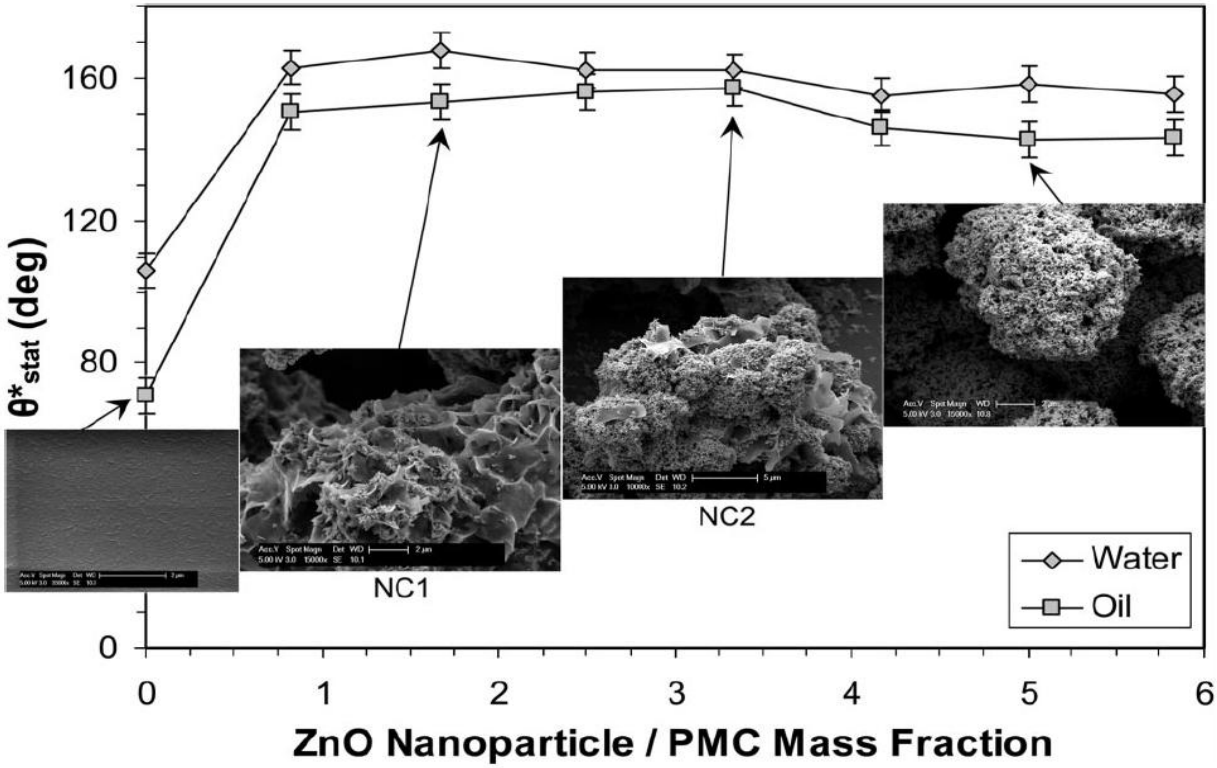


Рис. 4.24 Залежність морфології та властивостей матеріалу від складу вихідної суспензії (співвідношення оксиду цинку і полімеру). Гистерезис контактного кута для композитів різного складу

4.6. Нанопористий анодний матеріал з SnO_2 і графену

Зараз анодні матеріали для літій-іонних батарей в основному використовується графіт, але учені не залишають спроб замінити його матеріалом з кращими характеристиками. Наприклад, можна

використовувати оксид олова SnO_2, оскільки його теоретична ємкість набагато вища за ємкість графіту. На жаль, використання SnO_2 неможливо із-за сильної зміни об'єму оксиду (біля 300%) в процесі заряду/розряду батареї, що веде до руйнування електроду.

Японські учені вирішили цю проблему, створивши композитний матеріал з нанолистів графену і наночасток оксиду олова. Учені хотіли «Зібрати заново» нанолисти графену в присутності SnO_2 так, щоб жоден з компонентів не втратив своїх електрохімічних властивостей. «Перезбірка» полягає, по-перше, в просторовому обмеженні оксиду олова листами графену, що лімітує зміну об'єму оксиду, і, по-друге, в тому, що нанопори між SnO_2 і нанолистами можуть грати роль буферного простору в процесі заряду/розряду, що значно підвищує ефективність і ємкісні властивості такого матеріалу в порівнянні із звичайним SnO_2.

Нанолисти графену були приготовані в процесі хімічного відновлення шаруватих графітних оксидних матеріалів. Наночастки SnO_2 були отримані гідролізом $SnCl_4$ у NaOH. Відновлені листи графену розділили в етилгліколі і потім їх переорганізували в присутності SnO_2, як показано на рис. 4.25. Молярне відношення SnO_2 до графену дорівнювало 1,5.

Дані SEM і TEM підтверджують, що ученим вдалося отримати саме ту структуру, на яку вони розраховували. Наночастки SnO_2 рівномірно розташовані між листами графену таким чином, що утворюється нанопористий композит з великою кількістю порожнеч. Розмір часток вагається в межах 3,3 – 7,5 нм. Обмеження листами графену не дає цим часткам зростати.

Початкова ємкість отриманого композиту на основі SnO_2 і нанолистів графену склала 810 мач/г і зменшилася до 570 мач/г після 30 циклів (для порівняння – теоретична ємкість графіту складає 372 мач/г). Об'єм оксиду олова в процесі циклування, звичайно, змінюється, але завдяки своїй нанопористій рухливій 3-D структурі електрод не руйнується.

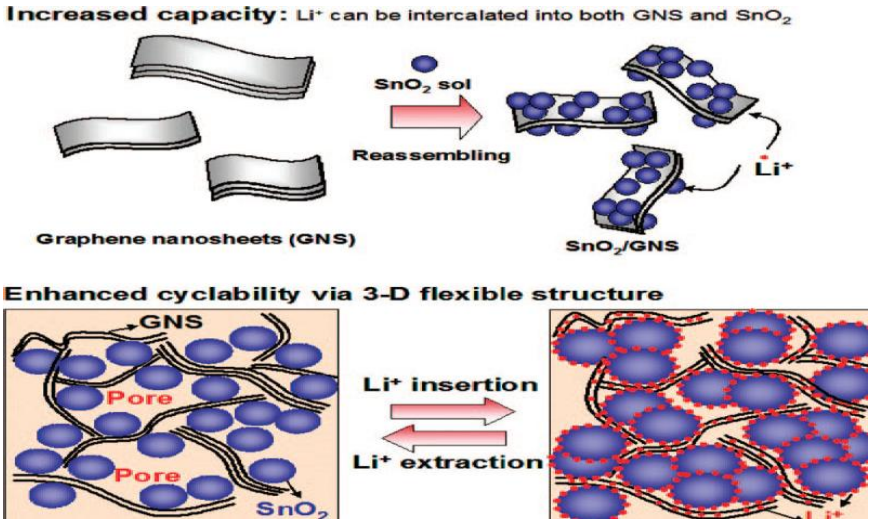


Рис. 4.25. Схема синтезу і структури композиту на основі SnO_2 і нанолистів графену

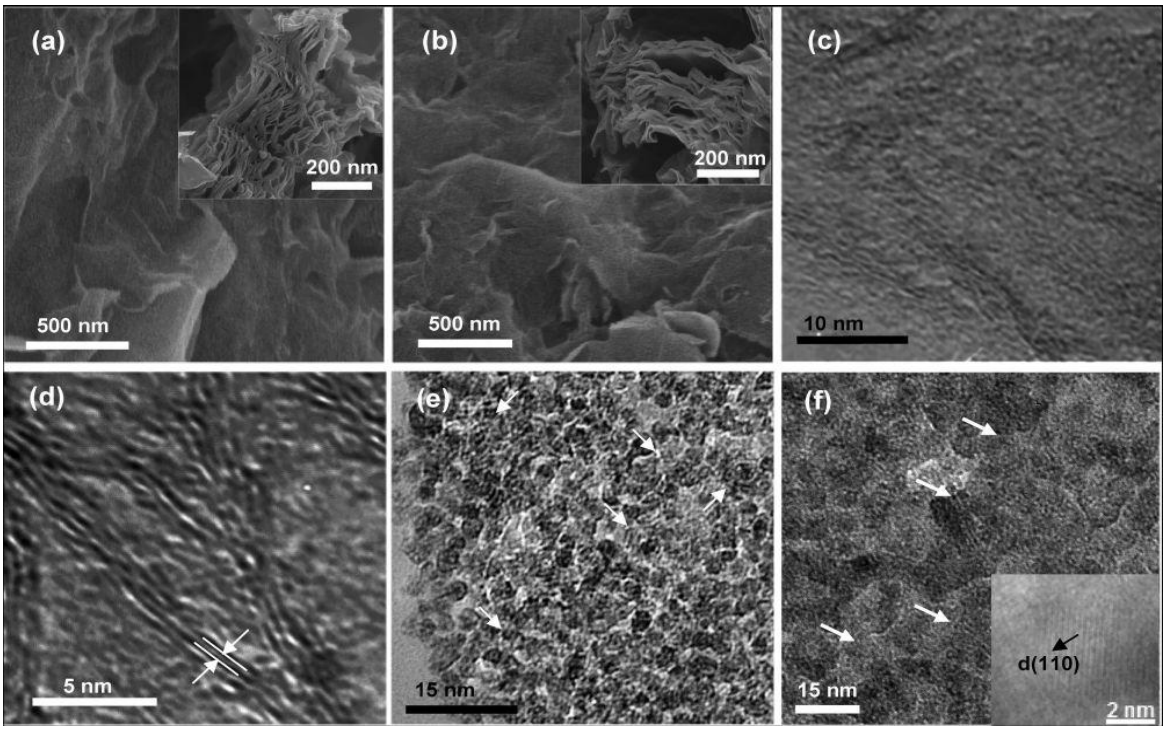


Рис. 4.26. Дані SEM і TEM: для нанолистів графену (a); SnO_2 і нанолистів графену (b). Дані ТИМ поперечних перетинів: нанолистів графену (c); нанолистів графену при великому збільшенні (d); тільки що приготованого композиту (e); композиту після термічної обробки (f).

Білі стрілки позначають листи графену.

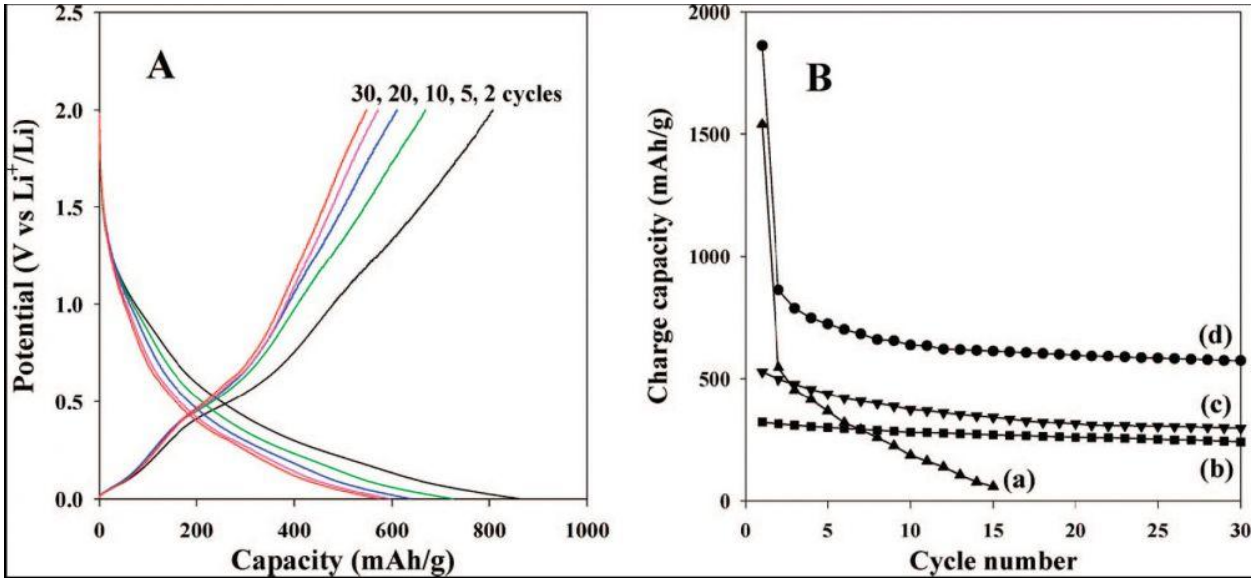


Рис. 4.27. (A) Дані експерименту по зарядці/розрядці для композиту. (B) Циклування для (a) наночасток SnO_2, (b) графіту, (c) нанолистов графену, (d) композиту на основі нанолистів графену і SnO_2.

РОЗДІЛ 5. ВУГЛЕГРАФІТОВІ МАТЕРІАЛИ

Необхідність розгляду вуглеграфітових і вуглецевих матеріалів причинена широким застосуванням їх у конструкціях ракетних двигунів твердого палива (РДТП). Ці матеріали практично не плавляться, а лише сублімують за дуже високих температур, мають низьку густину, високу вогнетривкість і відмінну властивість підвищення механічної міцності із зростанням температури.

Окрім того, теплозахисні та ерозійностійкі матеріали на основі фенолоформальдегідних та інших зв'язних, що містять вуглець, під час роботи у високотемпературних і швидкісних потоках газів перетворюються на вуглець, і ми розглядаємо в цих умовах роботу коксового залишку.

Важливою обставиною є й те, що вуглецеві матеріали широко застосовуються в інших галузях техніки, в тім числі в ядерній, металургійній, в машинобудуванні, електротехніці, електроніці і т. ін. і ці матеріали викликають зацікавленість ще й тому, що вони мають багато властивостей металів (електропровідність, теплопровідність) і разом з тим якості, притаманні неметалам, такі як крихкість, відсутність деформації за будь-яких температур, а за технологією отримання наближаються до композиційних матеріалів і навіть кераміки.

Вуглець посідає шосте місце в таблиці Менделєєва, знаходиться в четвертій групі і в другому періоді. Його електронна будова $-1S^2 2S^2 2p^2$, тобто на першій оболонці у нього 2 електрони (повна), на другій зовнішній - 4, з них 2 - на підрівні (орбіті) 8 і 2 - на р. Як бачимо, на зовнішній оболонці у вуглецю знаходяться чотири електрони з восьми, тож він може бути як донором їхнім, так і акцептором. А наявність у нього по два електрони на підрівнях 2S і 2p свідчить про те, що він може бути як чотиривалентним, так і двовалентним. Дійсно, він здатен реагувати як з неметалами (CO і CO_2), так і з металами, утворюючи карбіди.

Усі хімічні сполуки з вуглецем мають ковалентний зв'язок. Вуглеграфітові матеріали мають невелику густину (теоретична густина графіту ρ = 2 270 кг/м^3, алмазу - в 1,5 рази більша), високу вогнестійкість і здатність підвищення міцності разом зі зростанням температури.

Головний недолік графіту - низька температура початку окиснення, але тепер проблема його захисту не є більш складною, ніж для молібдену, вольфраму й інших тугоплавких металів. Окрім ракетної техніки графіт широко застосовується в багатьох галузях, аж до електроніки.

5.1. Фізичні властивості вуглеграфітових матеріалів

Вуглецеві матеріали в залежності від способу їхнього отримання, вихідної сировини можуть мати різну внутрішню структуру, хімічні й фізичні властивості. В природі вуглецева речовина існує в трьох видах:

алмаз, графіт, вугілля.
Алмаз має об'ємноцентровану кубічну решітку, кокс та багато які з вуглеців вуглеців є аморфними речовинами.

Основним структурним елементом графіту є двовимірна шестикутна сітка. Вона утворюється під час графітизації вуглецевих матеріалів за температур 2 500...2 700 К та вищих.

Атоми в сітках мають ковалентний зв'язок, сітки розташовуються паралельно одна одній і зв'язані поміж собою не хімічним зв'язком, а силами Ван-дер-Ваальса.

Як видно з рисунку 5.1, кожен атом у сітці утворює три ковалентні зв'язки, розташовані в одній площині, кути між якими складають 120°. Четвертий валентний електрон не зв'язаний, він утворює зв'язок типу металевого, хоча рухомість його обмежена близьким розташуванням шестикутних сіток.

Саме він забезпечує графіту багато які металеві властивості (електропроводність, теплопроводність). Різні типи зв'язків атомів вуглецю в сітках і між ними зумовлюють пластинчату структуру графіту. Не зв'язані електрони легко переміщуються в площинах, перехід в іншу площину утруднений, звідси й висока анізотропія електропроводності. Відстань між атомами в сітках (рис. 5.1, а) дорівнює 1,42 А (0,142 нм), а між сітками (рис. 5.1, б) - 3,49 А (0,349 нм). Зв'язок між сітками приблизно в шість разів слабкіший, ніж між атомами в сітці.

Наслідком такої структури є висока температура плавлення і випаровування, бо трудно вирвати з сітки атом, оскільки це призводить до розриву ковалентного зв'язку. І навпаки, внаслідок слабкого зв'язку між гексагональними сітками площини їх легко ковзають одна відносно одної, що й пояснює мастильні властивості графіту.

До шестикутних кілець іноді примикають атоми й атомні групи лінійно полімеризованого графіту та інших елементів.

На рисунку 5.2 наведена діаграма агрегатного стану графіту. Вздовж осі абсцис відкладена абсолютна температура, вздовж осі ординат тиск над поверхнею графіту в напівлогарифмічному масштабі.

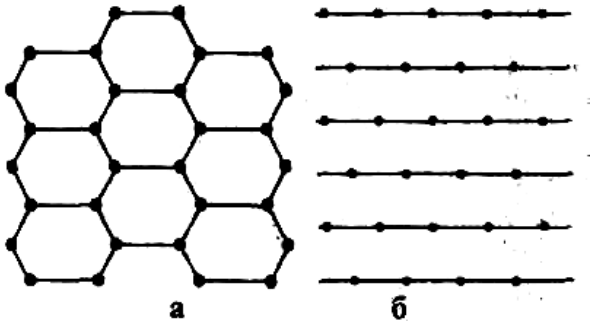


Рис. 5.1. Структура графіту: а - шестикутна сітка; б - розташування сіток

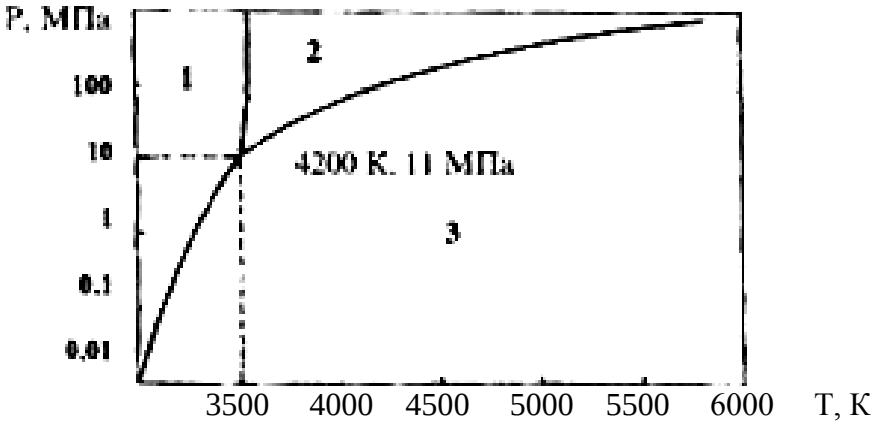


Рис. 5.2. Діаграма стану графіту

З діаграми видно, що потрійна точка графіту відповідає температурі приблизно 4 200 К і тиску 11 МПа (110 кгс/см^2), тобто за звичних тисків він не плавиться, а випаровується з твердої фази, сублімує. Теплота сублімації дорівнює приблизно 170 ккал/моль чи 60 000 кДж/кг. Атомна маса вуглецю-12.

Твердість за Моосом: алмазу - 10 од., графіту, паралельно площинам - одиниця, в перпендикулярному напрямку - 5,5. Коефіцієнт термічного розширення графіту невеликий (рис. 5.3). Він дещо зростає разом з температурою, причому в різних напрямках відрізняється приблизно в 1,5 рази. Від кімнатної температури до 3 300 К графіт розширюється не більш ніж на 1 %.

У різних авторів наведені властивості можуть відрізнятися, що пов'язано з різними вихідними матеріалами і точністю вимірювання.

Порівняно висока теплоємність і теплопровідність графіту, а також низький коефіцієнт термічного розширення обумовлюють високу стійкість його за різких теплових навантажень (термостійкість).

$$K \approx \frac{\sigma\lambda}{\alpha E}$$

де α - коефіцієнт термічного розширення; σ - міцність при розтяганні; Е - модуль пружності; λ - коефіцієнт теплопровідності.

На рисунку 5.4 наведені графіки змінювання питомого електроопору за підвищення температури. Цей показник за підвищення температури від кімнатної до 800 К дещо падає, а за подальшого підвищення її знову зростає.

Цінною властивістю графіту, як зазначалося раніше, є підвищення механічної міцності разом зі зростанням температури до 2 700 К (рис. 5.5).

За таких умов модуль пружності також лінійно зростає майже вдвічі (рис. 5.6).

Умовно вуглеграфітові матеріали за міцністю ділять на 5 груп:

- низькоміцні – $\sigma_в < 500$ МПа;
- середньої міцності - $\sigma_в = 500...2500$ МПа;
- високоміцні - $\sigma_в > 2000$ МПа;
- низькомодульні - $E < 250\,000$ МПа;

- високомодульні - E > 250 000 МПа.

Слід зазначити, що і міцність, і модуль пружності вуглематеріалів зростають разом з підвищенням їхньої густини.

Як зазначалося, природні вуглецеві матеріали мають дві кристалічні структури:

- кубічна гранецентрована чи тривимірна сітка (алмаз);
- двовимірні плоскі сітки, зв'язані поміж собою силами Ван-дер-Ваальса.

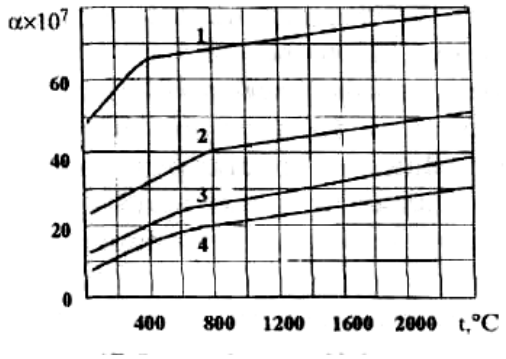


Рис. 5.3. Залежність коефіцієнта термічного розширення графітів від температури

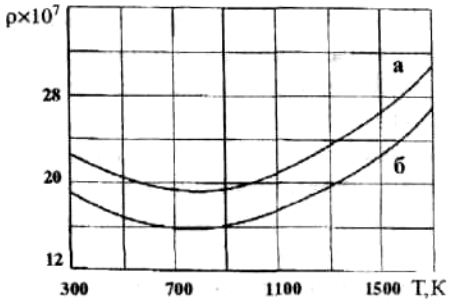


Рис. 5.4. Температурна залежність питомого електроопору графіту: а - в напрямку, перпендикулярному напрямку формування; б - в напрямку, паралельному напрямку формування

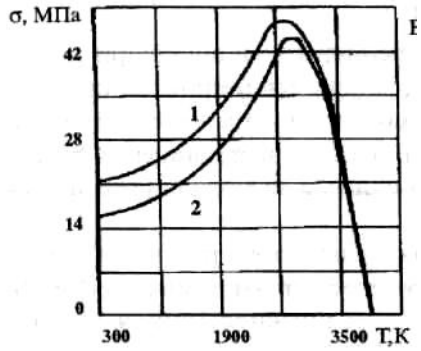


Рис. 5.5. Змінювання міцності графіту за підвищення температури: 1 - для графіту з підвищеною густиною; 2 - для графіту середньої густини

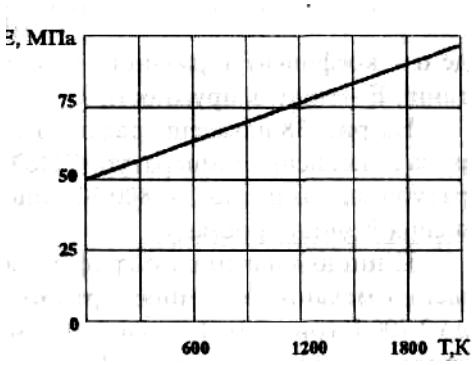
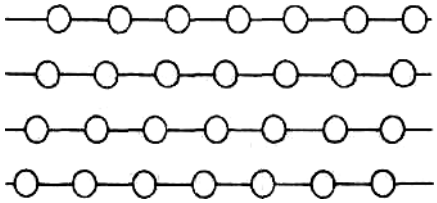


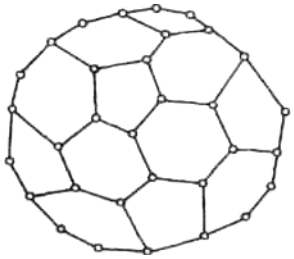
Рис. 5.6. Зміна модуля пружності зі зростанням температури

Карбін також є шаруватим матеріалом, що складається із палич-коподібних молекул (рис. 5.7).

Про властивості карбіну можна здогадуватися, це має бути матеріал з виразною анізотропією властивостей. У публікації сказано, що він випаровується за невисоких температур.

Дуже цікава структура фуллеренів. Вони являють собою многогранники, складені з шестикутників, і мають форму м'яча. Але, згідно з правилом Л. Ейлера, у многограннику число вершин, плюс число граней мінус число ребер дорівнює двом. З цього правила виходить, що не можна скласти замкнутий многокутник лише з шестикутників, тобто там мають бути і п'ятикутники (рис. 5.8).


Рис. 5.7. Структура карбіну


Рис. 5.8. Елементарний осередок фуллерену

Вперше цей принцип побудови сфери з многокутників використав у 1895 році американський архітектор Д. Б. Фуллер у будівництві покрівель з великими площинами. Звідси - фуллерени.

Перша робота (1973 р.) з цієї тематики була теоретичною. В ній завбачена можливість існування молекули C_{60} у вигляді футбольного м'яча.

У 80-х роках лінії цієї молекули (кристали) були виявлені в кометах. Спочатку вважали, що це вуглецеві кластери, потім на Землі із сажі була вилучена речовина червонуватого кольору - фуллерени C_{60} і C_{70}.

Повідомляють також про існування фуллеренів з 76, 78, 82, 84, 90, 96, 102, 110 і більше атомами і навіть суперфуллеренів «молекулярних матрьошок», просторова структура котрих виглядає, як куля в кулі.

Найбільш вивченим є фуллерен C_{60}. Він сублімується за температури близько 700 К у вакуумі, має цікаві фізичні й хімічні властивості, розчиняється в органічних розчинниках. При випаровуванні із розчинів можна отримати тонкі вуглецеві плівки з напівпровідниковими й надпровідниковими властивостями.

Сполучення фуллеренів з рубідієм, цезієм, талієм та іншими металами мають критичну температуру надпровідності T_K = 43 К за високих значень критичних струмів.

Фуллерени здатні легко приймати і віддавати електрони, виступаючи так званими акумуляторами електронів, приєднувати радикали і вільний водень, тобто утворювати полімери. Вони реагують із фтором, хлором, бромом, можуть упроваджувати інші комплекси.

Всередині вуглецевої сфери C_{60} є порожнина з внутрішнім діаметром 0,5 нанометра, де можуть міститися атоми інших елементів, наприклад лантану, ітрію і т. ін., котрі віддають свої електрони фуллереновій оболонці і плавають як вільні катіони за типом левітації в негативно зарядженій сфері.

У сфері C_{82} можуть знаходитися навіть два атоми. Припустимо, що в Чорнобилі під час вибуху утворились фуллерени, всередині яких знаходяться атоми урану й інших радіоактивних елементів. Ці фуллерени здатні легко проникати в живі клітини.

Насамкінець можна сказати, що відкриття фуллеренів означає перехід до нового етапу органічної хімії. Набагато збільшилась можливість створення нових органічних молекул, можливо не лише їх, а й нових неорганічних сполук.

Деякі автори вживають і іншу термінологію стосовно до вуглецевих матеріалів. Розглянуто клас так званих сполук інтеркалірування графіту чи сполук з впровадженням інших елементів між плоскими сітками (пластинками) вуглецю. Такі сполуки мають велике значення для електронної техніки, в якості ерозійностійких матеріалів не застосовуються, тому в подальшому викладенні курсу ми їх розглядати не будемо.

Змінювання властивостей внаслідок нейтронного опромінювання

Як було зазначено раніше, графіт застосовується в ядерній техніці в якості сповільнювача в гетерогенних реакторах у вигляді окремих блоків, секцій чи стержнів. У гомогенних реакторах вуглець (графіт) застосовується в суміші з ураном чи його сполуками. Для таких цілей звичайно застосовують графіти високої хімічної чистоти, наприклад марки АРВ. Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що після нейтронного опромінювання при увібраних дозах понад 1 020 н/см^2 (10 200 н/м^2) спостерігається спочатку зміщення або розширення, а потім зникнення інтерференційних ліній. Це вказує на руйнування кристалічної решітки чи на

повне розупорядкування структури.

Як результат такої перебудови структури спостерігається змінювання фізичних властивостей: електричний опір зростає в 3,5 раза, теплопровідність зменшується в 20 разів, а модуль пружності і твердість підвищуються приблизно вдвічі.

Термічна обробка опроміненого графіту за температур, що перевищують температуру під час опромінювання, знімає ці змінювання. Наприклад, модуль пружності відновлюється вже за 1 400 К, а теплопровідність і електропровідність - лише після відпалювання за температур, що вищі від 2 400 К.

5.2. Хімічні властивості вуглеграфітових матеріалів

Вуглеграфітові матеріали вельми інертні в хімічному відношенні до багатьох реагентів за невисоких температур. Вони використовуються, скажімо, для виготовлення кислотостійкої апаратури. Та разом з підвищенням температури їхня хімічна активність різко змінюється (табл. 5.1). Окислення аморфних вуглецевих матеріалів починається вже за температури 620 К, графіту - за 720 К.

Разом з підвищенням температури графітизації підвищується й температура окислення і займання.

Як видно з таблиці 5.1, вуглець не реагує з азотом, але за деякими відомостями останній починає реагувати з поверхнею графіту за T_w = 2 800 К, тоді як сублімація останнього стає суттєвою за T_w > 3 300 К (T_w - температура поверхні). При сублімації графіту утворюється головним чином молекула вуглецю C_3. За відомостями Ю. В. Полежаєва і Ф. Б. Юревича, за температури гальмування набігаючого газового потоку T_C = 6 000 К і тиску $P_C = 5 \cdot 10^{-3}$ Па, 30 % графіту виноситься у вигляді ціанистих сполук. Хімічна активність вуглецевих матеріалів визначається ступенем упорядкування і густиною вуглецевої речовини, величиною графітових кристалів, наявністю хімічно зв'язаних або адсорбованих водню і інших газів. Так, реакція карбідоутворення в вакуумі відбувається за температур на 300...500 К нижчих, ніж у захисній атмосфері.

На здатність до реагування вуглецю каталітично впливають домішки заліза, міді, марганцю, натрію, кальцію, кремнію, ванадію, алюмінію й інших металів.

Велике практичне значення має сорбція (фізична і хімічна) газів вуглецем. Активування вуглецевих матеріалів підвищує сорбційну ємність в 2...5 разів. За принципом вугільної сорбції створені протигази, медичні сорбенти, котрі застосовуються і на Землі, і в космосі.

Таблиця 5.1 − Основні хімічні властивості і реакції графіту

Реагенти	**Т*, К**	**Результати реакції**
Кисень	>720	CO_2, CO
Водень	1200... 1300	метан (з каталізатором)
Водень	>2300	ацетилен (сліди)
Фтор	1200...2100	CP_4 (4-фтористий вуглець)
Азот	до 3300	не взаємодіє
Пари води	< 1100	незначна взаємодія
Теж саме	> 1100	CH_4, CO_2
Хлор	-2600	не взаємодіє
CO_2	< 1100	Незначна взаємодія
CO_2	> 1100	CO
Розведені кислоти і луги	Нижча від їхньої точки кипіння	не взаємодіє
Концентровані HNO_3 і H_2SO_4	>700	графітовий окис
50 % КОН	>720	руйнування графіту
Метали	> 1800	карбіди металів
Оксиди металів	>1800	оксиди металів

*Т - температура

Останніми роками були створені волоконні вугільні сорбенти, а на їхній основі - спеціальні тканини, повсть і т. ін. У ракетній техніці, завдяки застосуванню сорбентів, вжиттю інших заходів, вдалося створити «чисту» атмосферу, вільну від парів компонентів палива і газовиділень неметалічних матеріалів у відсіках ракет і транспортно-наукових контейнерах. У зв'язку з підвищенням робочих температур у ракетній і ядерній техніці, енергетиці, металургії особливого значення набули карбіди багатьох тугоплавких металів.

З таблиці 5.1 видно, що вуглець реагує як з металами, так із неметалами, тобто має амфотерні властивості. Це обумовлено наявністю 4-х електронів на зовнішній оболонці на підрівнях $2S^2$ і $2p^2$.

Декотрі автори схильні віднести графіт до напівметалів (Bi, As, Sb, Te та ін.), які наближаються за властивостями до звичайних металів, але мають в $10^2...10^5$ разів меншу електропровідність, що дуже залежить від впливу електричних і магнітних полів (термоелектрика, термомагнітне охолодження).

Отримання графітових матеріалів

Специфіка застосування вуглецевих матеріалів зумовлює перелік вихідних матеріалів і технологію виробництва. У цьому параграфі розглянемо технологію отримання графіту. Окремо буде розглянута технологія отримання вуглецевих волокон.

Хоча графіт має багато металічних властивостей, технологія отримання заготовок з нього ближча до технології, що застосовується для роботи з КМ та керамікою.

Найважливіші вихідні матеріали:
нафтовий кокс;
пековий кокс;
антрацит;
натуральний графіт;
сажа;
деревне вугілля;
зв'язні матеріали;
спеціальні добавки.

Характеристика вихідних матеріалів і технологія

Нафтовий кокс. Продукт перегонки нафти. Спочатку отримують нафтовий пек (смолу), котра становить 8...10 % перероблюваної нафти. Це - важка фракція або крекінг-залишок. Із отриманого пеку шляхом полімеризації й карбонізації отримують нафтовий кокс. Він становить 10 % від пеку чи 1 % від перегнаної нафти.

Пековий кокс. Продукт розкладання кам'яновугільного пеку, який утворюється під час коксування вугілля.

Антрацит. Різновид кам'яного вугілля, яке вирізняється пониженою зольністю і підвищеним вмістом вуглецю (93...97 %).

Натуральні графіти. Добуваються в якості сировини з графітових руд, котрі являють собою суміш кристалів графіту й глини. Вміст графіту в залежності від родовища коливається від 15 % до 90 %. Вилучається методом флотації.

Сажа. Продукт розкладання вуглеводнів за обмеженого доступу повітря чи за цілковитої його відсутності. Є багато різновидів сажі, котрі вирізняються шляхом отримання і вихідною сировиною. Буває газова, канальна, лампова, ацетиленова і т. ін.

Має високу хімічну активність, невеликі розміри частинок, особливу кристалічну структуру, уподоблену структурі графіту, але шестикутні сітки вигнуті. У зв'язку з відкриттям карбідів і фуллеренів погляд на кристалічну структуру сажі, можливо, зміниться.

Якість сажі залежить від температури графітизації, яка може сягати 3100 К. Розмір частинок - 10...350 нм. Іноді йдеться про білу сажу, але це може бути аморфний оксид кремнію, нітриди, котрі вводяться в якості

пігментів або твердих мастил.

Деревне вугілля. Випалюється з березових дров у спеціальних ретортах за температури 600...650 К без доступу повітря.

Зв'язні матеріали. Це - нафтовий та кам'яновугільні пеки, кам'яновугільні, фенольні, фуранові та інші смоли, дьоготь.

Спеціальні добавки. Вводяться для надання необхідних властивостей вугільним матеріалам у таких виробах, як щітки, контакти та інші. В якості добавок використовують мідь, срібло і т. ін.

Подрібнені матеріали сировини та зв'язний матеріал змішуються в певних пропорціях. Із суміші пресують заготівки або ж готові вироби - в прес-формах чи на прошивних пресах.

Спресовані заготівки піддають випалюванню, яке відбувається трьома стадіями:

- полімеризація і видалення летких складових за температури 500... 550 К;
- піроліз та коксування зв'язного матеріалу в камерних печах за температури 1 200... 1 700 К, в цей час відбувається подальше видалення летких складових, перебудова коксової речовини, утворення пор; загалом цей процес зветься карбонізацією;
- графітизація - процес високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів, за якого відбувається переведення їх до стану кристалічного графіту; температура повної графітизації в залежності від сировини, призначення готових виробів коливається від 2 500 до 3 300 К, при цьому підвищення температури скорочує увесь процес і поліпшує якість.

Усі названі перетворення відбуваються і під час роботи полімерних ерозійностійких матеріалів у високотемпературних газових потоках, що є дуже важливим, бо при цьому підвищується ефективна ентальпія. Оскільки під час полімеризації, карбонізації і графітизації відбувається видалення летких речовин, структурна перебудова, в вуглецевих і графітизованих матеріалах утворюються пори, причому пористість може сягати 50 %, наприклад в графіті ПроГ-2 400.

Іноді навмисно отримують пористі заготовки вуглецевих матеріалів задля того, щоб піддати їх просочуванню необхідними компонентами в залежності від застосування.

Якщо потрібен щільний графіт, то отримані заготовки після графітизації чи карбонізації просочують пеками або смолами - під тиском у спеціальних ретортах чи гідроклавах. Після цього заготівки знову піддають випалюванню за всіма стадіями.

Операції просочування - випалювання повторюють кілька разів. Маркування деяких графітів цілком відображує кількість цих операцій. Наприклад, маркування ЗОПГ означає: 3 цикли випалювання: обпалювання, просочення, графітизації; 5ОПГ-3 000-24 - це 5 таких циклів, плюс 24 години випалювання за температури 3 000 °С (3 273 К).

Графітизація здійснюється в електронагрівальних печах - резисторних або індукційних, де нагрівачем служать власне заготівки, що графітуються,

ущільнені поміж собою за допомогою графітової кришки.

Цей процес дуже відповідальний, особливо до небажаних наслідків призводить несанкціоноване раптове вимикання електроенергії, адже при цьому піддаються руйнації охолоджувані водою струмопідводи й інші системи, що може вивести з ладу піч, порушити весь хід процесу, перервати або й зовсім зупинити графітизацію. Тривалість повного циклу виготовлення деяких графітизованих матеріалів складає кілька місяців (іноді понад шість). Тому на заводах, що виробляють таку продукцію і за традицією звуться електродними, передбачено кілька паралельних ліній [25 - 31].

5.3. Вуглецеві матеріали

Завдячуючи унікальним фізико-хімічним і механічним властивостям, вуглецеві волокна (ВВ) серед інших жаростійких посідають особливе місце. Вони вдало поєднують високі характеристики міцності з низькою густиною, тому за питомими показниками перевершують будь-які жаростійкі волокна. Так, їх міцність при розтяганні становить $\sigma_в$ = 2,5...3,5 ГПа, а модуль пружності Е = 200...700 ГПа за густини у = (1,6...1,8)103 кг/м^3.

До цього слід додати, що вуглецеві волокна мають багато властивостей, які притаманні компактним вуглецевим матеріалам, в тому числі й таку, як зростання міцності разом з підвищенням температури. Вуглецеві волокна можуть застосовуватися в ракетній техніці в якості наповнювачів теплозахисних, теплоізолюючих і конструкційних матеріалів у поєднанні з полімерною, вуглецевою, керамічною, металевою і навіть скляною матрицею. Композиційні матеріали, армовані вуглецевими волокнами, все частіше знаходять застосування і в інших галузях техніки.

Вуглецеві волокна поділяються на карбонізовані й графітовані, що вміщують відповідно 80...90 % і 90...99 % вуглецю. Вони утворюються із волокнистих полімерів шляхом термічної обробки в інертних середовищах.

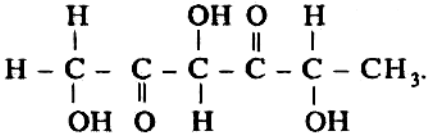
Залежно від вихідної сировини і технології обробки можливо отримати ВВ різної міцності та з різноманітними фізико-хімічними властивостями.

Основними видами сировини є:

- гідроцелюлозне віскозне волокно (ГЦВ);
- поліакрілнітрильне волокно (ПАН-волокно).

Целюлоза - це полімер природного походження: бавовна, деревина і т. ін., із загальною формулою $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Структурна формула мономера целюлози:



Як бачимо, молекула целюлози має кратні (подвійні) зв'язки, якими й здійснюється полімеризація.

ПАН-волокно - це полімер акрілнітрильної кислоти

$$CH_2 = CH - CN,$$

яка кипить за температури 350,6 К і також має кратний зв'язок.

Як перспектива підлягає розгляду і дешева сировина: пеки, фенольні й фурфурольні смоли, з яких спочатку отримують органічні волокна, а потім - вуглецеві.

ПАН-волокно головним чином, використовується для отримання високоміцних високомодульних вуглецевих волокон, ГЦВ - для вуглецевих волокнистих матеріалів іншого призначення.

До недоліків ПАН-волокна можна віднести високу вартість, а також те, що під час виготовлення його виділяється синильна кислота; ГЦВ -дешевше, доступніше, але його високі властивості міцності досягаються лише шляхом графітизації за температур понад 2 700 К.

Волокна, виготовлені з пеків і згаданих раніше смол, недорогі, проте мають понижену міцність.

Процес отримання усіх видів ВВ має дві стадії високотемпературної обробки: карбонізацію за температури 1 170...2 270 К і графітизацію за температури 3 270 К у контрольованих середовищах (водень, метан, азот, аргон, оксид і діоксид вуглецю), у внутрішній або графітовій засипці і в вакуумі.

Для створення вуглецевих волокон пересічної міцності піддають карбонізації і графітизації попередньо виготовлені тканини, стрічки, прядиво, джгут, трикотаж із органічних волокон. У такому вигляді вуглецеві матеріали можуть застосовуватися безпосередньо для продукування виробів, але нерідко їх розпускають на нитки, з котрих потім отримують потрібний напівфабрикат.

При отриманні високоміцних і високомодульних волокон спочатку виготовляють органічне волокно шляхом витягування із розчинів, наприклад, ПАН-волокно із акрілнітрильної кислоти. Процес створення високоміцних волокон є безперервним: органічне волокно, яке витягується із розчину, проходить стадію карбонізації за температури близько 1 270 К та наступну стадію високотемпературного випалу за температури 2 170. ..2 270 К або вищої й відразу намотується на барабан. Волокно при цьому повинно бути туго натягнутим, аби в ньому утворилась, нерівно вагова структура (рис. 5.9)

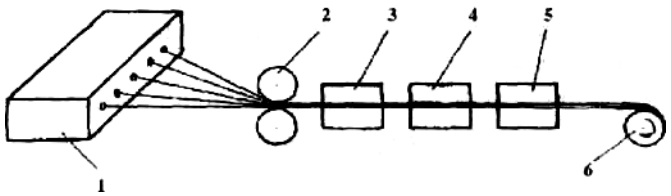
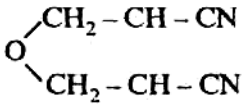


Рис. 5.9. Схема отримання високоміцних волокон: 1 - човник з акрілнітрильною кислотою; 2 - напрямні ролики; 3 - пристрій для нанесення модифікаторів чи покриття; 4 - піч карбонізації; 5 - піч високотемпературного випалювання; 6 - барабан чи шпуля

Слід зазначити, що акрілнітрильна кислота за взаємодії з киснем повітря моментально твердне, при цьому відбувається поліконденсація через «кисневий місток».



Іноді при цьому застосовуються каталізатори та модифікатори, ними можуть бути солі й оксиди гафнію, бору, кремнію, цирконію, ванадію та ін. Розчинами цих та інших речовин просочуються карбонізовані волокна, тканина, стрічки, джгути. Окрім того застосвуються спеціальні покриття, найбільш ефективні серед них - з піровуглецю, карбіду кремнію, нітриду бору.

Деякі властивості вуглецевих волокон

Механічні властивості. Завдячуючи низькій густині та високим міцносним властивостям, вуглецеві волокна мають найбільш високі питомі характеристики.

Коротко наведемо поняття питомих характеристик міцності: питомої міцності й питомого модулю пружності.

Питома міцність - це відношення міцності при розтяганні до питомої ваги:

Для питомого модуля це число буде ще більшим.

$$\sigma_{пит}=\frac{\sigma_B}{\gamma}$$

Питомий модуль пружності - це відношення модулю пружності до питомої ваги:

$$E_{ПИТ}=\frac{E}{\gamma};$$

$$\gamma=p\cdot g,$$

де p - густина, кг/м^3; g- прискорення сили тяжіння, м/с^2; $\sigma_в$ - опір при розтяганні, Па; E - модуль пружності, Па.

Якщо до виразу для $\sigma_{пит}$ і аналогічно для $E_{пит}$ підставити значення вхідних туди величин, отримаємо

$$\sigma_{ПИТ}=\frac{\sigma_B}{\gamma}=\frac{\sigma_B}{p\cdot g}=\frac{H}{M^2}\cdot\frac{M^3}{кг}\cdot\frac{c^2}{м}=\frac{кг\cdot м}{c^2}\cdot\frac{c^2}{кг}=м$$

Отже, $\sigma_{пит}$ і $E_{пит}$ в системі СІ вимірюються в метрах, але при цьому отримуються великі числа і прийнято застосовувати величину в 1000 разів більшу, тобто кілометр.

Наприклад, міцність нитки $\sigma_в = 36 \cdot 10^8$ Па, густина p = 1 800 кг/м^3, прискорення сили тяжіння g = 10 м/с^2, тоді питома міцність.

$$\sigma_{ПИТ.}=\frac{36\cdot10^8\frac{H}{м^2}}{1800\frac{кг}{м^3}\cdot10\frac{м}{c^2}}=\frac{36\cdot10^8}{18\cdot10^3}=2\cdot10^5 м$$

$$\sigma_{пит.}=2\cdot10^5 м=200км$$

Для питомого модуля це число буде ще більшим.

У ракетній техніці широко користуються термінами питомої міцності й питомого модуля, вираженими в кілометрах. Для порівняння слід зазначити, що питома міцність кращих сталей та алюмінієвих сплавів становить не більше, ніж 50 км.

Щоправда, розбіжності раніше зазначених показників для вуглецевих волокон досягають 20...25 %. До цього спричиняє наявність дефектів внутрішньої та зовнішньої структури ВВ.

Лікування зовнішніх дефектів шляхом травлення, іонного бомбардування й нанесення покриття веде до підвищення міцності ВВ і зменшення розбіжностей показників.

За міцністю ВВ поділяються на три групи:

- низькоміцні ($\sigma_в$ < 500 МПа);
- помірної міцності ($\sigma_в$ > 500... 1 500 МПа);
- високоміцні ($\sigma_в$ > 1 500 МПа).

Модуль пружності змінюється в межах від 30 до 700 ГПа і пропорційно залежить від густини вуглецевого волокна (табл. 5.2). Високоміцні вуглецеві волокна використовуються в композиційних матеріалах для опорних конструкцій, решта - для теплозахисних та ерозійностійких матеріалів, теплоізоляції і т. ін.

Фізичні властивості. Фізичні властивості ВВ такі самі, як і компактних матеріалів, хоча густина їхня значно нижча, ніж у графіту (теоретична густина - 2 260 кг/м^3), що обумовлено менш досконалою структурою ВВ і більшою пористістю.

Для ВВ є характерною розвинута пористість і велика питома поверхня, що сягає 2 000 м^2/г за певної термообробки (табл. 5.3).

Останніми роками розроблені волокнисті сорбенти, в тому числі імпрегновані різними речовинами у вигляді тканини, повсті, які отримують шляхом обробки вихідних віскозних заготівок у середовищі вуглекислого газу за підвищених температур. ВВ мають більш низьку поверхневу енергію, ніж скляні та органічні, тому гірше змочуються полімерними зв'язними, а полімерні композиційні матеріали на їхній основі характеризуються зниженою напруженістю зрушення. Величину адгезії до ВВ підвищують шляхом видалення замаслювача після текстильної переробки, апретуванням, нанесенням мономерів, травленням поверхні окисниками.

За характеристиками тепло- і електропровідності графітовані волокна наближаються до металів, карбонізовані волокна відносяться до напівпровідників (табл. 5.4). ВВ так само як і вуглецеві матеріали, мають виключно високу тепло- і термостійкість, але низьку стійкість до окиснення. З метою захисту від окиснення на волокна наносять карбіди, оксиди, нітриди та піровуглець (ОКГ5). Якщо в теплонапружених вузлах ракетної техніки використовують вуглецеві волокна, то це в основному волокна з покриттям із піровуглецю.

Хімічні властивості. За хімічними властивостями ВВ наближаються до об'ємних вуглецевих матеріалів. За підвищених температур (близько 620 К)

вони зазнають впливу азотної та сірчаної кислот, а також $K_2Cr_2O_7$ та води. В цьому випадку волокна, отримані із ГЦВ, хімічно більш стійкі, ніж волокна із ПАН-В, оброблені за однакових температур.

Таблиця 5.2. Механічні властивості деяких вуглецевих волокон

Марка Матеріалу	Країна	d, мкм	ρ кг/м^3	E, Гпа	$\sigma_в$, Мпа	ε, %
ВМН-3 ВМН-4 Урал-15 Урал-24 Кулон	Україна	7,0 6,0	1710 1600 1800 1900	250 270 80 200 600	1430 2210 1600 2000 2000	
Графіл-А Графіл-HMS Модмор-1	Англія	7,8	1760 1880 2000	192 400 450	2550 2000 2300	0,6 0,5
Тип-ВМ Торнел-100 Торнел-400	США	7,5 9,4	1940 1950 1780	380 690 206	1890 3450 2750	1,0
Ригилор-АС	Франція	12,4	1750	200	2000	1,5
Торейка-М-40	Японія	7,9	1800	400	2500	1,5

Примітка. d - діаметр волокна; ρ- густина; E - модуль пружності; $\sigma_в$ - міцність при розтяганні; ε - відносне подовження

Таблиця 5.3. Фізичні властивості вуглецевих волокон

ρ,кг/м^3	$S_{опит.}$ м^2/г	г, %	Сер, кДж/(кГц К)	α, 10^{-6} К$^{-1}$	λ, Вт/(м-К)	$\rho_{е}$, 10^{-5} Омом	tag при 10Гц
Графітоване волокно ($T_{Субл.}$ = 3 873 К)							
1,3…4,9	0,15...3,0	1,0	0,66	2	83...125	0,003...0,6	0,25...0,33
Карбоні зоване волокно							
1,3...1,65	0,3...1000	0,1...10	0,66	4	0,8...21,0	0.4...70	0.17...0.42

Примітка. Г – гігроскопічність; $S_{пит.}$ - питома поверхня; tgα - тангенс кута діелектричних втрат; ρ - густина; $T_{суб}$ - температура сублімації; C_p - питома теплоємність; α - коефіцієнт термічного розширення; λ - теплопровідність; P_e - електричний опір.

Таблиця 5.4. Примітка. d - діаметр волокна; ρ - густина; Е - модуль пружності; $\sigma_в$ - міцність при розтяганні; ε - відносне подовження

Матеріали	Волокна					Сталь
	Високоміцні			Високомодульні		
	Скляні		Органічні	Вуглецеві	Борні	
Марки / Характеристики	ВМ-1	ВМП	СВМ	ВМН-5	БИ	ЗП-679
$\sigma_в$ - міцність при розтяганні, кгс/мм^2	370	450...500	300...360	300	350	180
Модуль пружності, Е·10^{-3}, кгс/мм^2	10	10	12	30	42	20
Густина, р, г/см^3	2,58	2,58	1,45	1,8	2,6	7,85
Питома міцність, $\sigma_{пит}$, км	143	174...194	100...250	165	135	24,2
Питомий модуль пружноті, $Е_{пит.}$, КМ	3900	3900	8300	16500	16500	2540

Переробка. Схема переробки, як вказано раніше, полягає в попередньому виготовленні віскозних форм з наступною карбонізацією і графітизацією їх. Інколи, за необхідності, зручно отримувати вуглецеві нитки з готових тканинних матеріалів, що зазнали термообробки, наприклад, трикотажних полотен, шляхом їхнього розпуску. Так отримують вугільну нитку для наступного плетіння вуглецево-металічних стрічок чи сіток, необхідних для створення вуглеметалопластиків.

Окрім способу отримання вуглецево-металевих тканин, стрічок, сіток, джгутів розроблено багато інших — для виробництва таких гібридних матеріалів на основі вуглецевих, органічних, скляних та металевих ниток і волокон в різноманітних сполученнях. Наприклад, волокна типу Кевлар (арамідне органічне волокно з високою міцністю, але з нижчим модулем пружності, ніж ВВ) сполучаються з вуглецевими волокнами в якому-небудь матеріалі для намотування (стрічка, джгут) або ж наносяться повністю за певною програмою.

На основі вуглецевих і комбінованих волокон, стрічок створено, наприклад, корпуси твердопаливних ракет СІЛА «Трайдент-1», «Трайдент-2», соплові блоки РДТП, обтічники ракет-носіїв і т. ін.

Для виготовлення полімерних композиційних матеріалів і виробів з вуглецевих волокон застосовуються приблизно ті самі технологічні процеси, що і для переробки скляних і органічних волокон.

Як видно з табл. 5.5, незважаючи на те що в наведених пластиках зовсім не повністю використані характеристики міцності моноволокон, все ж питома міцність ПКМ значно вища, ніж у сталі та алюмінію. На жаль, конструктори і технологи ще не навчились так проектувати вироби з волокнистих композиційних матеріалів, щоб максимально використати

високі міцнісні властивості елементарних волокон.

Таблиця 5.5. Властивості деяких ПКМ з волокнистими наповнювачами

Матеріал	Марка, різновид	Р, кг/м^3	$\sigma_в$, Мпа	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	$\sigma_{пит}$, км
Сплав	АМГ-6 Сталь ЗП-679	2,64 7,85	340 1900	72 200	12,5 24,2
Скло-пластик	Односпрямований Перехресний	2,1 2	1900 1100	65 36	90 55
Органо-пластик	Односпрямований Перехресний	1,35 1,35	1550 880	70 430	115 65
Вугле-пластик	Односпрямований Перехресний	1,5 1,5	1000 500	180 9	67 33
Боро-пластик	Односпрямований Перехресний	2,0 2,0	1200 600	270 130	60 30

Примітка**.** ρ - густина; Е - модуль пружності; $\sigma_в$ - міцність при розтяганні; $\sigma_{пит}$ - питома міцність.

Вуглепластики

Вуглепластиками звуться композиційні матеріали, в яких матрицею є стверділе полімерне зв'язне, а наповнювачем - вуглецеві волокна у формі ниток, джгутів, стрічок, тканин. Вони виробляються за типом склопластиків та інших армованих полімерних матеріалів. У ракетній техніці вуглепластики застосовуються в якості теплозахисних покрить, ізоляційних матеріалів чи опорних (силових) конструкцій. Так, в РДТП вони використовуються як матеріал теплового захисту вихідного розтруба в сполученні з металом чи силовим пластиком, вихідного коміру, а іноді навіть вкладиша критичного перерізу сопла, наприклад на прискорювачах ракети-носія «Шатл».

Застосовуються вуглепластики і для інших теплонавантажених деталей твердопаливного двигуна.

Як буде показано далі, вуглепластики стали першою і найранішою стадією використання вуглецевих матеріалів у ракетній техніці після графіту, котрий має головні недоліки - крихкість і низькі твердість та ерозійну стійкість.

Оскільки при створенні теплозахисних матеріалів намагаються досягти максимальної реалізації їхніх ентальпійних характеристик, у якості зв'язних застосовують фенольні, феноло-формальдегідні та феноло-фурфуролові смоли, які дають найбільший вихід коксу чи, як висловлюються спеціалісти ракетної техніки, мають найбільше коксове число (90...95 %).

$$К = \frac{m_k}{m_П},$$

де К - коксове число; m_k - густина коксу; $m_п$ — густина пластика.

У США такі вуглепластики звуть вуглецево-фенольними. Останніми роками, у зв'язку зі зростанням жорсткості умов роботи головних частин на «пасивному» відтинку траєкторії, на ракетах 134 «Трайдент-1» і «Трайдент-2», «МХ» застосовується матеріал TWCP, котрий являє собою фенольний вуглепластик. Така сама тенденція притаманна і вітчизняній ракетній техніці.

Вуглепластики формуються безпосередньо на вузлах, які ними захищаються, або виготовляються за потрібною формою і потім наклеюються на зовнішню частину вузла або на внутрішню - якщо це розтруб. Коли силовою оболонкою розтрубу служить склопластик чи інший пластик, останній намотується на готовий вуглепластик.

У залежності від призначення виробів застосовують різні методи формування:

- прямого пресування в прес-формі;
- прямого пресування під вакуумованим гумовим мішком (вакуумний метод);
- гідро- або автоклавне формування (іноді ці методи об'єднуються однією назвою - автоклавні).

Технологія виготовлення вуглепластиків

1. Підготовка оснастки. У загальному випадку пуансон і матриця прес-форми чи оправка ретельно очищуються від залишків смоли, забруднення і т. ін. Потім на них наноситься спеціальне мастило ЦИАТИМ-221 чи інше теплостійке мастило двома шарами: перший шар сушиться за температури цеху на повітрі протягом однієї години, другий - за температури 100 °С протягом двох годин.

Якщо вуглепластик наноситься як ТЗП на яку-небудь деталь, остання підлягає піскоструминному очищенню за допомогою кварцового піску. Ця операція виконується на спеціально обладнаній дільниці, котра, як правило, обслуговує всі цехи машинобудівного заводу. Після такого очищення деталь знежирюється бензином і сушиться протягом 10...15 хвилин.

2. Просочування матеріалу смолою. Виконується на спеціальних просочувальних машинах безперервної дії або вручну. Перед просочуванням тканини або стрічки просушують за температури 120...150 °С до досягнення вмісту вологи в них 1,5 % (ГОСТ 09-3-78). Просушені матеріали зберігаються в поліетиленових чи поліхлорвінілових пакетах, або без пакування - в печі за температури 40...60 °С.

В'язкість зв'язного при просочуванні за стандартним віскозиметром ВЗ-4 становить 40...60 с. Вимірювання її за допомогою названого приладу ВЗ-4 у відповідності до ГОСТ 9070 - 75 полягає в наступному: до чашечки віскозиметру (рис. 5.10) наливається рідина до необхідного рівня, при цьому отвір закривають пальцем. Потім відкривають отвір, одночасно вмикають секундомір і зупиняють його після того як припиниться витікання рідини суцільним струменем. Чим більший час витікання, тим вища в'язкість рідини.

В'язкість смоли зменшують шляхом додавання розчинника (спирт, ацетон), якщо вона вища за норму, і навпаки - додають смолу, коли в'язкість низька. Машини для механізованого просочування являють собою вертикальні теплоізольовані шахти, в котрих відбувається підсушка тканини або стрічки (рис. 5.11).

Шахта розбита за висотою неначе на три температурні зони:

I - температура 20...40 °С - знаходиться внизу; II - температура 40...60 °С - знаходиться в центральній частині шахти; III - максимальна температура 80° С - знаходиться у верхній частині шахти.

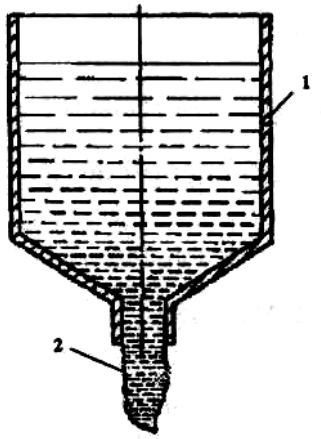


Рис. 5.10. Віскозиметр ВЗ - 4: 1 - чашечка; 2 – рідина

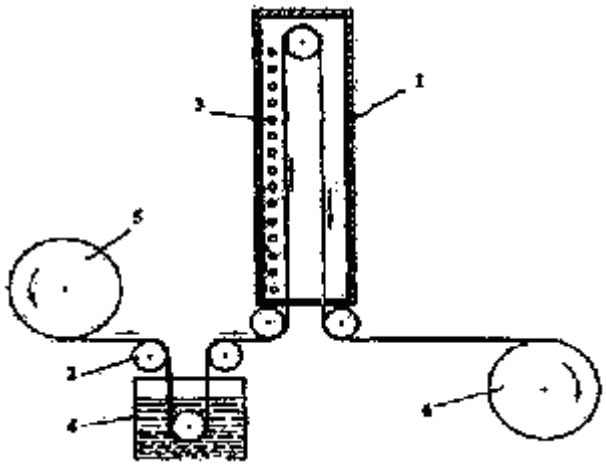


Рис. 5.11. Схема просочувальної машини: 1 - металева шахта з теплоізоляцією; 2 - напрямні ролики; 3 - електронагрівачі (ТЕН); 4 - ванна зі смолою; 5 - первинна бобіна чи барабан; 6 - бобіна чи барабан для намотування просоченої тканини чи стрічки

Слід зазначити, що під час просочування треба суворо витримувати визначену швидкість руху тканини чи стрічки, а також температуру у зонах. Просочені матеріали неприпустимо перегріти, адже у такому випадку відбувається часткове чи цілковите ствердження смоли. Звичайно просочені матеріали при зберіганні не повинні пошарово злипатися.

Просочені та просушені матеріали зберігаються в рулонах, бобінах чи котушках в поліетиленових мішках - у прохолодному місці взимку і в спеціальних холодильних камерах улітку.

Метод прямого пресування

Розглянемо метод прямого пресування. Зв'язним при виготовленні вуглепластиків є феноло-формальдегідні чи феноло-фурфурольні (фуранові) смоли. Феноло-формальдегідна смола має старе маркування ФН, нове – ЛБС-4.

Тут можна застосувати два різновиди формування.

1. Формування в прес-формі під пресом (рис. 5.12).

Стисло технологія полягає в тому, що розкроєні заготовки вуглецевої тканини, просоченої в смолі ЛБС-4 певною величиною нанесення, укладають до прес-форми. Заготівки можуть бути заздалегідь просочені смолою й укладаються в напівсухому вигляді (до відлипання) або просочуються безпосередньо перед укладкою. В процесі укладки робиться попередня підпресовка заготівок у прес-формі за допомогою пуансона . Потім подається питомий тиск від 47 до 15 МПа, за величиною загальної площі навантаження розраховується зусилля пресу. Відбувається нагрівання прес-форми електричними нагрівачами опору, вмонтованими в тіло прес-форми, чи індукторами. Частота індуктора тим менша, чим більші розміри прес-форми, що видно з емпіричної формули

$$\varphi = \frac{25 \cdot 10^2 \rho}{d^2}$$

де ρ_e - питомий електричний опір, Ом·м; d - діаметр прес-форми, см. На практиці для нагрівання крупних прес-форм використовують струм промислової частоти, тобто 50 Гц.

Спочатку температуру матеріалу доводять до 80 °С (353 К), при чому витримують її приблизно протягом однієї - двох годин, під час цього відбувається виділення води та інших летких компонентів смоли. В той же час матеріал дає сильну усадку, тому тиск преса коригується і підтримується постійним до того, як буде досягнута максимальна температура, за якої відбувається поліконденсація (отвердіння) зв'язного.

Утвердження відбувається за температури (155 ± 5) °С у розрахунку одна година на 8 мм товщини матеріалу, але не менше ніж дві години. При цьому підтримується необхідний тиск (14...15 МПа). Після ствердження проводиться плавне охолодження прес-форми, спочатку за рахунок зменшення електричного навантаження, коли ж температура знизиться до 80 °С (353 К), електроживлення вимикається; далі відбувається охолодження природним шляхом. Потім здійснюється розбирання холодної прес-форми, виймання виробу, підрізання до потрібних розмірів, неруйнівний контроль якості матеріалу; визначається вміст смоли, ступінь її отвердіння, механічні та теплофізичні характеристики, густина, зрештою виконують інші види контролю.

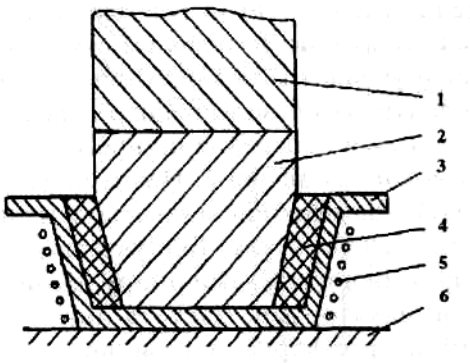


Рис. 5.12. Пряме пресування під пресом: 1 - рухомий пуансон преса; 2 - змінний пуансон прес-форми; 3 - матриця прес-форми; 4 - матриця, що пресується; 5 - нагрівач індукційний або омічного опору (ТЕН); 6 - основа преса

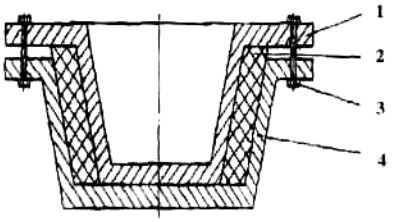


Рис. 5.13. Безпресове формування: 1 - пуансон прес-форми; 2 - матеріал, що пресується; 3 - стяжні болти; 4 - матриця прес-форми

2. У деяких випадках можна виконувати запресування матеріалу в прес-форму без застосування преса, шляхом затягування болтів (рис. 5.13). Кількість болтів і їх розміри розраховуються, виходячи із забезпечення необхідних показників тиску й міцності.

Укладання матеріалу здійснюється так само, як і в першому випадку, - під пресом. Підпресування можна здійснювати пуансоном за допомогою затягування болтів.

Отвердіння матеріалу відбувається в електричних печах опору чи в аеродинамічних. Зручність методу полягає в тому, що можливо вести отвердіння в одній печі в кількох прес-формах відразу.

Оскільки аеродинамічні печі з'явилися нещодавно, про них мало йдеться в літературі, то ж на принципіальній їхній побудові слід зупинитися.

В основі їхньої роботи - закон зростання коефіцієнта внутрішнього тертя в газі разом з підвищенням температури, тобто закон Ньютона

$$\mu = \frac{1}{3} n m \bar{u} \lambda$$

де μ - коефіцієнт внутрішнього тертя, кг/мс чи Н·с/м^2; m - маса молекули, кг; n - кількість молекул у одиниці об'єму (число Лошмідта), 1/м^3 ; $\bar{u}$ - середня швидкість хаотичного руху молекул, м/с; λ - довжина вільного пробігу молекул, м.

Швидкість молекули в залежності від температури змінюється за законом

$$\bar{u}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}\text{, звідкіль } T=\frac{\bar{u}^2\cdot m}{3k},$$

де k - постійна Больцмана, кДж/К; Т - абсолютна температура газу, К. Під час руху тіла в газі між шарами останнього утворюється дотичне напруження

$$\tau = K = -\mu\frac{dv}{dz}$$

де $\frac{dv}{dz}$ — градієнт швидкості спрямованого чи вимушеного руху молекул, 1/с.

Відомо, що під час тертя виділяється тепло, те ж саме відбуватиметься в атмосфері печі. Таким чином, якщо обертати вентилятор у замкнутому об'ємі, то газ, що знаходиться там, буде нагріватися. Схема аеродинамічної печі показана на рисунку 5.14.

Історія появи цих печей анекдотична: піrометристка вимкнула електронагрівачі опору, та забула вимкнути вентилятор, котрий перемішував повітря в печі. За ніч піч нагрілася так, що згорів і вузол, який стверджувався, і вентилятор.

Як бачимо, в аеродинамічних печах гвинт вентилятора одночасно нагріває й перемішує повітря. Коефіцієнт корисної дії аеродинамічних печей приблизно в чотири рази вищий, ніж печей опору. В принципі її неважко зробити на будь-якому підприємстві. Максимально допустима температура в таких печах - близько 600 °С (873 К). Досвід експлуатації аеродинамічних печей слід широко розповсюджувати, особливо з огляду на брак енергоносіїв.

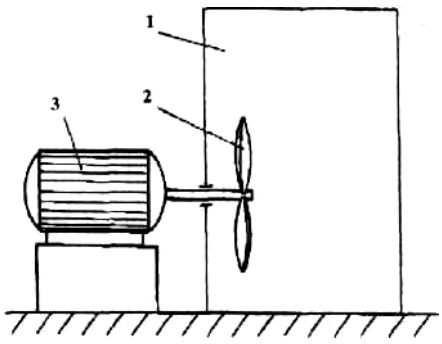


Рис. 5.14. Аеродинамічна піч: 1 - замкнутий об'єм з теплоізоляцією; 2 - гвинт вентилятора; 3 – електродвигун

Метод намотування

Цей метод застосовується, наприклад, під час виготовлення теплозахисного покриття розтрубу РДТП. Попередньо просочені лаком ЛБС-4 стрічки намотуються на жорстку оправку на спеціальних станках з програмним управлінням, як це показано на рисунку 5.15.

Жорстка оправка служить для надання форми виробу і встановлюється на спеціальний намотувальний станок. Шпулярник служить для установки

бобін зі стрічкою, до нього відносяться й натяжні ролики.

У процесі намотування оправка обертається навколо своєї осі і водночас здійснює поступальний рух разом з супортом станка зі швидкістю, що регулюється за програмою. Швидкість обертання - від одного до кількох обертів на хвилину у залежності від величини виробу.

Іноді нерухомим є супорт станка, а переміщується шпулярник, але це часто призводить до зміни натяжіння стрічки та інших незручностей, які спричиняють часті зупинки процесу намотування. Це пояснюється малою масою шпулярника і його поганою стійкістю.

Окрім «сухого» застосовується ще й так зване «мокре» намотування. Частіш від усього воно використовується для намотування силових конструкцій джгутом чи стрічкою і на епоксидних зв'язних. Схему намотування показано на рисунку 5.16 (вигляд збоку).

За принципом «мокре» намотування схоже на «сухе» та всі подальші операції після кожного з них дуже відрізняються.

Після «сухого» намотування провадять отвердіння матеріалу в гідроклавах під надлишковим тиском. Автоклав відрізняється від гідроклава тим, що у якості робочого тіла використовується сухе повітря або азот. Вони хоч і менш безпечні, але «чистіші» в роботі. Перед ствердженням складається оснащення, як показано на рисунку 5.17 призначення окремих елементів.

*Оправка***.** Служить для надання форми намотуваному виробу, виготовлена із звичайної сталі (ст 03, ст 20 і т. ін.). Як правило, пустотіла, зовні полірована. Є повідомлення про застосування надувних оправок.

Мастило ЦИАТИМ-221. Застосовується з метою попередження прилипання стверджуваного матеріалу до оправки і для полегшення знімання матеріалу з неї. Теплостійке, консистентне.

*Целофан***.** Попереджує прилипання обкладних листів до матеріалу, має невеликі отвори по всій поверхні для виходу летких компонентів.

*Обкладні листи***.** Виготовляються з м'якого алюмінієвого сплаву, завтовшки 0,5...1 мм, мають отвори по всій площині, служать для формування зовнішньої поверхні виробу.

Металева сітка. її висота і вічко приблизно 5...10 мм, утворює об'єм для виходу газоподібних продуктів, що виділяються під час отвердіння смоли.

Двонитка (мішковина). Служить для попередження ушкодження гумового мішка.

Гумовий мішок. Є гнучким формуючим елементом і служить також для збирання летких компонентів. Цей дуже відповідальний елемент виготовляється із спеціальної теплостійкої гуми, поставки його здійснюються в готовому вигляді, або ж його готують за місцем виробництва пластиків.

Відвідні трубки, штуцери і колектор. Служать для відводу летких компонентів і повітря до вакуумного насосу.

Уся вакуумна система має бути герметичною. Матеріал на складеній оправці може стверджуватися і формуватися двома способами.

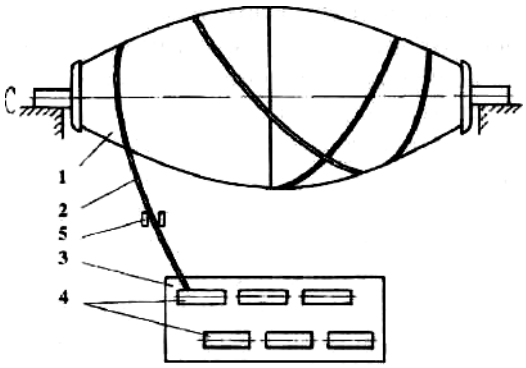


Рис. 5.15. Схема намотування стрічки на оправку «сухим» способом: 1 - жорстка металева оправка; 2 - намотувана стрічка; 3 - шпулярник; 4 - бобіни або шпулі; 5 - натяжні ролики

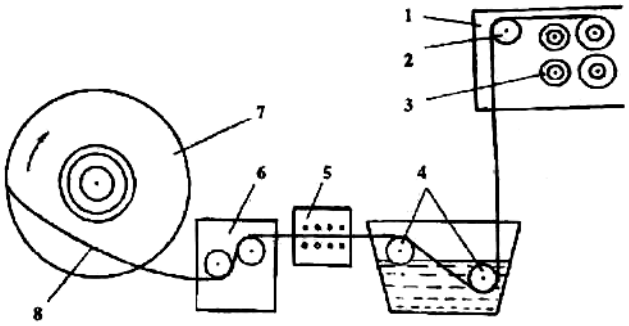


Рис. 5.16. Схема «мокрого» намотування: 1 - шпулярник; 2 - напрямні ролики; 3 - бобіни або шпулі; 4 - просочувальна ванна; 5 - блок підсушування стрічки чи джгута; 6 - натяжник з регулятором; 7 - оправка; 8 - стрічка або джгут

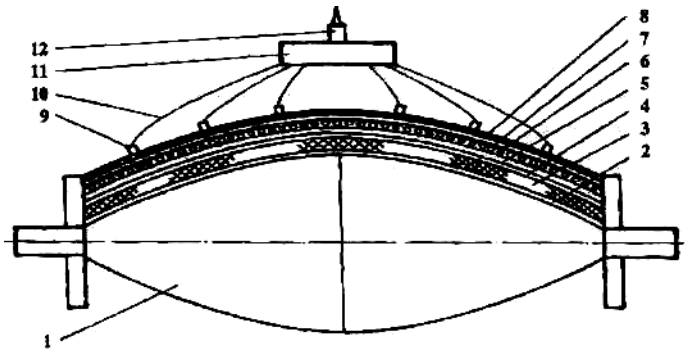


Рис. 5.17. Складена оправка для отвердіння: 1 - оправка; 2 - мастило К-21 чи ЦИАТИМ - 221; 3 - вуглепластик або інший пластик; 4 - целофан; 5 - обкладний лист; 6 - металева об'ємно сплетена сітка; 7 - двонитка або мішковина; 8 - гумовий мішок; 9 - штуцер; 10 - відвідні трубки; 11 - колектор; 12 - перехідник до вакуумної системи вакуумним і гідроклавним (автоклавним).

При вакуумному формуванні за рахунок вакуумування створюється зовнішній тиск на матеріал величиною близько однієї надлишкової атмосфери (0,1 МПа).

Складена за наведеною схемою оправка вміщується до печі, якщо це вакуумне формування. Тоді вакуумний колектор приєднується до системи відкачування, встановлюються термопари, і далі чиниться ствердження у встановленому режимі.

При гідроклавному чи автоклавному методах формування створюють надлишковий тиск, що дорівнює кільком десяткам атмосфер (кілька мегапаскалів). Робочою рідиною в автоклавах служить гліцерин, котрий належить до важких ефірів. Головні переваги гліцерину перед іншими рідинами полягають у наступному:

- висока температура кипіння (290 °С чи 563 К);
- низька пружність парів за робочих температур гідроклава;
- дуже незначна розчинність газів у ньому;
- вибухобезпечний, не займається;
- низький коефіцієнт об'ємного розширення;
- достатня теплопровідність;
- порівняно невелика вартість.

При гідроклавному формуванні оправка вміщується до гідроклава, також приєднується колектор до вакуумної системи, встановлюються необхідні первинні перетворювачі (термопари, манометри й т. ін.), гідроклав зачиняється і заповнюється гліцерином із спеціальної ємності.

Залишковий тиск під гумовим мішком, не більший ніж 150 мм рт. ст., підтримується вакуумними насосами типу ВН-4.

Підвищення температури і тиску в гідроклаві здійснюється у відповідності до заданої програми.

Температурний графік зображено на рис. 5.18.

Максимальний тиск у гідроклаві підтримується таким, що дорівнює 4...5 МПа. Нагрівання гліцерину в автоклаві здійснюється спеціальними герметизованими електричними нагрівачами (ТЕН).

Графік показує, що за температури 80 °С робиться витримка протягом двох годин. За цієї температури відбувається виділення первинних летких продуктів: води, спиртів, інших розчинників. Потім температура підвищується до (150 ± 5) °С, якщо в якості зв'язного виступають формальдегідні або фуранові смоли.

Для вуглепластиків, що служать теплозахисним і ерозійностійким матеріалом, застосовуються саме ці смоли. У них високе коксове число (~80...90 %), але під час поліконденсації вони виділяють багато сторонніх продуктів і мають значну усадку (-6...8 %). Все це зумовлює необхідність ствердження їх за підвищеного зовнішнього тиску і одночасного вакуумування, що зрештою допомагає уникнути надмірної пористості й надати матеріалу достатньої міцності.

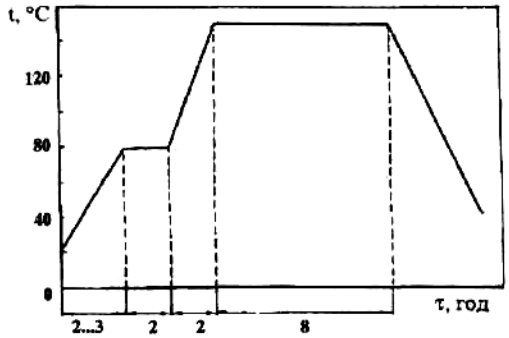


Рис. 5.18. Графік отвердіння вуглепластику

Слід зазначити, що епоксидні смоли, які використовуються у створенні силових пластикових конструкцій, в процесі полімеризації практично не виділяють летких компонентів і не дають усадки, тому отвердівають у вільному стані, тобто без зовнішнього тиску.

Температуру, після витримування матеріалу з оправкою на рівні 50 °С (353 К), підвищують до 150 °С (453 К) з відхиленням ±5 °С. За цієї температури здійснюється витримка протягом 8 годин, тиск у гідроклаві підтримується на рівні 40...50 кгс/см^2 чи 4...5 МПа. Охолодження виробу після отвердіння смоли відбувається у гідроклаві при вимкнутих нагрівачах. Необхідно, щоб до рівня 80 °С (353 К) вакуумні насоси працювали і підтримувався потрібний тиск в апараті.

Після цього вимикаються вакуумні насоси й компресори, і далі здійснюється вільне охолодження до температури 20...35 °С. Перед розкриттям гідроклаву його звільняють від гліцерину шляхом перекачування останнього до іншої посудини, від'єднують термопари, вакуумну систему і т. ін. Дістають у складеному вигляді оснастку із отвердівшим матеріалом, виконують огляд гумового мішка. Потім знімають оснастку і піддають огляду зовнішню поверхню матеріалу. Після цього виріб з оправкою встановлюється на токарний верстат для обробки зовнішньої поверхні за допомогою спеціальних різців. Коли поверхня вирівняна, проводять неруйнівний контроль якості матеріалу (наявність розшарувань, непроклеєння) та його товщини. Для цього застосовують прилади:

- ДУК-66 чи ИАД-4 та ін. - для контролю якості;
- ТУК-ЇМ та ін. — для контролю товщини.

Подальші операції з вузлом залежатимуть від призначення вуглепластикових деталей (елементів). Тут можливі три варіанти.

1. Вуглепластик являє собою закінчену деталь і використовується за призначенням.

2. Вуглепластик в якості теплозахисного покриття вклеюється всередину металічної чи якої іншої оболонки, наприклад до розтруба носія «Шаттл».

3. На вуглепластик, шляхом намотування, наноситься силова оболонка із склопластика або іншого пластика.

За першим і другим варіантами призначення виробу виконується наступне:

- розрізування матеріалу по великому діаметру і підрізування по малим діаметрам, тобто по торцям;
- заготовки розтрубів (їх дві) знімаються з оправки за допомогою спеціального пристрою і силозбуджувача.
- визначення вмісту смоли, ступеня поліконденсації, механічних і теплофізичних характеристик і т. ін. (аналізи проводяться на зразках-свідках чи на зразках, що вирізані з припусків).

Вміст смоли має бути у межах 30...40 %, ступінь поліконденсації не нижчим від 92 %, густина - (145 ± 5) г/см^3 (1450 ± 50) кг/м^3. Потім за допомогою приладів неруйнівного контролю визначаються суцільність матеріалу й товщина оболонки. Цей контроль здійснюється шляхом сканування на спеціальній автоматизованій установці або ж вручну.

Проводять також зовнішній огляд поверхні виробу. Якщо в матеріалі чи на його поверхні виявлено які-небудь дефекти (розшарування, сліди механічного впливу), то виконується ремонт, який обумовлено документацією. На поверхні дефекти усувають, заливаючи смолою нерівності або наносячи спеціальну масу, що складається із смоли й сажі чи вугільної кришки (пилу). Розшарування в матеріалі усуваються шляхом подавання смоли за допомогою шприца. При цьому треба визначити глибину залягання дефекту (рис. 5.19). Коли ж локальна чи сумарна площа розшарувань перевищує допустиму, то вузол ремонту не підлягає і бракується.

Після виконання всіх технологічних операцій і приймання замовником, вузол відправляють на інші операції чи зберігання.

Якщо силовою оболонкою розтруба служить склопластик, то механічна обробка включає підрізання малих торців і обробку зовнішньої поверхні до отримання необхідної товщини вуглепластика, вимірювання якої виконується за допомогою приладів неруйнівного контролю. Тут можна застосувати як ультразвуковий, так і електромагнітний методи контролю.

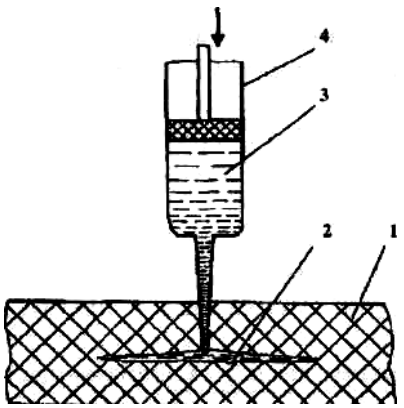


Рис. 5.19. Забивання дефекту: 1 - матеріал; 2 - дефект; 3 - смола; 4 – шприц типу ЗД-5, ЗД-6, ЗД-20.

Проводиться також зовнішній огляд з метою визначення якості поверхні. Після виконання всіх операцій здачі оправку з двома розтрубами

відправляють на намотку склопластика, яка здійснюється на тих же намотувальних верстатах з допомогою стрічки або джгута за підвищеного зусилля натяжіння і, зазвичай, «мокрим способом». Зв'язним служать епоксидні смоли.

Полімеризація епоксидних смол проводиться з отверджувачами полиетелен-поліаміном чи гексаметилендіаміном, котрі вводять у смолу перед просочуванням стрічок або джгутів у кількості від 5 до 15 %.

Перебільшення вмісту отвердника призводить до зростання крихкості полімеру, що зазнає ствердження. Полімеризація зв'язного, тобто епоксидної смоли, проводиться за температури 120 °С (395 К) протягом 8 годин. Тож вуглепластик, отверджений за температури 155 °С (428 К), не зазнає внутрішніх змін, тобто деструкції.

Слід зазначити, що полімеризація склопластика здійснюється без зовнішнього тиску в аеродинамічних або електричних печах опору з витяжною вентиляцією. Поясняється це тим, що під час отвердіння епоксидні смоли майже не виділяють летких компонентів і дають незначну усадку, що, разом з попереднім натяжінням стрічок і джгутів під час намотки, створює природний тиск опресування.

За деякими відомостями з літератури, застосовують і такий режим стверджування епоксидних смол:

- витримування намотаного виробу протягом 24 годин за кімнатної температури;
- підвищення температури до 85 °С і витримування протягом 8...16 годин.

За такого режиму стверджування краще насичується смолою елементарне волокно, що сприяє підвищенню адгезії на межі матриця–наповнювач і, зрештою, міцності пластика.

Після охолодження виконують розрізання пакету «склопластик + вуглепластик» і знімання з оправки за допомогою тих самих пристосувань, що й просто для вуглепластика. Слід зазначити, що поверхня силової оболонки із склопластика, за винятком торців, механічній обробці не підлягає. Необхідна товщина її досягається кількістю проходжень під час намотування, тобто шарів.

Виконавши всі операції контролю якості, обумовлені документацією, відправляють розтруби (тепер їх два) на складання соплового блоку.

Ми тут детально розглянули технологію виготовлення розтрубу (вихідного конусу) методом намотування. Описаний техпроцес є типовим для отримання цим методом й інших виробів.

Але крім вихідного розтруба вуглепластик застосовується в РДТП і в інших деталях, в тому числі для виготовлення вхідних «комірок» соплового блоку, зовнішнього теплозахисту втопленої частини сопла, деяких облицювань і т. ін. На твердопаливних прискорювачах ракети «Шаттл» вуглепластик застосовано в якості вкладиша критичної частини сопла, де розпал по радіусу досягає 15 мм. Звичайно, для бойових ракет таке неприпустиме.

Для виготовлення комірів та інших деталей РДТП невеликого розміру застосовується і пресовий метод, що полягає у наступному. Спеціально розкроєні заготівки із вугільного тканинного препрегу (заздалегідь просоченого матеріалу) укладають до прес-форми, виготовленої за розмірами та формою деталі. Для деталей соплового блоку застосовують феноло-формальдегідні чи фуранові смоли. Поліконденсація (ствердження) здійснюється під пресом за тиску від 20 до 140 кгс/см^2 (2...14 МПа). Режим - звичайний для цих смол: підвищення температури до 80 °С, витримування протягом двох годин і довше - в залежності від товщини стінки деталі. Потім температура підщипується до (150 ± 5) °С, за неї виріб втримується виходячи з розрахунку 10...30 хвилини на 1 мм товщини стінки, якщо загальна товщина не більша, ніж 50 мм, і 5...15 хвилин, коли вона більша.

Раніше зазначалося, що вуглепластик, який застосовується розтруба РДТП, має назву УПА-3. Окрім нього створені інші стеклопластики, котрі за нижчої густини мають ті самі експлуатації і характеристики, що й УТТА-3, наприклад УП - УТ - ПУ.

Він формується на зв'язному ФН (феноло-формальдегід) пресовим чи гідроклавним методом. Тоді вуглепластик має відповідне маркування: УП - УТ - ПУ - П чи УП - УТ - ПУ - Г(А). Воно розшифровується таким чином: вуглепластик - вуглетрикотаж - піровуглець - пресовий (У - углерод або укр. вуглець). Це означає, що тут використовується трикотажна стрічка чи тканина, волокна якої покритті піровуглецем, формування гідропресове, а в другому випадку автоклавне. Покриття волокон піровуглецем сприяє підвищенню їхньої ерозійної стійкості й механічної міцності.

Стрічки мають назву УТЛ (рос. - углетрикотажная лента) і УТЛ - ПУ - вуглетрикотажна стрічка з піровуглецем (ПУ - рос. пироуглерод), про який йтиметься далі. Звичайно УТЛ - ПУ - дорожча стрічка, тому й застосовується для важливих деталей соплового блоку РДТП. Для звичайних вуглепластиків беруть стрічку типу УТЛ.

У таблиці 5.6 наведено теплофізичні і фізико-механічні характеристики матеріалу УПА-3 - вуглепластика автоклавного отвердіння. Із таблиці видно, що теплопровідність матеріалу у напрямку розташування шарів значно вища ніж у напрямку, перпендикулярному до розташування шарів; міцність його на стиснення незначно відрізняється за напрямками.

Разом із підвищенням температури аж до 2 500 °С механічні характеристики зростають, не дуже знижуючись за подальшого її зростання.

Ступінь чорноти, тобто коефіцієнт випромінювання, змінюється від 0,83 за температури 1 200 °С до 0,92 - за температури 3 000 °С. Зазначені властивості вуглепластиків і характер їхніх змін обумовлюють застосування цих матеріалів за дуже високих температур, які мають місце під час роботи твердопаливного двигуна сумішевих паливах.

Впродовж тривалого часу для захисту головних частин від аеродинамічного нагрівання на «пасивному» відтинку траєкторії застосовували матеріали типу азботекстоліту, склотекстоліту, в тому числі і на основі кварцевих волокон. Іноді до теплозахисного покриття вводили

аблюючі добавки, такі як абляційні нітриди, карбіди та інші наповнювачі, що дисоціюють за високих температур або сублімують. Але у зв'язку зі збільшенням швидкості входу до щільних шарів атмосфери деяких типів головних частин, і відповідно температури ТЗП, застосування кремнеземних пластиків стає неефективним. А якщо їх все ж застосовувати, то потребуватиметься значне збільшення товщини ТЗП і маси головної частини. Пояснюється це тим, що розплав кремнезему, котрий був головним захисним засобом за температур, що мали місце раніше, дуже виноситься за вищих температур і швидкостей, тож і ефективність покриття на його основі падає. Цим викликана необхідність застосування вуглепластиків для теплового захисту не лише головних частин, а й інших об'єктів: вони щонайповніше реалізують свої ентальпійні характеристики за дуже високих температур.

Таблиця 5.6 − Теплофізичні і фізико-механічні характеристики матеріалу УПА-3

Т, °С	$\lambda_{\parallel}^{*}$ Вт/(м·К)	$\lambda_{\perp}^{**}$ Вт(м·К)	$\alpha_{\perp}\cdot 10^{6}$ 1/К	С, кДж/(кг·К)	$a_{\parallel}\cdot 10^{6}$, 1/К	$\sigma_{в\parallel}$, МПа	$E_{\parallel}\cdot 10^{2}$, МПа	$\sigma_{ст\parallel}$, МПа	$\sigma_{ст\perp}$, МПа	$\sigma_{виг}$ МПа	ε, %
20	175	6	4,4	0,68	0,7	7,5	7,5	22,0	25,0	14,5	0,1
1000	55	4,8	5,2	1,8	1,3...2,6	8,5		27,5	27,5	16,5	0,18
1500					1,7...2,9	10,0		31,5	31,5	16,7	
2000	38	6	7,9	2,14	2...2,5	12,0		31,5	35,0	21,0	0,27
2500	34	7,4	7,9	2,17		12,5		32,5	32,5	19,5	0,51
2800	30	8,1	7,0	2,19		16		30,5	30,5		1,84

Примітка. *індекс || - паралельно шарам у матеріалі; **індекс $\perp$ - перпендикулярно шарам у матеріалі. λ - коефіцієнт теплопровідності; α - коефіцієнт термічного розширення; С - питома теплоємність; $\sigma_{в}$, $\sigma_{ст}$, $\sigma_{виг}$ - міцність при розтяганні, стисканні, вигині, відповідно; Е - модуль пружності; є, % - відносне подовження.

Для оцінки ефективності теплозахисних покрить вводиться показник

$$G = \frac{\rho \cdot \upsilon}{\alpha},$$

де G - показник ефективності; ρ - густина матеріалу, г/см^3 (кг/м^3); α - коефіцієнт теплообміну, Вт/град; υ - швидкість винесення матеріалу, мм/с (м/с).

Чим меншим є G, тим кращим є теплозахисне покриття. Так, для покриття СТКТ - НА (склотекстоліт, кварцова тканина, намотувальний, автоклавний) він становить 0,9...1, для вуглепластика УП - Т - 0,5...0,6.

Тенденція переходу від склотекстолітів до вуглепластиків спостерігається не лише у вітчизняній техніці, а й за кордоном, наприклад на

міжконтинентальних бойових ракетах (МБР) типу «ТРАЙДЕНТ», «МХ».

Як правило, на головних частинах (ГЧ) застосовується кільцева намотка теплозахисного покриття за допомогою стрічки. При цьому намагаються розміщувати шари покриття не паралельно твірній конуса, а під кутом, аби винесення ТЗП було мінімальним під час руху ГЧ в щільних шарах атмосфери. Найкращим варіантом є така намотка, коли шари розміщуються перпендикулярно до твірної, але технологічно здійснити це практично неможливо. За намотки з малого діаметра конуса прямою стрічкою шари розміщуються під тупим кутом до напрямку руху газового потоку (рис. 5.20, а). Коли намотка ведеться з великого торця, шари в ТЗП розміщуються під гострим кутом до напрямку руху ГЧ, тобто «за потоком» (рис. 5.20, б). Зрозуміло, що винесення покриття з шарів, розміщених за варіантом «б» буде меншим, а ефективність ТЗП - вищою. Можна припустити, що за нашого часу як у нас, так і за кордоном застосовується намотка покриття з великого торця, хоча технологія при цьому значно ускладнюється.

У цій главі згаданий матеріал не розглядається, бо вона присвячена головним чином технології РДТП.

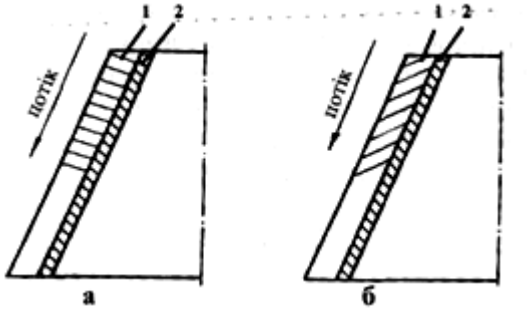


Рис. 5.20. Розміщення шарів у ТЗП: 1 - ТЗП; 2 - метал; а - за намотки з малого торця; б - за намотки з великого торця.

Окрім вихідних розтрубів, головних частин, вуглепластики застосовуються для вхідних деталей соплового блоку, в тому числі для коміра, каски. Ці деталі отримують шляхом укладання заготівок тканини, просоченої зв'язним, до прес-форми та подальшого формування і поліконденсації під пресом за тиску до 140 кгс/см^2 і температури (155 ± 5) °С. Час витримування за максимальної температури становить 20 хвилин на 1 мм товщини матеріалу. Густина таких пластиків дорівнює 1,35...1,45 г/см^3 (1 350...1 450 кг/м^3), міцність на стиснення - 800 кгс/см^2. Методи виготовлення вуглепластиків і техпроцеси є типовими і для отримання інших пластиків [32 - 38].

5.4. Вуглецеві композиційні матеріали

Серед головних завдань розвитку сучасної ракетно-космічної техніки перше місце посідає вирішення проблеми корисного навантаження, яке доставляють до мети або виводять на задану орбіту з мінімальною стартовою масою ракети. На другому місці - удосконалення твердопаливних двигунів, на третьому - матеріали і на четвертому - технологія. Але коли добре

проаналізувати, то виявиться, що дві перші проблеми не можуть вирішуватися поза увагою до третьої і четвертої.

Окрім того, створення конструкцій із композиційних матеріалів неможливо відділити від технології. Якщо говорити про матеріали, то жоден з класичних матеріалів не здатен задовольнити всі вимоги, що висуваються перед конструкціями РКТ, авіації і інших областей техніки. Останні три-чотири десятиліття позначені швидким розвитком такого напрямку матеріалознавства, як композиційні матеріали, що сполучають усі кращі якості вихідних і отриманих нових компонентів.

Тепер важко навіть назвати кількість заново створених композиційних матеріалів (КМ), про деякі з яких згадувалося раніше.

Протягом останніх 10... 15 років почали застосовуватися так звані вуглець-вуглецеві матеріали, тобто такі, у яких і матриця, і наповнювач є вуглецевими. Звичні вуглепластики окрім ракетної техніки вже застосовуються в авіації. З них виготовляються крила літаків, пропелери і т. ін. Нерідко вуглепластики застосовуються разом з іншими полімерними пластиками (склопластиками, органопластиками).

Що викликало появу вуглець-вуглецевих матеріалів? Як відомо, за дуже високих температур найкращим чином можуть реалізувати ефективну ентальпію вуглецеві матеріали, бо вони при цьому не плавляться, оскільки потрійна точка їхня знаходиться приблизно біля температури 4 500 К і тиску 10 МПа. При створенні всіх теплозахисних покриттів намагаються збільшити вміст вуглецю в зв'язному, щоб під час роботи ТЗП утворювався твердий коксовий залишок. Але цей залишок, внаслідок видалення продуктів гідролізу і коксування, має більшу пористість, а саме вона зумовлює підвищене ерозійне винесення в газових потоках з великими швидкостями і температурами. Покриття вважається здатним до роботи, якщо його пористість, виражена через газопроникність, менша 10^{-17} м^2. У верхньому шарі покриття чи ерозійностійкого матеріалу вона, звичайно, вища.

Що вдіяти, аби вона не змінювалась? Для цього потрібно, щоб у матриці за високих температур не відбувався процес коксування. Тобто щоб цей процес здійснювався раніше, під час отримання ерозійностійкого матеріалу.

Саме таким матеріалом і є вуглець-вуглецевий композиційний матеріал (ВВКМ), у якого матрицею є щільний кокс чи навіть графіт, а наповнювачем - саме ті вуглецеві волокна, що й у вуглепластика. В цьому матеріалі матриця і наповнювач мають той самий хімічний склад, але знаходяться в різних формах (фазах). Цінним є й те, що обидва компоненти мають однакові або близькі коефіцієнти термічного розширення та інші фізико-хімічні й теплофізичні властивості.

Наведемо деякі з них.

теплота сублімації Q_s = 60 000 кДж/кг;

теплопровідність λ = 0,75...0,85 Вт/(мК);

коефіцієнт термічного розширення $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$ 1/К;

випромінювальна здатність ε = 0,8...0,9;

модуль пружності E = (1,6...2,2)·10^4 МПа.

Нижче наведемо властивості деяких конкретних вуглець-вуглецевих КМ.

Вуглецеве волокно (ВВ) зберігає міцнісні характеристики аж до температури активної сублімації > 3 000 °С (- 3 300 К), а також міцне зчіплення з вуглецевою матрицею, котра також не втрачає своєї механічної міцності.

Вуглецева матриця - це кокс полімерного зв'язного або пеку чи піровуглець, осаджений із газової фази, або ж і те й інше.

При створенні ВВКМ багато уваги слід приділяти питанню сумісності матриці і наповнювача, густині каркаса і його структурі, вибору технологічних прийомів виготовлення їх. Як і в разі отримання інших КМ, вуглець-вуглецеві також формуються разом з виробом чи за формою, близькою до нього.

Існує ряд способів отримання виробів із ВВКМ. Розглянемо деякі з них.

1. Спочатку виготовляються об'ємні каркаси з вуглецевих ниток чи трикотажних сіток за формою виробу на графітовій оправці шляхом плетіння чи укладення і підпресовки. Іноді первинне формування каркаса виконується на стальній оправці, а потім заготівка переноситься на графітову оправку і вміщується до спеціальної печі для насичування піровуглецем.

Піч являє собою закриту стальну камеру з контрольованою атмосферою, котра створюється під час піролізу метану чи іншого вуглецьвміщуючого газу. Стінки стального каркаса, зазвичай футеруються графітовими блоками. Нагрівання здійснюється за допомогою графітових нагрівачів опору або ж індукторів, але теж з графітовими нагрівачами. Для високочастотного індукційного нагрівання, як правило, застосовуються машинні генератори. Нагрівання печі здійснюється з контрольованою атмосферою чи вакуумом усередині.

Після того як на поверхні каркаса буде досягнута температура приблизно 1 000 °С (1 273 К), до печі подається газ метан, котрий розкладається і «залишає» вуглець усередині каркаса за реакцією:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2\uparrow$$

Водень, що виділився, спалюється на виході із печі (рис. 5.21).

Процес розкладання метану на гарячій поверхні зветься піролізом. Після першого насичування виконується графітизація вуглець-вуглецевої заготовки за температури, вищої 2 500 К. Термін графітизації визначається температурою, але становить не менше ніж 4 години. Чим вища температура, тим менша тривалість процесу графітизації. В цьому процесі утворюється кристалічна гексагональна структура вуглецю, відбувається подальше виділення продуктів розкладу вуглеводнів, ущільнення вуглецевої речовини і, як наслідок, - утворення пор. Тому виконується багатократне насичування піровуглецем і графітизація аби зменшити пористість, підвищити густину й міцність. Іноді перед наступним насичуванням піровуглецем механічним способом знімається більш щільна зовнішня кірка, щоб поліпшити доступ

метану до глибших шарів. У таких випадках розміри насичуваного каркаса беруться з деяким припуском. В принципі, перед останнім насиченням графітизацією виріб можна довести до необхідних лінійних розмірів.

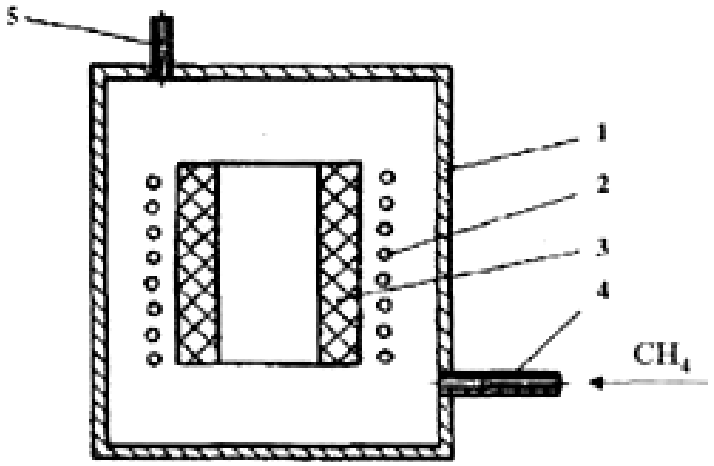


Рис. 5.21. Схема насичення каркаса піровуглецем: 1 - корпус печі з футеровкою; 2 - нагрівач; 3 - насичуваний каркас; 4 - пристрій подачі метану; 5 - вихідний патрубок водню

Увесь цикл виробництва ВВКМ за таким методом становить приблизно 700 годин.

Звичайно, вироби з такого матеріалу коштують дуже дорого, це, як правило, найбільш відповідальні деталі твердопаливного двигуна (вкладиш критичного перерізу сопла) чи головної частини.

Так, створений за цією технологією вуглець-вуглецевий матеріал УПА та його модифікації дозволили з успіхом замінити вольфрам з міддю в псевдославах АВМГ і ВНДС, що раніше застосовувалися в критичному перерізі сопла РДТП. Це дозволило значно знизити масу соплових блоків і замінити дефіцитні матеріали. Для порівняння: густина АВМГ, що вміщує 85 % вольфраму, - 18 000 кг/м^3, ВВКМ - $\rho < 2\,000$ кг/м^3.

2. Другий спосіб виготовлення вуглець-вуглецевого матеріалу застосовується для крупногабаритних конструкцій з порівняно тонкими стінками, не більше 20 мм, наприклад вхідного конуса соплового блоку РДТП. У цьому випадку ВВКМ створюються з вуглецевого волокнистого наповнювача в формі тканин, стрічок, джгутів і матриці на основі коксу феноло-формальдегідної чи фурфурольної (фуранової) смоли, пеку, піровуглецю або пірографіту.

Технологія виготовлення. На металеву оправку, виготовлену за формою виробу, намотується каркас погрібної товщини із застосуванням попередньо просоченої стрічки чи джгута. Якщо каркас являє собою конус чи ледь овальну форму, то можуть намотуватися відразу два каркаси за типом отримання вуглепластиків. Після намотування оправка вміщується до печі, де відбувається отвердіння смоли і утворення твердого каркаса. Отриманий таким чином каркас обробляється по зовнішній поверхні на токарному вер-

статі, розрізається по більшому діаметру, і з оправки знімаються два конуси (розтруби). Потім ці конуси надіваються на графітову оправку і вміщуються до печі з контрольованою атмосферою. Температура в печі підвищується до 1 000...1 100 °С, здійснюється витримка протягом двох годин або більше, в залежності від товщини стінки. При цьому відбувається карбонізація зв'язного, тобто отримання вуглецевої речовини - коксу, звітрюються газоподібні складові, за рахунок чого утворюється пористий вуглецевий каркас. Цей каркас в тій саме печі насичується піровуглецем, аж поки будуть цілком закриті пори. Термін насичення становить кілька діб у залежності від товщини стінки виробу. Отримані контури піддають механічній обробці, щоб отримати необхідні форму і розміри деталі.

На початку опису було сказано, що таким методом можна отримувати деталі з товщиною до 20 мм, але шляхом набору (складання) можна створювати вироби з товщиною стінки й до 100 мм.

Якщо міняти наповнювач, тобто застосовувати інше волокно, то цим саме способом можна отримувати вироби з дещо іншими механічними і теплофізичними властивостями, наприклад, беручи вуглецеву тканину з піровуглецевим покриттям. Окрім того, насичені піровуглецем каркаси у разі необхідності піддають ще й графітуванню за температури 2 500 °С. У табл. 5.11 наведено показники густини деяких вуглець-вуглецевих КМ.

Таблиця 5.11 − Густина вуглець-вуглецевих КМ

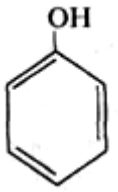
Склдад ВВКМ за вихідними матеріалами	Густина, кг/м
Віскозне іволошо + фуранова смола	1500…1600
Віскозне волокно + пек	1700…1800
Віскозне волокно + фуранова смола + піровуглець	1550…1650 1500…1650
Віскозне волокно + піровуглець	1700…1900
ПАН-волюкно + піровуглець	1950…2050

Існують й інші можливості створення ВВКМ. Так, американська фірма SEP створила матеріал, вуглецева матриця якого армована вуглецевими волокнами за чотирма діагоналями. Об'єм, зайнятий нитками, становить 68...75 %. Ця сітка просочується пеком, карбонізується під тиском, потім графітується. Цикл повторюється кілька разів, отриманий матеріал має густину ρ = 2 000 кг/м^3. Можна застосовувати й інші смоли, які мають високе коксове число.

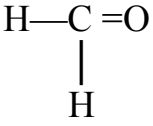
Густина деяких вуглецевих матриць:

- кокс феноло-формальдегідний - 1 650 кг/м^3;
- кокс фуранової смоли - 1 800 кг/м^3;
- кокс пеку - 2 100 кг/м^3;
- піровуглець - 1 600...2 100 кг/м^3.

Найбільш широко застосовуються феноло-формальдегідні, фурфуроло-формальдегідні і фуранові смоли, кам'яновугільний пек.



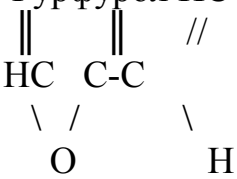
Фенол



Формальдегід

Феноло-формальдегід - це продукт поліконденсації фенолу з формальдегідом, являє собою в'язку рідину (бакеліт) чи тверду речовину.

Фурфурол



Фурфуроло-формальдегідні смоли - це те саме, що й фуранові. В них замість фенолу є кільце фурфуролу. Ми дещо відступилися, щоб показати роль матриці у ВВКМ. Продовжимо розглядати методи отримання ВВКМ.

3. Це ще один з ізотермічних методів отримання ВВКМ. Йдеться про композиційний матеріал, до складу якого входять вуглецева тканина з нитки, що має піровуглецеве покриття, кокс феноло-формальдегідної смоли і кокс середньотемпературного кам'яновугільного пеку.

Технологія виготовлення. На пресах, що забезпечують питомий тиск пресування 10...15 МПа (100...150 кгс/см^2), формуються заготівки «сирого» (заполімеризованого) пластика, геометричні розміри котрих визначаються розмірами деталей і величиною упресовки під час термомеханічної обробки, що здійснюється за тиснення 6 МПа (60 кгс/см^2) і температури 1 500 °С. При цьому видаляються леткі речовини і відбувається перетворення заполімеризованої матриці в кокс. Цей процес зветься карбонізацією. Заготівки деталей при цьому набувають підвищеної пористості. Отримана структура заповнюється смолою під тиском 0,5...0,6 МПа (5...6 кгс/см^2) за температури 300 °С протягом трьох годин. Остаточна обробка відбувається за температури 2 600 °С і одночасної підпресовки до 20 МПа. Потрібні розміри деталі досягаються шляхом механічної обробки.

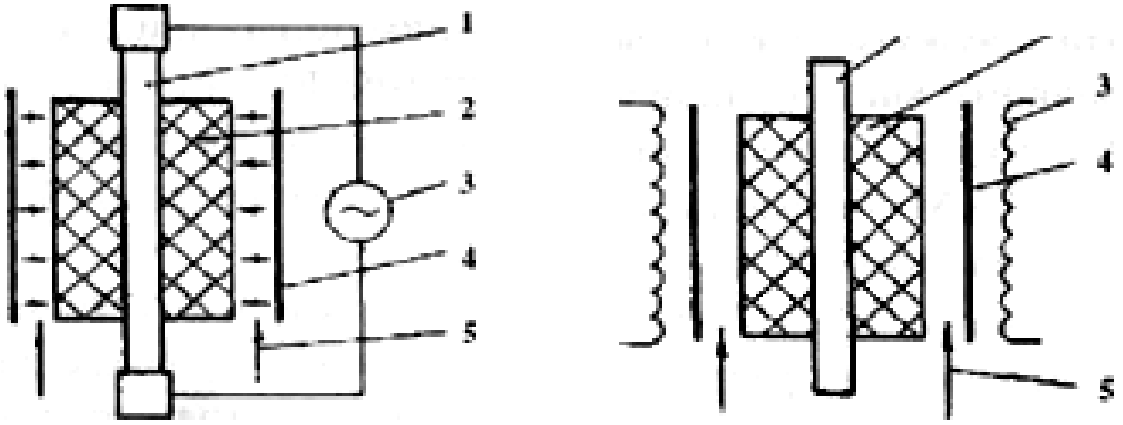
Ця технологія наближена до тієї, що застосовується для отримання графіту. Звичайно, такий варіант технології ВВКМ дуже складний і застосовується рідко.

4. Одним із недоліків ізотермічного методу є те, що навіть за умови багаторазового просочування, насичення каркасів густина деталей за перерізом є нерівномірною.

Термоградієнтний метод отримання вуглець-вуглецевих КМ, що усуває зазначений недолік, застосовується для виробництва товстостінних деталей з

центральним отвором. Його схема подається на рисунку 5.22.

У варіанті «а» через молібденовий чи графітовий стержень пропускається струм великої сили для отримання температури 1 000 °С або 2 200 °С у залежності від того, насичується заготовка піровуглецем чи пірографітом. У варіанті «б» частота індуктора підбирається таким чином, щоб нагрівався центральний графітовий стрижень. Звичайно, при цьому нагрівається і гільза, але до нижчої температури. В обох варіантах вона служить теплоізолятором і каналом для проходження газоподібного метану. Відмінною рисою цього методу є наявність градієнта температури, спрямованого всередину деталі, тобто до нагрівача. Відкладення піровуглецю починається від центра деталі, де температура вища, ніж зовні. Таким чином, межа насичення рухається до периферії і закриття пор не відбувається.



а б

Рис. 5.22. а - варіант з омічним нагріванням; б - варіант з індукційним нагріванням; 1 - молібденовий чи графітовий стрижень; 2 - пористий каркас; 3а - джерело живлення; 3б - індуктор; 4 - гільза чи екран; 5 - подача метану.

Теоретично метод є ідеальним, але на практиці виникають труднощі, які полягають у тому, що разом з накопиченням піровуглецю змінюється опір нагрівача, тому треба збільшувати силу струму у випадку омічного нагрівання або потужність і частоту генератора - при індукційному.

Процес здійснюється у відновлювальній атмосфері: спочатку камера вакуумується, а під час піролізу метану виділяється водень, котрий створює згадану атмосферу і, звичайно, безперервно відводиться з об'єму камери. Густина отриманого матеріалу у виробах дорівнює приблизно 1 800 кг/м^3. Таким методом можна отримувати не всі вироби, бо існує трудність у створенні рівномірної температури по всій деталі, особливо коли перерізи її в різних місцях неоднакові.

За допомогою термоградієнтного методу отримують деталі ракет, котрі зазнають впливу високотемпературних газових потоків, а також елементів (ТВЕЛів) для так званих гомогенних реакторів. В одному елементі всередині є речовина, що розщеплюється, наприклад уран чи оксид урану, а зверху - уповільнювач із вуглецю. Можна сподіватися, що такі ТВЕЛи будуть застосовуватись у нових атомних реакторах.

Є перспектива отримання вкладишів критичного перерізу РДТП великих розмірів і навіть блоку, що містить найбільш напружені частини сопла: вхід до нього, його критичний переріз і вихідний конус. Вже тепер отримують великої густини тиглі для плавлення плутонію, урану й інших металів.

Відомо, що швидкість винесення ВВКМ в газових потоках знижується разом зі зменшенням міжцентрової відстані між волокнами, тобто залежить від їх «пакування», густини, пористості. Найкращі результати можуть дати волокна з квадратним поперечним перерізом. У будь-якому випадку швидкість абляції ВВКМ з піровуглецевою матрицею вдвічі менша, ніж з карбонізованою смолою. Висока міцність ВВКМ зберігається за робочих температур деталей ракет і становить не нижче 11 кгс/мм^2 (Т > 3 000 °С).

Створюючи ВВКМ, слід вірно вибрати структуру і густину вуглецевого каркаса, температуру і швидкість осадження піровуглецю, а також інші параметри, бо замість піровуглецю можна отримати сажу або занадто напружену конструкцію, нерівномірний розподіл компонентів, а звідси - низькі термостійкість, міцність, підвищене винесення та ін.

Короткий опис технології виготовлення розтруба з ВВКМ

Вихідний матеріал для отримання вуглецевої тканини - ПАН-волокно. Можна застосовувати стрічку, отриману з тканини, чи джгут ВММ-4. Тканина чи джгут карбонізується за температури 900 °С або графітується за температури 2 100 °С. На оправку стрічкою або джгутом «мокрим» способом намотуються одночасно два розтруби. У якості зв'язного використовується бакелітовий лак (феноло-формальдегідна смола).

Схема складення перед полімеризацією така сама, як і при виготовленні вуглепластиків чи вуглеметалопластиків, тому приводити її тут не будемо. Отвердіння чиниться в гідроклаві за температури 160 °С і тиску 20...40 кгс/см^2 (2...4 МПа). Термін отвердіння – 8 годин, охолодження відбувається в автоклаві з вимкнутими нагрівачами (тенами).

Потім оправка з намотаними розтрубами виймається з гідроклава, звільняється від гліцерину, з неї знімається гумовий мішок, обкладні листи, сітка, двонитка. Спочатку виконується механічна обробка зовнішньої поверхні матеріалу, потім підрізання торців малого діаметру і, зрештою, розрізання по середньому (найбільшому) 11.1 метру. Із передбачених припусків вирізаються зразки, на яких перевіряється ступінь полімеризації, визначаються механічні і теплофізичні характеристики.

У разі, коли розміри розтруба великі або обмежені розміри і можливості намотувального верстата, виконують намотку одного розтруба. Оправка в цьому випадку має контур розтруба (конус чи оживальна форма), котрий поєднується з напівсферою, як це показано на рисунку 5.23.

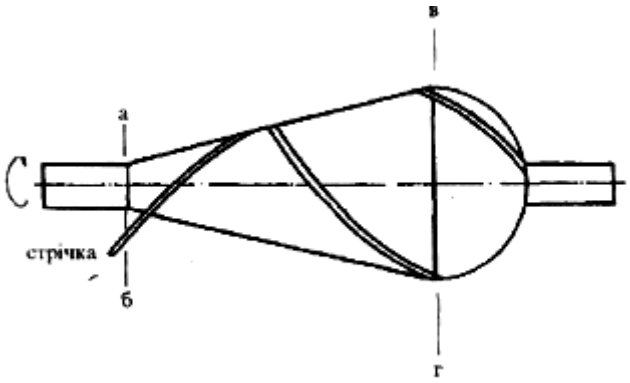


Рис. 5.23. Оправка для намотки одного розтруба (конуса): а - б - лінія підрізання по малому торцю; в - г - те саме по великому торцю

Підрізання на такій оправці виконується по малому (а - б) торцю і великому (в - г) - в місці переходу до сфери.

Для зняття намотаного виробу застосовується пристрій, показаний на рисунку 5.24.

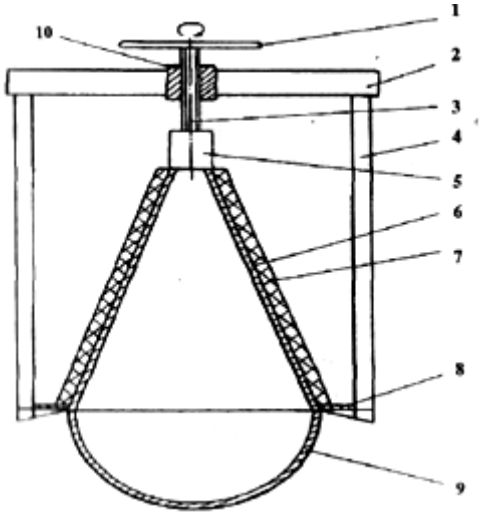


Рис. 5.24. Пристрій для зняття конуса з оправки: 1- вороток; 2 - рама; 3 - гвинт; 4 - штанги з гачками; 5 - вал оправки; 6 - оболонка оправки; 7 - вуглепластик; 8 – знімальне кільце; 9 - напівсфера оправки; 10 - опорна гайка.

Знімання отвердженого конуса виконується наступним чином. Пристрій встановлюється на спеціальну підставку. Після підрізання на великий торець конуса із вуглепластика надівається сталеве кільце, за яке потім чіпляються знизу гачки штанг (їх повинно бути не менше ніж чотири). Обертанням воротка 1 гвинт 3 угвинчується в опорну гайку 10 і через вал 5 витискує оправку. Зрозуміло, що вуглепластиковий конус треба просто «зірвати», а вже далі він знімається навіть вручну, якщо маса його невелика.

Наступною операцією є ультразвуковий контроль оболонки вручну чи на механізованій установці типу ДКР (дефектоскопічний контроль розтруба).

Карбонізація - це процес перетворення полімеру в вуглецеву речовину. В печі опору з графітовим нагрівачем, котрий являється набором послідовно з'єднаних стрижнів, чиниться поступове нагрівання до температури 900...

1 000 °С (1 173...1 273 К). За цієї температури протягом 60 годин відбувається руйнування полімерних ланцюгів, звільнення матриці від летких компонентів котрі є продуктами розкладу чи деструкції полімеру. В якості летких можуть бути CO, CO_2, пари води, радикали органічних кислот, спиртів тощо. Після карбонізації утворюється твердий пористий вуглецевий каркас. У залежності від призначення він може піддаватися наступним операціям:

- насиченню піровуглецем за температури 1 000...1 100 °С;
- графітизації за температури 2 100...2 200 °С.

Наприклад, оболонки розтруба піддаються насиченню, а заготовки вкладиша - графітизації.

Після насичення піровуглецем можна піддавати графітизації оболонки (як приклад, так отримують матеріал розтруба КУПВМ ПУ), а також і графітований каркас. Під час графітизації відбувається утворення кристалічної структури і усадження всередині каркаса, за рахунок чого виникає пористість, хоча й значно менша, ніж під час карбонізації.

Насичення піровуглецем відбувається у термін, не коротший ніж 7 діб.

Оскільки під час графітизації утворюються пори, то для зменшення загальної пористості цикли насичування можуть повторюватися. Загальний час насичування - графітизації становить 400 годин. Охолодження насиченої заготівки здійснюється спочатку шляхом зниження підведеної електричної потужності, а після досягнення температури в печі 600...700 °С навантаження вимикається, і відбувається вільне охолодження в зачиненій печі. Коли температура знизиться до 250...300 °С, піч можна відчинити.

Подальші операції: обов'язковий ультразвуковий контроль і механічна обробка, доведення до необхідних розмірів.

Для вуглець-вуглецевих матеріалів слід дотримуватися спеціального режиму швидкості і глибини різання тощо.

Пластинкуватий пірографіт

Ідеальна кристалічна структура графіту мас свідчити про високу анізотропію його властивостей, але в природі таких структур немає, а звичайні природні й штучні графіти є полікристалічними речовинами.

Пластикуватий пірографіт має передумовою близьку до нормальної структуру графіту. Вона являється гексагональною шаруватою структурою, складеною з плоских шестикутних сіток, у вузлах якої розташовані атоми вуглецю.

Відстань між атомами вуглецю в сітці а = 1,49 А, а між плоскими сітками б = 3,49 А (рис. 5.25). Така структура визначає високу температуру плавлення графіту і яскраво виражену анізотропію властивостей.

Найбільше до структури монокристалічного графіту наближається пластипкуватий пірографіт, отриманий методом піролізу вуглецевмісних газів на гарячій поверхні.

Звичайно пластинкуватий пірографіт отримують шляхом розкладу метану в електровакуумних печах, на графітовій підкладці, що має температуру 2 500°С.

Нагрівання підкладки здійснюється прямим пропусканням струму чи індукційним методом.

Пірографіт осаджується шарами товщиною від 3 до 10 мм, але не більше, бо за більшої товщини виникають сильні внутрішні напруження в матеріалі. Отриманий матеріал вирізняється високою густиною, міцністю й сильно вираженою анізотропією властивостей (табл. 5.12).

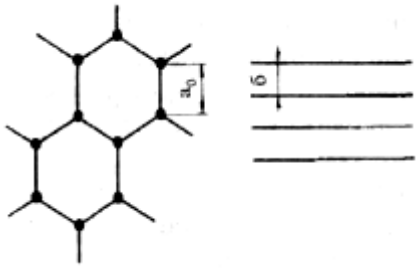


Рис. 5.25. Структура графіту

Таблиця 5.12 − Властивості пластинку вагою пірографіту

Т, К	$\lambda_{\parallel}$, Вт/(м·К)	$\lambda_{\perp}$, Вт/(м·К)	C_p, кДж/(кг·К)	$\sigma_в$, МПа
293	4	0,027	1,4	110
473	3,6	0,015	1,7	
673	3,3	0,006	2,3	
873	2,4	0,0043	2,5	
1073	1,65	0,003	2,7	
1273			3,02	
2000			3,7	
3000				350

Примітка. Т - температура; Хп - теплопровідність паралельно шарам; Х± - теплопровідність перпендикулярно шарам; Ср - питома теплоємність; $\sigma_в$ - міцність при розтяганні.

Таблиця показує, що пластинкуватий пірографіт має високу анізотропію властивостей, що добре ілюструється його теплопровідністю. До цього слід додати, що омічний опір у напрямку, паралельному шарам, приблизно в 50 разів менший, ніж в перпендикулярному напрямку (50 Ом·м і 2 400 Ом·м відповідно). Твердість за Моосому паралельному напрямку до шарів становить 1, а в перпендикулярному - 4,5 одиниці.

Механічні властивості, як і для звичайного графіту, зростають разом з підвищенням температури: міцність при розтяганні становить 110 МПа за нормальної температури і 350 МПа - за температури 3 000 К.

Пластинкуватий пірографіт останніми роками знаходить широке застосування в ракетній техніці в США і в нашій країні.

Оскільки з пірографіту неможливо отримувати вироби з товстими стінками, то вони набираються з пластин припустимої товщини і за допомогою механічної обробки доводяться до потрібної форми.

На рис. 5.26 показана конструкція соплового вкладиша з пірографіту. У такій конструкції вкладиша шари пірографіту спрямовані перпендикулярно до напрямку газового потоку. Завдячуючи високій теплопровідності пірографіту у напрямку, паралельному шарам, тепло з робочої поверхні інтенсивно відводиться до периферії, тобто до масивної обойми, і температура її знижується. Твердість пірографіту у напрямку газового потоку становить 4,5 одиниці за Моосом і практично не зменшується до робочих температур, що сприяє високій ерозійній стійкості поверхні матеріалу. Названі якості пірографітової конструкції вкладиша обумовлюють високі абляційні властивості матеріалу за дуже високих температур, що мають місце в сучасних твердопаливних двигунах.

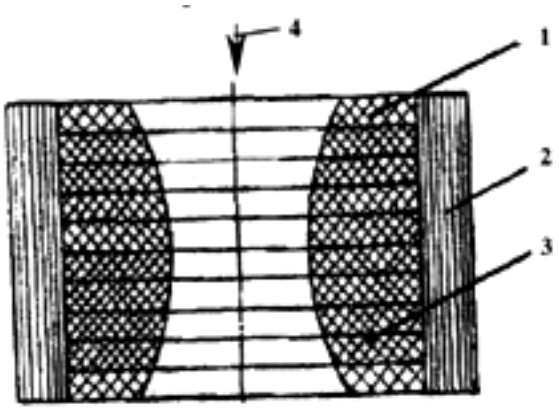


Рис. 5.26. Вкладиш соплового блоку з пірографіту:
1 - пластини з пірографіту; 2 - обойма з вуглець-вуглецевого матеріалу, армованого вуглецевими волокнами чи тканинами; 3 - клеєві прошарки з вуглецевим наповнювачем; 4 - напрямок газового потоку.

Пірографіт може використовуватися в якості екрануючого матеріалу та уповільнювача в ядерних ракетних двигунах (ЯРД). Окрім того, пірографіт і піровуглець, отримані за спеціальною технологією, можуть використовуватися в якості напівпровідників. На ці властивості вуглецевих матеріалів звертав увагу ще А. Ф. Іоффе в 1919 році.

Осадження таких матеріалів можна здійснювати в елетростатичних полях у вакуумі.

Насамкінець треба зазначити, що за типом вуглець-вуглецевих матеріалів можуть створюватись і вже створюються пірокарбіди, піросіліциди й інші піроматеріали. Вочевидь, на цьому шляху будуть найдені нові напівпровідникові та надпровідникові матеріали.

Звичайно, всі розглянуті вуглець-вуглецеві матеріали і технології потребують удосконалення, можливо, з'являться й нові [26, 29, 39-42].

РОЗДІЛ 6. ФУЛЛЕРЕНИ

6.1. Фуллерени

Раніше були відомі тільки дві кристалічні алотропні модифікації вуглецю: *графіт* і *алмаз*. *Фуллеріт* — це нова форма вуглецю, що представляє кристалічну структуру, складену з молекул C_{60}, тобто, з молекул *фуллерену*.

Про те що вуглець може перебувати в деякої третьої алотропній модифікації, було виявлено в 1960 роках, коли стали досліджувати *карбін*. Структура карбіну приблизно являє собою впакування одномірних лінійних ланцюжків, але дотепер відсутня єдина крапка зору на цей рахунок. Була висловлена думка, що карбін є якимось полімером з атомів вуглецю, якому не можна розглядати як кристалічну речовину.

Відкриття в 1985 р. молекулярної форми вуглецю — *фуллеренів* дозволило розширити коло знову синтезованих матеріалів з надзвичайними фізико-хімічними властивостями. Було зроблене повідомлення, що в мас-спектрах пар графіту, отриманих у результаті впливу на графіт лазерним променем, утримується інтенсивний пік з масою 720 (12х60, 12 — маса вуглецю), походження якого пояснювалося присутністю молекул C_{60}. Іншої, менш інтенсивний пік, що відповідає масі 840 (12х70), зв'язувався з молекулою C_{70}. Згодом у мас-спектрах продуктів випару графіту були виявлені багато стабільних (долгоіснуючих) кластерів C_n, де *n ж* 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82 і т.д. Найбільш стабільними з них виявилися C_{60} і C_{70}. Маючі форму замкнутої поверхні, молекули C_{60} і C_{70} і ін. стали називати *фуллеренами* (на честь американського архітектора Р. Б. Фуллера, що повчив в 1954 р. патент на будівельні конструкції у вигляді фрагментів багатогранних поверхонь, що становлять півсферу або полусфероїд).

В 1990 була виявлена *кристалічна алотропна модифікація вуглецю, що* складає з молекул C_{60} і яка здобула назву *фуллеріт*. Серед фізиків і хіміків спалахнув бум дослідницьких робіт, спрямований на з'ясування структури замкнутих молекул і кластерів вуглецю, їхніх фізичних властивостей, методів одержання. Дуже незабаром з'ясувалося, що фуллерени можуть утворювати різного роду з'єднання й комплекси, як із простими елементами, так і з їхніми з'єднаннями. Такі матеріали стали називати *фуллеридами*.

Вивчення властивостей і застосування фуллеренів мають відношення до фізики, хімії, математиці, біології, астрономії, матеріалознавству, медицині й архітектурі. Інтерес до них підтримується перспективами застосування їх у наноелектрониці, енергетиці, у створенні нових полімерів. На початок 1995 року 1 грам фуллеріта коштував $100 (США). Настільки висока вартість обумовлена тим, що наявні способи одержання й очищення фуллеренів досить недосконалі й малопродуктивні (близько 1 грама в годину). На черзі розробка промислового методу витягу фуллеренів з

мінеральної сировини - шунгиту, запаси якого в Карелії становлять сотні мільйонів тонн. У ньому втримується 0,1% фуллеренів.

Структура молекули фуллерену (C_{60})

Вуглець у періодичній системі ставиться до підгрупи 4А. Атомна вага — 12. Електронна оболонка атома вуглецю містить пари-І» валентних електрона з конфігурацією S^2P^2, що дозволяє атому вуглецю мати наступні валентності: -4, +2, +4.

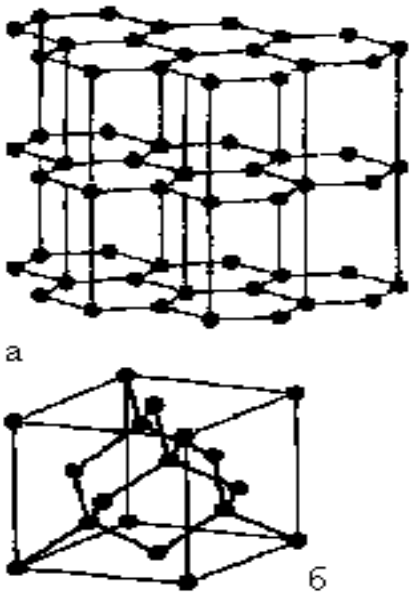


Рис. 6.1. Структуры графита
(а) и алмаза (б).

Здавна відомі дві найпоширеніші кристалічні модифікації вуглецю — графіт і алмаз. У *графіті* окремі атоми вуглецю, з'єднуючись між собою, утворять гексагональну сітку, у якій кожний атом має трьох сусідів. Безліч таких сіток розташовується друг над іншому шарами (рис. 6.1, а). По трьох електрона кожного атома бере участь в утворенні *ковалентного хімічного зв'язку із сусідами, створюя так званий σ-зв'язок.* Відстань між атомами, розташованими у вузлах гексагональної сітки, дорівнює 0,142 нм. Сусідні атоми усередині кожного шару зв'язані досить міцними ковалентними зв'язками, а шари зв'язані між собою слабкими ван-дервальсовскіми силами, у яких бере участь четвертий електрон. Гексагональні сітки перебувають на відстані 0,335 нм друг від друга, що більш ніж у два рази перевищує відстань між атомами усередині сітки. *Зв'язок між шарами названа π-зв'язком.* Велика відстань між шарами визначає слабість сил, що зв'язують шари. Така структура - міцні шари, слабко зв'язані між собою - обумовлює специфічні

властивості графіту: пластичність, що пояснюється легким ковзанням шарів відносно один одного, низьку твердість, анізотропію властивостей.

Іншою кристалічною модифікацією вуглецю є алмаз. У кристалі алмаза кожний атом вуглецю оточений чотирма іншими, що перебувають у вузлах тетраедра (рис. 6.1, *б*). Сусідні атоми зв'язані між собою сильними ковалентними зв'язками, що й визначає високу твердість алмаза. Середня відстань між атомами дорівнює 0,154 нм.

Третя — нова форма кристалічного вуглецю є *молекулярною.* Молекули чистого вуглецю можуть мати замкнуту поверхню у формі сфери або сфероїду (рис. 6.2). Зовнішня електронна оболонка S^2P^2 забезпечує досить стійкі зв'язки, коли сусідні атоми утворять п'яти- і шестикутники, з яких

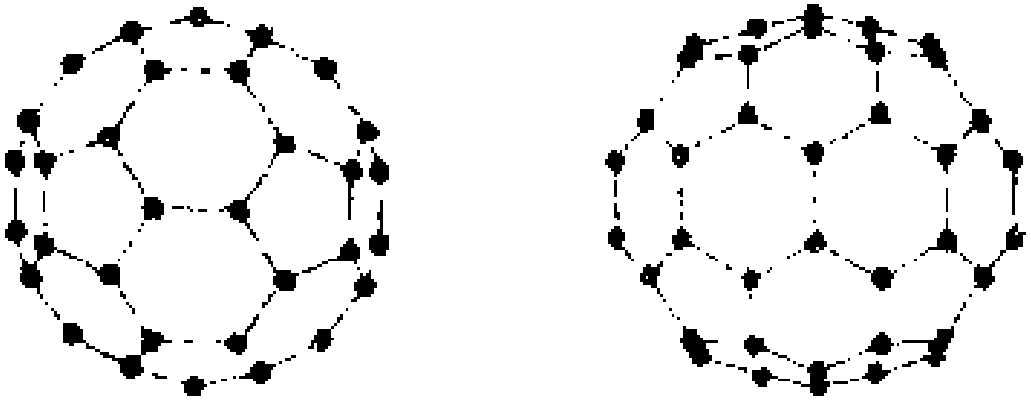


Рис. 6.2. Структура молекул C_{60} і C_{70}.

формуються *кластери вуглецю.* Ця ж структура є оптимальною для найбільш стійких кластерів вуглецю. Наприклад, у структурі C_{60} утримується 12 правильних п'ятикутників (пентагонів) і 20 нерівносторонніх шестикутників (гексагонів) і в ній варто розрізняти два типи зв'язків. Одна з них подвійна і є загальною стороною двох шестикутників, а інша — одинарна — і є загальною стороною п'яти- і шестикутника. Експериментально встановлено, що довжина сторін, що з'єднують два гексагона, дорівнює 0,139 нм, тоді як довжина сторін, що з'єднують гексагон з Пентагоном, близько 0,144 нм. Довгі сторони в сітці зв'язків C_{60} відповідають одинарним зв'язкам, а більше короткі — подвійним зв'язкам. Таким чином, шестикутники, що становлять структуру молекули C_{60}, трохи відрізняються від правильних, як це має місце в графіті, де сторона правильного шестикутника прирівнюється 0,142 нм.

Координаційне число атома вуглецю у фуллерені рівняється трьом**.** Кожний атом вуглецю, розташовуючись на сферичній поверхні молекули C_{60}**,** має два одинарні й одну подвійну зв'язки. Тобто, має місце гібридизація електронних атомних орбіталей типу S-P^2, як і в графіту, з якого фуллерен і утвориться. Зв'язок між структурою графіту й структурою замкнутої поверхні фуллеренів, як передбачається, повинна проявлятися в механізмі утворення фуллеренів. Модельні подання такі: при помірному нагріванні графіту розриваються зв'язки між окремими гексагональними сітками

графіту, і випаровується шар, що гексагональною сіткою розбивається на окремі фрагменти. Ці фрагменти являють собою комбінації шестикутників, а вже з них іде побудова молекули C_n.

Для побудови молекули C_{60} можна було взяти десять шестикутників, що містять 60 атомів, і об'єднати їх у замкнуту структуру, однак при цьому необхідно було б «розрізати» шестикутники. Справа в тому, що правильними шестикутниками можна легко викласти *плоску поверхню,* але не можна викласти *замкнуту поверхню,* радіус якої був би порівнянний зі стороною шестикутника. Однак можна зібрати молекулу C_{60} із фрагментів, які містять два й більше шестикутники.

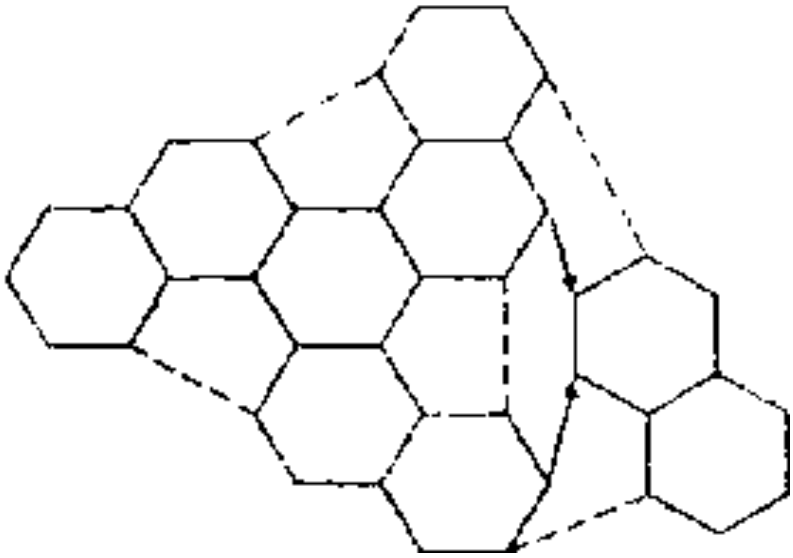


Рис. 6.3. Схема формування частини замкнутого кластера вуглецю із фрагментів графіту.

На рисунку 6.3 показана схема формування замкнутого кластера вуглецю із фрагментів графіту. Великий фрагмент, що складається із семи шестикутників (30 атомів), сгортається в об'ємну структуру. Пунктирні лінії замикають відповідні сторони п'ятикутника. Далі фрагмент, що складається із двох шестикутників (10 атомів), утворить із більшим фрагментом шестикутник (замикається стрілками) і два п'ятикутники (замикається пунктиром). З отриманого в такий спосіб фрагмента створюється частина кластера C_{60}, що містить 40 атомів, шість замкнутих шестикутників. Фуллерен C_{60} можна одержати шляхом додавання до цього фрагмента ще двох, які являють собою подвійні шестикутники. Молекула C_{60} має високу симетрію, близької до сферичного, що дозволяє представляти її як сферичну оболонку, товщина якої становить близько 0,1 нм, а радіус — близько 0,36 нм.

Схема, представлена на рисунку 6.4, є чисто умоглядної, вірогідність її має потребу в експериментальному підтвердженні. Тепер поки встановлено те, що при випарі графіту переважають малоатомні комплекси, переважно C_2, які, очевидно, можуть послідовно приєднуватися до зростаючого кластера.

Фуллерени являють собою цілий клас молекул вуглецю, атоми яких перебувають на замкнутій поверхні. Атоми вуглецю в таких молекулах-кластерах утворять сфери або сфероїди. Цікаво відзначити, що геометрією сфероїдів, побудованих із правильних багатокутників, займався ще Л. Эйлер. Їм була доведена теорема, основний зміст якої виражається у вигляді

$$\sum N_n (6 - n) = 12 s,$$

де N_n — число n-кутників, що беруть участь у формуванні сфероїду; s — характеристика кривизни поверхні, s = 1 для сфероїда; (позитивна кривизна) і s = 0 для площини. Зокрема, для поверхні, що складає тільки з п'яти- і шестикутників, формула (1) приймає вид:

$$N_5 (6 - 5) + 7 N_6 (6 - 6) = 12s.$$

Звідси треба, що така поверхня повинна містити 12 п'ятикутників і довільна кількість шестикутників.

Інші кластери вуглецю

Уперше фуллерени були виявлені при аналізі продуктів абляції (миттєвого випару) у результаті впливу імпульсів лазерного променя на графіт, коли промені направлялися на поверхню обертового графітового диска. Тривалість лазерного імпульсу не перевищувала 5. При діаметрі плями 1 мкм енергії лазерного променя було досить, щоб вуглецева пара мала температуру 10^4 ДО. Для охолодження перегрітої вуглецевої плазми використовувався гелій, що подавався через сопло під більшим тиском синхронно з лазерними імпульсами, що сприяло формуванню кластерів. Розподіл кластерів по розмірах вивчалося за допомогою часопролетного масспектрометра й лазерної спектроскопії. Було встановлено, що в продуктах конденсації формувалася велика кількість малих кластерів — від C_2 до C_{25} з переважно непарним числом атомів вуглецю, а також кластери з парним числом атомів, у діапазоні приблизно від 38 до 100. Серед них були фуллерени C_{60} і C_{70}. Виходили також і кластери із числом атомів від 150 до 400. Оскільки просторове розташування атомів у кластерах не було періодичним, структуру їх визначити було складно, тому що звичайні дифракційні методи аналізу не могли бути використані.

Для визначення структури кластерів експериментальні методи поки не розроблені і її опис, як правило, будується на моделюванні. В останні роки намітився певний підхід до розрахунку енергетичних структурних характеристик, коли для визначення властивостей залучається функція потенційної енергії а також пружні й фононні константи. При цьому розраховується структура кластерів вуглецю й енергія зв'язку атомів. Наприклад, середня енергія зв'язку лінійних кластерів C_n , де n = {3, 5, 7, 9}, підвищується в міру подовження ланцюжка (від 4 еВ для C_3 до 6 еВ для C_9). Енергія зв'язку циклічних і біциклічних вуглецевих кластерів максимальна

для шестикутних форм і дорівнює приблизно — 6,5 еВ. У структурному відношенні кластери вуглецю, що ставляться до фуллеренам, у найпростішому випадку складаються із фрагментів графітових гексагональних сіток, які згорнуті із двох протилежних кінців. Кластери вуглецю із числом атомів до 100 мають досить стійку структуру й можуть бути розділені на два класи: алмазоподібні (головним чином малі кластери) і фуллерено-подібні (*з* $n > 30$).

Для вивчення вуглецевих кластерів були проведені розрахунки структури й стабільності на основі емпіричної моделі, що використовує функцію потенційної енергії. Вони вказали на тенденцію до формування п'яти- і шестичленних кілець, що утворять ланцюгові конфігурації при збільшенні розмірів кластера. Зі збільшенням розміру кластера ці кільця стають більше стабільними, чим лінійні структури, малі фуллерени менш стабільні.

Основні властивості й можливі шляхи застосування фуллеренів

Після кількох способів одержання фуллеренів: *спалювання* вуглеводнів, резістивний або високочастотне *нагрівання* графіту в атмосфері інертних газів, *випар* графітових мікрочастинок у термічній плазмі при атмосферному тиску й ін. Отримані фуллерени також безпосереднім випаром графіту сфальцьованим сонячним променем. Однак найчастіше для одержання фуллеренів використовується *дуговий електричний розряд* із графітовими електродами.

Труднощі в оптимізації процесів одержання фуллеренів зв'язані тільки з рішенням завдання розуміння механізмів їхнього утворення. Найбільш трудомістким процесом є поділ фуллеренів, які відрізняються друг від друга тільки кількістю атомів вуглецю в молекулі. Внаслідок схожості структур всі властивості фуллеренів (у тому числі розчинність і адсорбуемість) дуже близькі.

Розчинність фуллеренів у рідинах використовується для їхнього очищення й поділу. Можливість виділення фуллеренів із сажі засновано на досить високій розчинності фуллеренів у рідинах. Процес сепарації різних фуллеренів (наприклад, C_{60} і C_{70}) заснований на різній розчинності фуллеренів в одній і тій же рідині. Для «вимивання» молекул C_{60} і C_{70} з різних сорбентів використовуються різні розчинники. У таблиці 6.1 представлені результати виміру розчинності фуллеренів при кімнатній температурі для ряду розчинників.

Фуллерени практично нерозчинні в полярних розчинниках типу спиртів, в ацетоні й т.д. Молекули C_{60} слабко розчинні в пентані, гексані, декані. Досить незвичайна температурна залежність розчинності фуллеренів у різних рідинах: гексані, толуолі й дисульфіді вуглецю. Відносний хід температурної залежності розчинності практично не залежить від типу розчинника, тоді як абсолютні її значення розрізняються в межах двох порядків величини. Максимальні значення розчинності спостерігаються при

температурі 280 ДО. Подальше підвищення температури супроводжується значним її зниженням, вона зменшується майже на порядок при 400 °С (у класичних розчинах підвищення температури приводить до росту розчинності).

Таблиця 6.1. Розчинність фуллеренів при кімнатній температурі

Розчинник	Розчинність, мг/мол	
	C_{60}	C_{70}
Дихлорметан	0,26	0,08
Тетрахлорметан	0,32	0,12
Трихлорэтилен	1,4	-
Бензол	1,7	1,3
Толуол	2,8	1,4
Ксилол	5,2	-
Дисульфід	7,9	9,9

Незвичайну розчинність фуллеренів пояснюють тим, що розчиняється не одиничний фуллерен, а кластер, що складається з декількох молекул фуллеренів. Модельні подання показали, що кластери утворяться в результаті фазового переходу при 250-260 ДО, коли примітивні кубічні ґратка фуллеріта, що існують в області температур 0-250 °С, переходить у більш щільно впаковану ГЦК-ґратки. Незважаючи на те, що молекули C_{60} перебувають у розчині, вони на енергетичному рівні «почувають» настання перехідного періоду. Наявність області підвищеної розчинності фуллеренів пояснюється утворенням кластерів з молекул C_{60} з різним числом молекул *n:* при T = 190 $К_п$ = 3, при 260 $К_п$ = 11. Подальше збільшення температури до 280 До не приводить до росту значення *n.*

Методом розсіювання світла в розчинах було показано, що кластери, що складаються з молекул C_{60}, ефективно утворяться в розчині фуллеренів у бензолі. Оцінка розміру кластерів і маси показали, що кластери мають фрактальну структуру із фрактальної розмірністю 2,09, тому краплинна модель фуллеренівих кластерів виявилася лише грубим наближенням до дійсності.

Молекула фуллерена має порівняно високу спорідненість до електрона й у хімічних процесах проявляє себе як слабкий окислювач. Дана властивість виявилася в процесі гідрогенізації молекули C_{60}, продуктом якого виявилася молекула $C_{60}H_{36}$ (замість очікуваної $C_{60}H_{60}$). Цей факт указав на те, що деякі з 30 подвійних зв'язків C_{60} залишаються без атомів водню. Необхідність рішення проблеми гідрогенізації фуллеренів обумовлена перспективою використання фуллеренів як ефективне сховище молекулярного водню. Такі з'єднання необхідні для створення нових *акумуляторних батарей,* і вже запатентовані в Японії для широкого застосування.

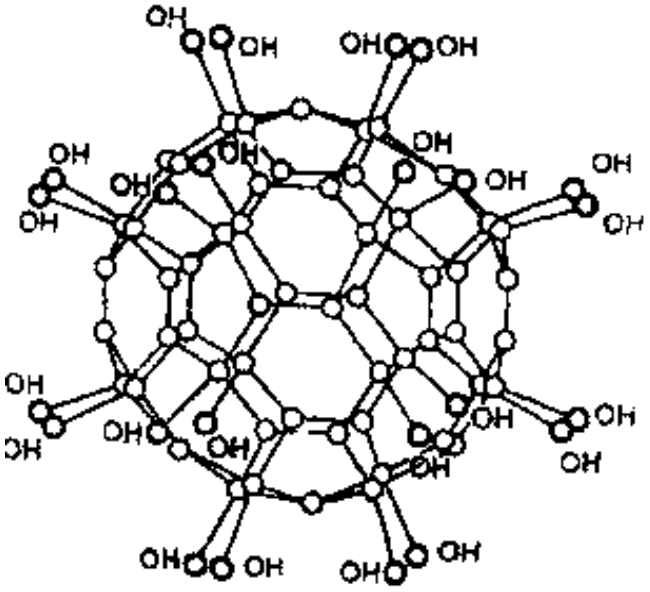


Рис. 6.4. Схема хімічної будови водорозчинного фуллерена.

Існує також проблема синтезу водорозчинних з'єднань молекули C_{60}, що необхідно для створення нового класу біологічно активних речовин, застосовуваних *у фармакології.* Уже здійснений синтез з'єднання молекули фуллерена з більшою кількістю гідроксильних груп (приблизно 26). Схема такої молекули представлена на рисунку 6.4. Цікавим напрямком у розвитку хімії полімерів є синтез полімерів на основі фуллеренів. Із практичної точки зору становить інтерес створення полімерів, повністю складених з молекул C_{60}. При впливі плазми високочастотного газового розряду на поверхню плівки C_{60} і C_{70} уже отримана така полімерна плівка, що в області температур 300-500 До має напівпровідникові властивості із шириною забороненої зони 2,1 еВ. Слід зазначити, що в цей час дослідження стабільності полімерних плівок фуллеренів не завершені.

6.2. Фуллеріти

Молекули C_{60} (як і C_{70}) можуть утворювати *тверді кристали — фуллеріт.* Тверді фуллеріти вирощуються з розчину фуллере новий у бензолі або толуолі і являють собою кристалики з добре розвиненими фасетками, мали різну морфологічну структуру. Визначення структури фуллеріта вимагає зусиль, щоб позбутися від молекул розчинника. Для видалення цих молекул використовується сублімація у вакуумі або відпал чистого порошку. Установлено, що фуллерит C_{60} має гранецентровані кубічні ґратка (ГЦК) з постійної а =1,417 нм (рис. 6.5). Елементарний осередок містить у собі 8 тетраедрічні і 4 октаедрічні порожнечі, кожна з яких оточена відповідно 4 і 6 молекула мі C_{60}. Відстань між найближчими сусідніми молекулами дорівнює 1,002 нм.

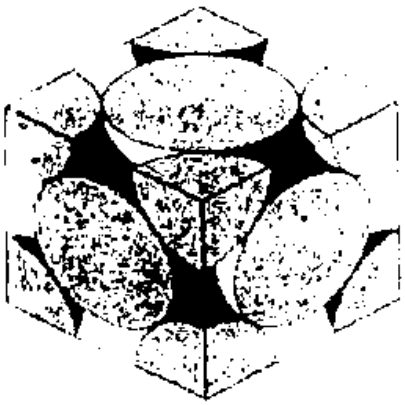


Рис. 6.5. Елементарна осередку ГЦК-ґратка фуллеріта.

Координаційне число молекул фуллерена в ГЦК-фазі дорівнює 12. Відстань між найближчими сусідніми атомами вуглецю дорівнює 0,294 нм. Установлено, що міжмолекулярні сили є вандер-вальсовськими, що погодиться з вимірами ізотермічної стискальності. При тиску 1,2 ГПа стискальність уздовж осі а — $d(lna)/d$ = 2,310-12 см^2/дин, виявилася тої ж самої, що й міжшарова стискальність уздовж осі з у графіті. Ізотермічна об'ємна стискальність дорівнює $(-l/V)(d/d)$ = 6,9; 2,7 і 0,18* 10-12 см^2/дин для фуллеріту, графіту й алмазу відповідно.

Таким чином, фуллеріт є найменш пружною («м'якої») фазою із твердотілих фаз вуглецю. Фуллеріт має також найменшу щільність: 1,7 г/см^3. Для порівняння — щільність графіту 2,3 г/см^3, а щільність алмаза 3,5 г/см^3.

Перебуваючи у вузлах кристалічних ґрат фуллеріту, молекули C_{60} випробовують швидке коливальне обертання. По даним ЯМР, частота обертання при T = 300 До становить приблизно 10^{12} з$^{-1}$. Підтверджена версія такого поводження молекул C_{60} у кристалі полягає в тім, що молекули в ГЦК-ґратам фуллеріту перебувають у чотирьох нееквівалентних положеннях. Кожна із чотирьох молекул елементарного «куба» обертається на той самий кут в = 24° біля однієї із чотирьох осей кристала в напрямку [111]. Локалізація обертання здійснюється за рахунок більше насиченої електронами С=С зв'язку, що примикає до центра п'ятикутника сусідньої молекули, що має більше низька електронна щільність. Все це вказує на те, що між молекулами існує слабка кулонівська взаємодія.

При охолодженні твердого фуллеріту в області температур 260°С виявлений *фазовий перехід першого роду* (ФП1), при якому ГЦК-ґратка перестоюються в прості примітивні кубічні ґратка. Однак при цьому постійна ґратка фуллеріту майже не змінюється. Дослідження цього переходу за допомогою диференціальної сканіруючій калориметрії показало, що в інтервалі температур 250-260 До при нагріванні спостерігається ендотермічний, а при охолодженні — екзотермічний тепловий ефект, которые протікають у три стадії (рис. 6.6). Величина теплового ефекту не залежить від швидкості нагрівання або охолодження й дорівнює 8,6 Дж/м. Як видно з рисунку 6.6, ендотермічний процес (при нагріванні зразка)

складається із трьох піків, що перекриваються, температурне положення яких визначено $T_{\max_1}$ = 253 К, $T_{\max_2}$ = 258 К

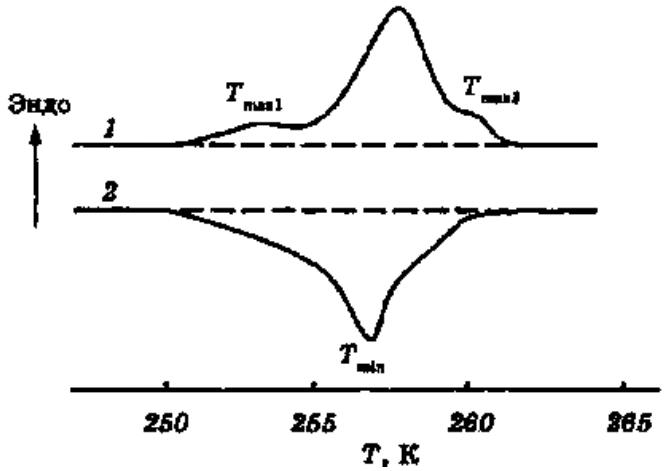


Рис. 6.6. Криві, отримані за допомогою диференціальної сканіруючої калориметрії твердого C_{60} при нагріванні *(1)* і охолодженні *(2)* зі швидкістю 0,62 К/хв.

$T_{\max_3}$ = 259 – 261 К.

Екзотермічний процес при охолодженні також характеризується трьома піками, температурне положення яких є розмитим. Складність спостережуваного фазового переходу зв'язують із тим, що при $T < T_{min}$ у кристалах фуллеріту спостерігається фіксація окремих кластерів C_{60}, тоді як при кімнатних температурах обертання молекул не дозволяє говорити про певну їхню орієнтацію. Передбачається, що екзотермічний процес при охолодженні пов'язаний з «заморожуванням», а ендотермічний при нагріванні — з «розморожуванням» обертового руху окремих молекул C_{60}, і тому фазовий перехід, що протікає в інтервалі температур 250-260 °С, класифікований як перехід орієнтованого впорядкування першого роду.

Виміру модуля Юнга *E* и поглинання звуку на частоті 10 кГц показали, що при фазовому переході в ГЦК відбувається зменшення модуля Юнга на 8%, що важко пояснити ван-дер-ваальсовскою взаємодією. Передбачається, що в цьому випадку важливу роль грає «донорно-акцепторне» взаємодію, обумовлена вибором кращою конфігурацією молекул C_{60} у ґратах. Модуль Юнга служить характеристикою сил зв'язку в пружних системах; тому значні зміни енергії взаємодії при такому ФП зв'язують із ориентаціонним упорядкуванням молекул C_{60}.

Крім обговорюваного ФП у фуллериті C_{60} виявлене також значне загасання звуку при ~160 К с максимумом, характерним для релаксационного процесу (рис. 6.7). Як відомо, максимум загасання пружних хвиль спостерігається за умови $\omega\tau = 1$, де ω – колова частота, τ — час релаксації.

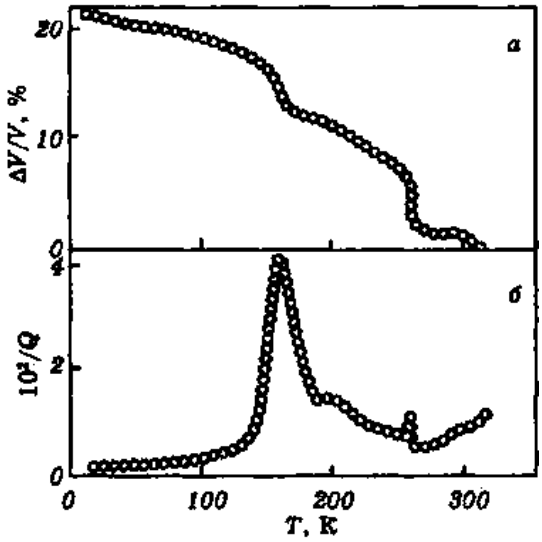


Рис. 6.7. Температурні залежності відносної зміни швидкості звуку (*а*) і поглинання звуку *(б)*.

У релаксаційних процесах, пов'язаних з дифузійною перебудовою атомів у кристалічних ґратах, час релаксації змінюється за законом $\tau = \tau_o \exp(-E/k)$, τ_0 — множник, що відповідає мінімальному часу релаксації в даному процесі, *E* — енергія активації, k — постійна Больцмана. Енергію активації визначають із вираження

$$E = [k T_1 T_2 (T_2 - T_1)] \ln (f_1 / f_2), \qquad (3)$$

де T_1 і T_2 - температурні положення максимумів загасання при частотах f_1 і f_2 відповідно. Аналіз результатів, аналогічних наведеним на рис. 6.7, показав, що при T_1 = 154 К и T_2 = 160 До на частотах f_1 = 10,7 кГц і f_2 = 21 кГц енергія активації дорівнює 0,24 еВ, а τ_0 = 1, 4-10-13 с. Ці дані дозволили припустити можливість Pb дифузійного переміщення молекул C_{60} з однієї позиції в іншу в простих кубічних ґратах при циклічних механічних напругах.

Форма фуллерену C_{70} схожа на «м'яч для гри в регбі». Довжини **зв'язків** міняються в межах від 0,137 до 0,147 нм. Найбільш короткі зв'язки з'єднують вершини двох різних пентагонів. Найбільш довгі зв'язки розташовані в п'ятикутних осередках. Висота молекули C_{70} дорівнює 0,78 нм. Екваторіальна частина має діаметр 0,69 нм і звужена на 0,05 нм.

Молекула C_{70} може бути отримана із двох половинок кластера C_{60}, якщо вставити 5 пару атомів вуглецю в екваторіальну площину. Цей фуллеріт кристалізується в гексагональну плотноупакованну ґрату (ГПУ) з параметрами *а* = 1,063 нм і *з* - 1,739 нм. Виміру за допомогою ДТА показали два відтворених переходи: один при 276 ДО, іншої при 337 К с теплотою переходу, рівної близько 3,5±0,5 і 2,7±0,3 Дж/г відповідно. Сума цих величин (6,2 Дж/г) близька теплоті орієнтаціонного переходу, спостережуваного у твердому C_{60}.

Фуллеріти є напівпровідниками із шириною забороненої зони від 1,5 до 1,95 еВ для C_{60} і приблизно 1,91 еВ для C_{70} і мають досить пухку структуру. У зв'язку із цим у них було проведене вивчення зміни питомого електричного опору р під тиском. Зразки із чистого C_{60} розміром 0,3х0,7х0,04 $мм^3$ містилися в осередок діаметром 1 мм, а потім піддавалися тиску при різних температурах. Результати показали, що величина щільності при збільшенні тиску до 10^5 атмосфер зменшується майже в 10 разів.

Електронний стан молекули й зонна структура кристала C_{60} інтенсивно досліджуються. При розгляді, коли молекула вважається симетричної, зроблений висновок про можливість існування однократно, трикратно, чотирьохкратно й п'ятикратно винароджених електронних термів у молекулі C_{60}. Передбачається, що при утворенні кристалічного стану електронні терми розширюються в електронні зони. Основним методом вивчення електронної структури фуллеренів є фотоемісія, при цьому використовуються кванти з енергією від 20 еВ до 2-3 кеВ. Як думають, інтенсивність ліній спектрів фотоемісії (СФЭ) залежно від енергії порушуваного рівня дає картину щільності електронних станів досліджуваного зразка.

Спектр СФЭ фуллеріту відрізняється від спектрів алмазу й графіту й дуже складний за структурою в області від 0 до - 25 еВ. Друга особливість - вузькість спектральних ліній, не характерна для більшості макромолекул.

Інтеркалірovані з'єднання фуллеритів.

Істотні досягнення в молекулярній і твердотільної хімії привели до синтезу різних з'єднань IC_{60} з іншими елементами, у тому числі й *інтеркалірованих* з'єднань (із впровадженими атомами в кристалічні ґратка фуллеріту). З'єднання такого типу називаються *фуллерідами.* При впровадженні одновалентних іонів лужних металів в усі три площини твердого C_{60} властивості його здобувають электропроводниковий («металевий») характер. При цьому більші тетраедричні й октаедричні порожнечі в кристалі із гранецентрованими кубічними ґратками утворять шаруваті галереї. У той час як основна структура фуллеріту залишається незмінною (мал. 6.8), «металеві» властивості в ньому виникають у тому випадку, коли за рахунок додавання трьох електронів на молекулу заповнюється половина зони провідності. Одержання таких з'єднань на основі фуллеренів типу M_xC_{60} (М = ДО, Rb) привело до відкриття перших порівняно високотемпературних надпровідників фуллеритового типу.

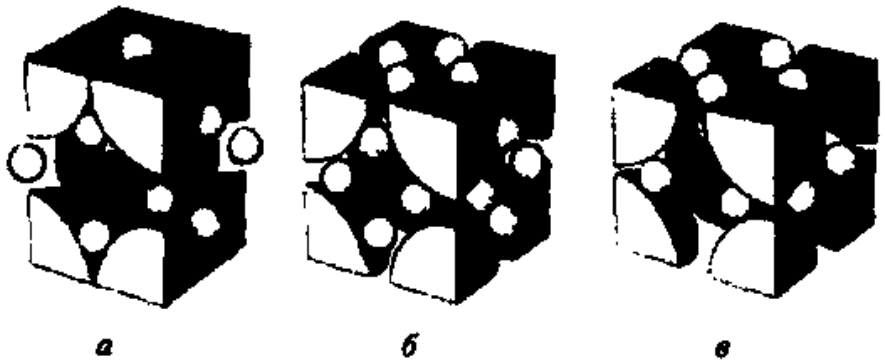


Рис. 6.8. Будова елементарного осередку фуллеридів лужних металів: *а* — Три атоми домішки на молекулу C_{60}; *б* — повністю заповнені порожнечі ОЦК-ґратка; *в* — з'єднання A_4C_{60} з об'ємно центрованими тетрагональними кристалічними ґратками.

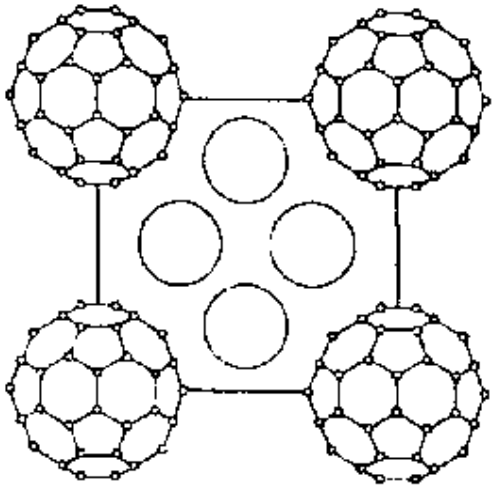


Рис. 6.9. Схематичне подання грані куба, перпендикулярної осі *Z* для ОЦК-осередку M_6C_{60}, *M* = ДО, Rb, Cs.

Аналіз властивостей фуллеріту, легованного калієм ДО й цезієм Cs до насичення, показав, що в межі утвориться композиція M_6C_{60} (М — лужний метал). При достатніх концентраціях домішки ($x > 3$) ґратка фуллеріту перетвориться в ґратка, відмінну від ГЦК. Наприклад, легування фуллеріту ДО, Rb, Cs до насичення супроводжується перебудовою ГЦК-ґратка в ОЦК із нещільним упакуванням.

На рисунку 6.9 схематично показана одна із граней такого куба. Відповідно до наведеної схеми, 12 атомів металу на осередок представлені у вигляді чотирьох атомів, розташованих, як у ґратах алмаза, в еквівалентних положеннях.

Кожна молекула C_{60} перебуває в оточенні 24 атомів металу, і кожний із цих атомів обумовлює тетрагональність чотирьох молекул C_{60}.

При легуванні калієм К и цезієм Cs самі короткі відстані між центрами молекул C_{60} рівні 0,98 і 1,02 нм відповідно але (у нелегованої ГЦК-фазі фуллеріту ця відстань дорівнює 1,002). Відстань між найближчими сусідніми

атомами C-Cs перебуває в інтервалі 0,338-0,370 нм, що порівнянно з величиною, рівної 0,320 нм, як суми вандер-вальсівського радіуса атома куті роду й іонного радіуса цезію. У той же час відстані Cs-Cs рівні 0,415 нм, що значно більше, ніж діаметр, рівний 0,331 нм. Таким чином, при легуванні фуллеріту лужними металами отримана стехіометрічна ГЦК-фаза фуллеріду типу M_XC_{60} *(x* = 3), а також стехіометрічні об'ємно-центровані тетратональні фази при *x = 4* і *x* = 6. Перша з них виявилася високо температурним надпровідником. Дослідження електричних і інших властивостей останніх двох фаз тривають.

При дослідженні надпровідників M_3C_{60} було виявлене зростання температури переходу в надпровідний стан T_c зі збільшенням розміру атома лужного металу. Ця закономірність відбилася в майже лінійній залежності між T_c і параметром а ГЦК-ґратка. Пояснення експериментальних даних проводилися в припущенні наявності слабкого зв'язку відповідно до теорії Бардіна-Купера-Шиффера (БКШ) і що T_c залежить тільки від перекриття найближчих молекул C_{60}. Однак при цьому залишилися неясні мі роль і вплив легуючих елементів.

Установлено, що різні лужні метали в з'єднаннях типу M_3C_{60} підкоряються правилу «куперовського спарювання» електронів за участю в цьому процесі фононів лужних іонів, коли перехід напівпровідник-метал у фуллериді обумовлюється пері ходом електронів з основного стану на більше низький рівень Для деяких концентрацій *x* з'єднання M_xC_{60} є молекулярними металами, що пояснюється більшою спорідненістю электроновий $З_{60}$ і низьким редукційним потенціалом.

У таблиці 6.2 наведені значення T_c, параметра *а* й частка ГЦК-структури в надпровідних з'єднаннях X_3C_{60} і $XУ_2C_{60}$, де X і В - атоми лужних металів.

Залежність T_c фуллеридів від величини зворотної щільності електронних станів на рівні Ферми $N(E_F)$ є чи майже лінейною, що вказує на фононний механізм надпровідності Відповідно до модельних подань БКШ теорії, T_c виражаєте: через параметри надпровідного матеріалу в такий спосіб:

Таблиця 6.2. Значення T_c, параметра *а* й частка ГЦК-структури

Матеріал	T_c, ДО	Параметр ґрат *а,* нм	Об'ємна частка ГЦК, %
$RbCs_2C_{60}$	33	1,4555	60
Rb_2Cs_{60}	31	1,4431	60
Rb_3C_{60}	29	1,4384	70
K_2Rb_{60}	27	1,4343	84
K_2Cs_{60}	24	1,4292	60
K_2Rb_{60}	23	1,4243	75
K_3C_{60}	19	1,4240	70

$$T_c = W_ф \exp [-VN(E_р)],$$

де $W_ф$ — енергія фононів, що беруть участь в утворенні електронних пар при виникненні надпровідності; V — константа, що характеризує енергію електрон-фононної взаємодії, що приводить до спарювання електронів. Лінійний характер залежності $T_c\{ N (E_f) \}$, погодиться з вираженням (4) за умови, що енергія фононів $W_ф$ = 300 ДО, а V = 0,03 еВ і не залежить від сорту легуючих атомів. Експериментальні факти й модельні подання вказують на визначальний внесок внутрімолекулярних коливань IC_{60} у механізмі спарювання електронів, відповідальному за надпровідність.

Ендоедральні структури фуллеренів

Одним з напрямків у фізику фуллеренів є вивчення так званих ендоедральних структур, коли внутрішню порожнину молекули фуллерену заповнює атом (або кілька атомів) іншого елемента. У цьому випадку атом якого-небудь елемента як би закритий суцільною оболонкою, що складається з атомів вуглецю. Якщо в молекулу фуллерену вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називаються метал-фуллеренами, вони позначаються як M_xC_n, де *M* — атом металу, що перебуває у внутрішній порожнині фуллерену x, що містить *n* вуглецевих атомів.

Для одержання метал-фуллеренів використовуються різні методи. Наприклад, фуллерени, що містять лантан і іттрій, можуть нити отримані шляхом лазерного випару графітових стрижнів, що містять окисли металів. При цьому лазерно-десорбціонний мас-спектрометричний аналіз плівок сублімованої сажі, отриманої лазерним випаром прутків La_2O_3 + графіт, показує, що в продуктах реакції є в основному La_xC_{60}, La_xC_{70}, La_xC_{74} і La_xC_{82}. Екстракція в толуолі приводить до одержання переважно La_xC_{82}. Подібні результати були отримані й при вивченні іттрій-фуллеренівих комплексів.

Дослідження метал-фуллеренів показали, що на їхнє утворення істотно може впливати іонізаційний потенціал металевого атома. Відносно більша кількість метал-фуллеренів утвориться з металом, що має найбільш низький іонізаційний потенціал.

Список різних типів ендоедральних комплексів безупинно збільшується, у тому числі й з рідкоземельнитми елементами: Sm_xC_{60}, Yb_xC_{60}, Gd_xC_{82}, $Gd_{2x}C_{82}$, Pr_xC_{82}, Lu_xC_{82}. Однак перераховані вище ендоедральні комплекси нестабільні й у чистому виді не виділені. Залишаються поки невирішеними багато питань, пов'язані з механізмами утворення й стабільністю таких комплексів. Є дані, що дозволяють припустити, що стабільність збільшується з ростом розміру фуллеренівої оболонки.

При вивченні властивостей фуллеренів була виявлена *надзвичайно висока механічна й хімічна стійкість молекули C_{60}.* Для окремої молекули C_{60} характеристикою цієї властивості послужив модуль об'ємного стиску:

$$B = V(d^2E/d^2)$$

Фрмальна оцінка (у розрахунок приймався геометричний обсяг *V* молекули й підсумовування енергії *E* по окремих зв'язках) дає величину *У* від 720 до 900 ГПа, тобто молекула C_{60} менш «стислива», чим кристал алмаза *(B* = 450 ГПа). Цей факт відповідає тому добре відомому факту, що атоми вуглецю в гексагональних сітках графіту зв'язані між собою ковалентними сітками, які більш прочні, ніж в алмаза. У той же час у графіту модуль об'ємного стиску *B* = 34 ГПа й цілком обумовлений слабкою взаємодією між гексагональними сітками.

Кристал з молекул фуллеріту C_{60} — *фуллеріт* має приблизно в 50 разів більшу стискальність, чим стискальність окремої молекули *(B* = 48 ГПа), що пояснюється слабкою взаємодією між молекулами. Проводяться інтенсивні роботи з вивчення тих змін прочностних властивостей фуллеріту й фуллеренів, які викликаються тиском. Наприклад, досліджується питання, чи не можна стиснути молекули фуллеренів у фуллериті таким чином, щоб відстань між ними зменшувалося з 0,3 нм до значень, характерних для відстаней між атомами вуглецю. Зближення молекул C_{60} приводить до можливості утворення ковалентних зв'язків між ними, які не можуть бути менше 0,14 - 0,15 нм. При менших відстанях зростають сили відштовхування, обумовлені перекриттям атомних оболонок. У підсумку мало стисливі гіпотетичні фази не можуть реалізуватися. Замість них залежно від тиску й температури (Р-, Т-умов) утворяться різні модифікації на основі молекул C_{60}, зв'язаних ковалентними sp^{3-3}- *зв'язками.*

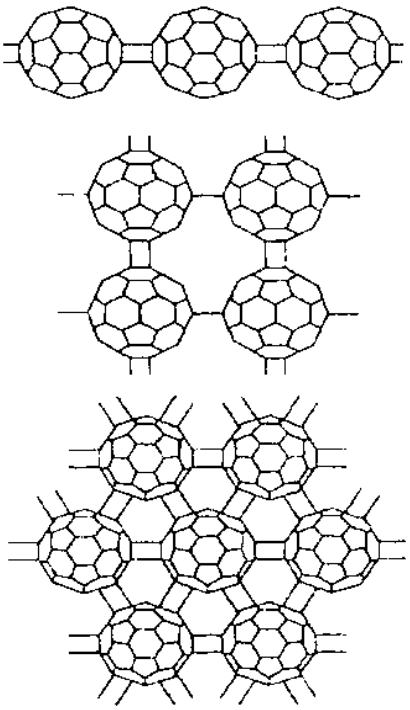


Рис. 6.10. Однорозмірно- і двумірно-полімерізовані структури фуллеріту, що моделюють орторомбічну (а), тетрагональну *(б)* і ромбоедричні (б) фази.

При відносно високих тисках (до 8 ГПа) можуть утворюватися однорозмірно- і двовимірні полімерні фази з молекул C_{60} (рис. 6.10) із щільністю модифікацій p = 1,8 - 2,5 г/см^3. Залежно від тиску й температури (Р-Р-, Т-условий) вихідні кристали із ГЦК-ґратками можуть перетворюватися в орторомбічну, ромбоедричну й інші структури. При тисках Р > 10 ГПа утворяться більше щільні структури з ρ = 2,5 - 2,8 г/см^3. Передбачається, що відстані між молекулами стають порівнянними з відстанями усередині молекули.

Такі фази розглядаються і як тривимірні-полімерні, і у вигляді тривимірних ґрат з атомів вуглецю, де індивідуальні якості молекули C_{60} втрачають свій зміст. Зазначені перетворення здійснюються при досить високих температурах. Подальше збільшення тиску до 20-25 ГПа приведе до перекручування й руйнування молекули й утворенню невпорядкованих фаз, причому атоми вуглецю в аморфній сітці можуть перебувати як в sp^3, так і в sp^2 конфігураціях. По механічних характеристиках аморфні фази вуглецю лише деяким уступають відповідним показникам алмаза. Наприклад, різні алмази можуть мати твердість від 70 до 140 Гпа.

Фуллерит у ГЦК-фазі є вузькозонним напівпровідником причому ширина забороненої зони зменшується в міру зростання тиску. І тільки в області тисків 20-25 ГПа, коли відбувається руйнування молекул фуллерену й утворення невпорядкованих фаз, ширина забороненої зони зростає. Це відповідає по явищу значної частки. Всі модифікації фуллериту, отримані в результаті дії тиски, мають високі значення твердості, однак всі вони не досягають твердості алмаза, але перевищують твердість корунду.

Вивчення фуллеренів дозволяє значно розширити уявлення про атомну й електронну структуру твердих тіл. Нано кластери фуллереноподібних з'єднань відкривають більші можливості технічного застосування матеріалів цього типу. Вивчення фізичних властивостей і перспектив застосування матеріалів цього типу перебувають на початковій стадії.

6.3. Нанотрубки

Назви *нанотрубок* одержали протяжні структури, що складаються зі згорнутих гексагональних сіток з атомами вуглецю у вузлах. До ідеї одержання нанотрубок прийшли у зв'язку одержанням фуллеренів, сильно витягнутих в одному напрямку. Способи одержання нанотрубок можуть бути різними. Наприклад, нанотрубки утворяться при розпиленні графіту в плазмі дугового розряду на поверхні катода, причому вісь їхнього росту спрямована до анода. Крім того**,** у вакуумній камері утвориться осад, що складається з мікроскопічних ниток і волокон.

Дослідження в напрямку поліпшення способів синтезу нанотрубок тривають, але вже в цей час стабільно одержують досить чисті вуглецеві трубки, хоча й у досить невеликих кількостях. У цей час за рубежем субсидіюється вивчення кореляції «структура-властивість» у нанотрубках, а

також математичне моделювання їхніх властивостей, що полегшує експериментаторський пошук нових напрямків досліджень і сприяє швидкому розвитку даної області.

Нанотрубки - це квазіодномірні вуглецеві нитковидні кристали, що володіють досить зробленою трубчастою структурою, властивості яких порівнянні із властивостями ідеального графітового волокна. Діаметр таких трубок, як правило, не перевищує декількох нанометрів, а довжина - від десятих часток мікрона до декількох мікронів. На поздовжньому зрізі виявляється, що кожна нитка складається з одного або декількох шарів, кожний з яких являє собою гексагональну сітку графіту (рис. 6.11). Основу такої сітки становлять шестикутники, у вершинах кутів яких рас покладені атоми вуглецю. У всіх випадках відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто таке ж, як і між шарами в кристалічному графіті. Як правило, верхні кінці трубочок закриті одне- або багатошаровими напівсферичними кришечками (рис. 6.12), кожний шар яких склад льон із шестикутників і п'ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фуллерену.

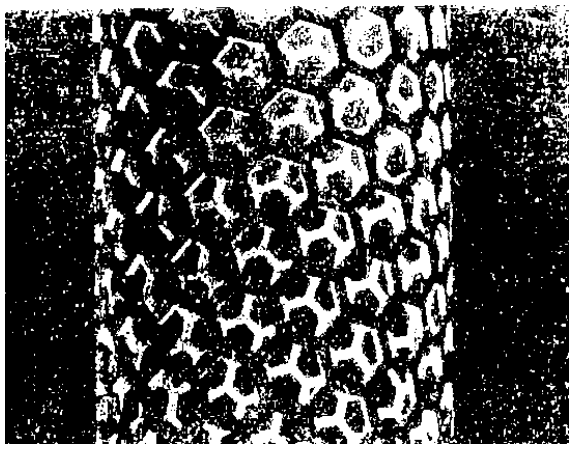


Рис. 6.11. Схематичне подання одношарової вуглецевої нанотрубки

Циліндрична структура побудована на основі гексагональної сотовидної ґратка вуглецю з sp^2 зв'язками при відсутності ненасичених зв'язків. Показано один шар графіту, згорнутого в напрямку кінців, що містять ненасичені зв'язки. Сформований у такий спосіб циліндр є структурним базовим елементом нанотрубки.

Унікальність структури нанотрубки полягає в *спіральному розташуванні* вуглецевих шестикутників на поверхні шаруючи, що представляє собою ніздрюваті ґратка. Спіральна структура, характеризуєма симетрією конфігурації й діаметром трубки (кожний із цих параметрів визначає розмір повторюваного структурного елемента), вносить значні зміни в електронну щільність станів, і, отже, обумовлює унікальні електричні властивості нанотрубок. Ще одним фактором є топологія, тобто певним чином орієнтована геометрична конфігурація окремих шарів у кожній трубці, що робить дуже сильний вплив на фізичні властивості. Сполучення розміру, структури й топології наділяє нанотрубки незвичайними механічними

властивостями (стійкістю, міцністю, твердістю або гнучкістю при деформаціях), а також особливостями явищ переносу заряду (когерентним переміщенням електронів).

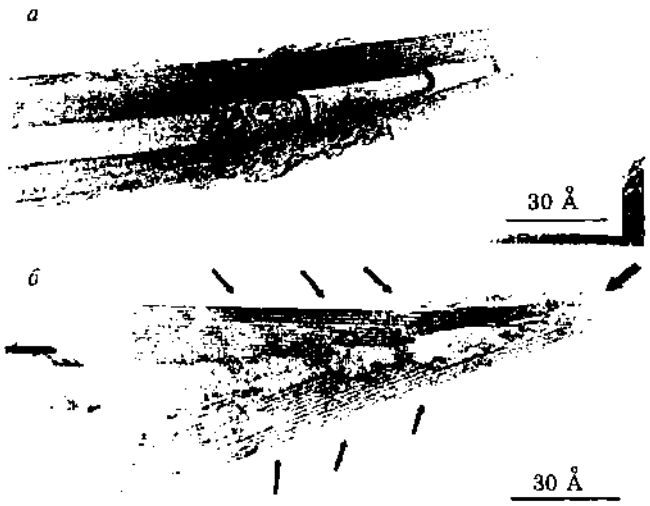


Рис. 6.12. На мікрофотографіях показано: (а) закрита багатошарова трубка із внутрішніми кришечками й *(б)* багатошарова трубка, вибірково відкрита в районі верхнього кінця із кришечками (показано стрілкою).

Очікується безліч успішних застосувань нанотрубок.

Зокрема, *багатошарові нанотрубки,* можуть знайти застосування:

а) у польових емісійних пристроях у якості нанозондов, що приєднуються до робочих кінців атомного силового мікроскопа (AFM);

б) у якості ефективних опорних елементів при гетерогенному каталізі;

в) для мікроелектродів при электрокаталітичних реакціях.

Особливості *одношарових нанотрубок* дозволяють очікувати їхнє використання:

г) у якості індивідуальних квантових проводів;

д) як електронні прилади;

е) як середовище, що акумулює водень.

Здійснення деяких із цих застосувань можливо в найближчому або в більше віддаленому майбутньому, але для переважаючої більшості очікуваних приладів відсутні чіткі характеристики зразків і недостатні базові знання, що стосуються організації й маніпулювання такими об'єктами, як нанотрубки, що й гальмує прогрес в організації й розширенні ринку збуту для них.

Оптимізація технології одержання нанотрубок привела до того, що вихід «придатного продукту» тепер становить кілька десятків відсотків від маси осаду, що утворився на катоді. Розвиток технології одержання нанотрубок пов'язане з використанням каталізаторів (головним чином металів), що дозволяють одержувати як одношарові, так і багатошарові нанотрубки, у різних структурних станах.

Уже перші дослідження вуглецевих нанотрубок показали, що в цих матеріалах проявляються незвичайні ефекти. Наприклад, нанотрубки з відкритими кінцями проявляють капілярний ефект і здатні втягувати в себе розплавлені метали й інші рідкі речовини. Це відкриває перспективу створення *провідних і понад провідні нитки діаметром декількох нанометрів,* які можуть стати основою електронних пристроїв нанометрового масштабу.

Електричні властивості нанотрубки визначаються її *спіральною структурою,* зокрема, кутом орієнтації графітової площини щодо осі трубки. Залежно від цього одношарова трубка може мати такі ж електричні властивості як графить («напівметал», що не має забороненої зони), або бути підлоги провідником із шириною забороненої зони в межах 0, 01-0,7 еВ. Стикування двох нанотрубок, що мають різну хиральность, тобто особисті електронні характеристики, являє собою p-n-перехід, що має розміри в кілька нанометрів, що може бути використано як основу електронних пристроїв наступного покоління.

Експерименти показали, що нанотрубки мають високі емісійні характеристики: щільність струму автоелектронної емісії при напруженості 500 У досягає при кімнатній температурі 0,1 А/см^2, що відкриває можливість прикладного використання нанотрубок в електроніці.

Висока механічна міцність вуглецевих нанотрубок у сполученні з гарною електропровідністю дозволяє використовувати їх як зонди в скануючому тунельному мікроскопі, - це дозволяє підвищити розв'язну здатність приладів подібного типу. У засобах масової інформації спливає час від часів; тема «космічного ліфта». З вуглецевих нанотрубок пропонується зробити самий головний компонент всієї конструкції - надміцний кабель в 100 тисяч кілометрів довжиною.

Структура нанотрубок

Ідеальна нанотрубка - це циліндр, отриманий при згортанні плоскої гексагональної сітки графіту без швів, рисунок 6.13. Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту й поздовжньої осі нанотрубки визначає дуже важливу структурну характеристику, які одержала назву *«хиральність»*.

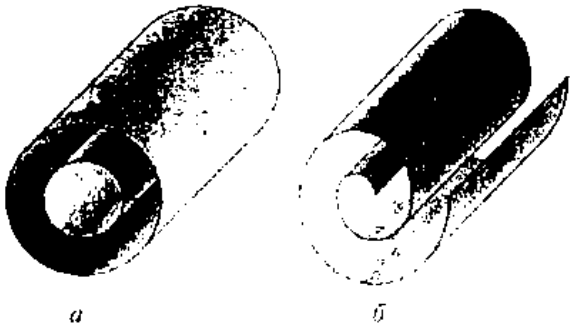


Рис. 6.13. Моделі поперечного переріза багатошарових нанотрубок: *а* — «російська мотрійка»; *б* — сувій

На рисунку 6.14 показано, яким образом можуть бути утворені одношарові нанотрубки шляхом згортання гексагональної сітки графіту. Напрямок вектора згортання визначається відносним місцем розташування двох гексагональних осередків: одна з них береться за початок координат (0, 0), а місце розташування іншого осередку визначається двома цілими числами *(m, n)* з одиничними векторами a_1 і a_2 (C = $ma_1 + na_2$). У приводи_ на рис. 6.14 прикладі згортання гексагональної сітки передбачається здійсненим уздовж напрямку, що з'єднує початок координат (0, 0) і крапку С з координатами (11, 7).

Є багато варіантів згортання нанотрубок, але серед них виділяються ті, реалізація яких не приводить до перекручування структури гексагональної сітки при скручуванні. До трубок такого типу ставляться трубки «armchair» («гофр» або «крісло»), якщо *m = n,* і трубки типу «zigzag» («зигзаґ»), якщо *m* = 0 (або *n* = 0). Всі інші типи трубок є спіральними (скрученими) і мають кути згортання 0 у межах 0 < 9 < 30°, тобто в межах між напрямком «зиґзаґ» і напрямком «гофр». Ці напрямки відзначені лініями, що складаються із крапок. Пунктирна лінія, перпендикулярна вектору З, є напрямком осі трубки (вектор Т).

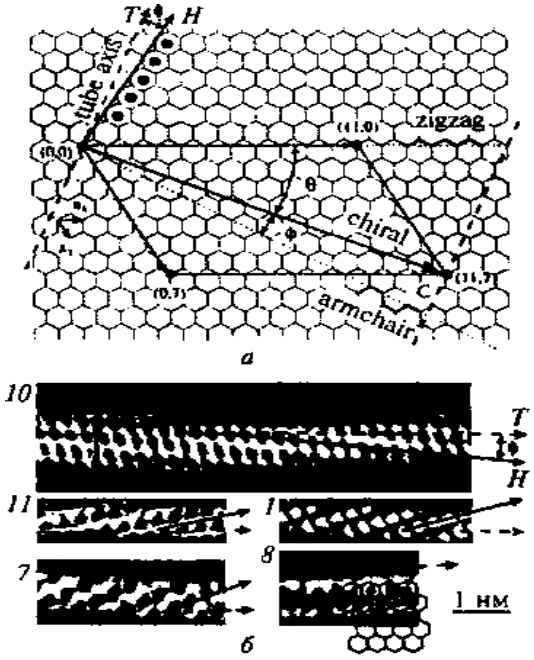


Рис. 6.14. Модель утворення нанотрубок з різної хиральністю при згортанні в циліндр гексагональної сітки графіту (а) і мікрофотографії атомного дозволу окремих одношарових нанотрубок (б).

Індекси вектора С, що характеризують «хиральність» одношарової нанотрубки, тобто її спіральну симетрію («спіральність»), визначають її діаметр *D:*

$$D = (m_2 + n_2 - mn)^{1/2}(\sqrt{3}\ d_0)/\pi \qquad (1)$$

де d_0 = 0,142 нм — відстань між атомами вуглецю в гексагональній сітці графіту. Таким чином, знаючи *D,* можна визначити спіральність нанотрубки.

Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають нанотрубки з вектором С (10,10). У нанотрубках такого типу дві із Ic-C-Зв'язків, що входять до складу кожного шестичленного кільця, орієнтоєвані паралельно поздовжньої осі трубки. Нанотрубки з подібною структурою повинні мати чисто *металеву провідність* Теоретичні розрахунки показали, що нанотрубки з подібною структурою мають підвищену стабільність і повинні переважати по цьому параметрі над трубками інший хиральності (все це справедливо при утворенні одношарових нанотрубок). Індексована схема, що демонструє процедуру згортання трубки, наведена на мал. 6.13, *а.* На мал. 6.13, *б* показані два приклади моделей нанотрубок з різною індексацією — хиральністю або «спіральністю» (обоє ці терміна використовуються в літературі для позначення ступеня скручування трубок).

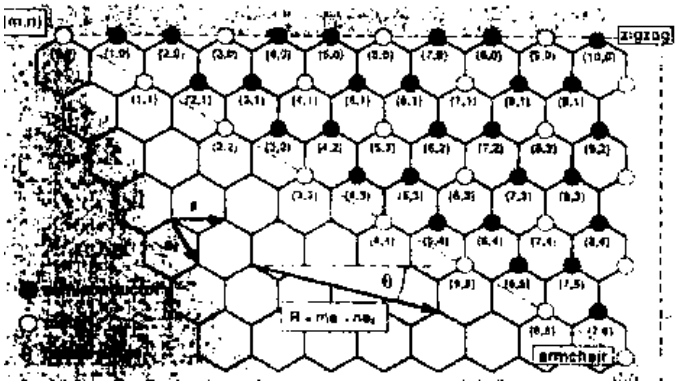


Рис.6.15. Індексована схема, що демонструє процедуру згортання при утворенні нанотрубочних циліндрів із планарних розграфлених смуг

Будь-який індекс показаний на ґратах, може бути співвіднесений з початком координат і привласнений нанотрубці. Наприклад, всі типи нанотрубок (n,n), що ставляться до абстрактних трубок (позначені armchair), і всі (n,0) трубки (позначені zigzag) є зиґзаґоподібними. Розташування й довжина вектора ґратка, що зв'язують початок координат із крапкою ґрат, що визначається індексом нанотрубки, визначає спіральність і діаметр трубки a_1 і a_2 є базисними векторами гексагональних ґрат.

Синтез нанотрубок діаметром 1,36 нм і довжиною кілька сотень нанометрів, що володіють *металевою провідністю* можна здійснити шляхом опромінення поверхні графіту з нікелевим каталізатором двома лазерними пучками. Такі нанотрубки з «спіральністю» (10,10) можуть утворювати джгути діаметром від 5 до 20 мкм, згорнуті в клубки й заплутані вигадливим образом. Поділ їх і детальний аналіз показали, що 44% нанотрубок мають ступінь спіральності (10,10), 30% - ступінь спіральності (11,9) і 20% - спіральність (12,8), тобто термодинамічні розрахунки підтверджені експериментально.

Багатошарові нанотрубки вуглецю відрізняються від одношарових більше широкою розмаїтістю форм і конфігурацій. Можливі різновиди

поперечної структури багатошарових нанотрубок показані на рисунку 6.15. Структура, представлена на рисунку 6.16, *а*, одержала назву «російська мотрійка». Вона являє собою коаксиально вкладені друг у друга одношарові циліндричні нанотрубки. Іншого типу структура, показана на рисунку 6.16, *б,* нагадує скачаний рулон або сувій. Для розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарам, як і в графіті, дорівнює 0,34 нм.

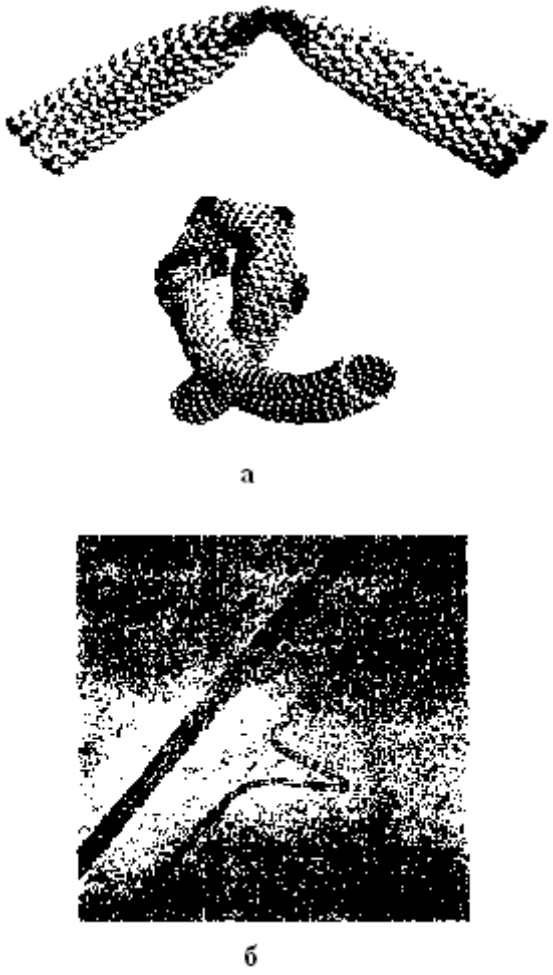


Рис. 6.16. *(а)* Модель поводження нанотрубок при поздовжньому вигині, що демонструє дві конфігурації, які нанотрубки приймають у стані вигину, *(б)* Зображення багатошарової нанотрубки, отримане просвітчастим електронним мікроскопом (ПЭМ). Показано поздовжній вигин тонкої нанотрубки, що виникає через напругу стиску. Більше товста трубка розташована поруч.

У міру збільшення числа шарів у нанотрубке все в більшій мірі проявляються відхилення від ідеальної циліндричної форми. У деяких випадках зовнішня оболонка навіть здобуває форму багатогранника. Іноді поверхневий шар являє собою структуру з неупорядкованим розташуванням атомів вуглецю. В інших випадках на ідеальній гексагональній сітці зовнішнього шару нанотрубки утворяться дефекти у вигляді п'ятикутників і семикутників, що приводять до порушення циліндричної форми. Наявність п'ятикутника

викликає опуклий, а семикутника - увігнутий вигин циліндричної поверхні нанотрубки. Подібні дефекти ведуть до формування вигнутих і закручених нанотрубок, які в процесі росту ізвиваються, скручуються між собою, образуя петлі й інші складні за формою протяжні структури.

Основні фізичні властивості вуглецевих нанотрубок

Можливість заповнення внутрішнього каналу нанотрубок різними речовинами представляє велике значення для прикладних завдань. Приклади заповнення трубки показані на рисунку 6.17. Нанотрубку, заповнену провідним, напівпровідним або надпровідним матеріалом, можна розглядати як *найбільш мініатюрний елемент у мікроелектроніці.*

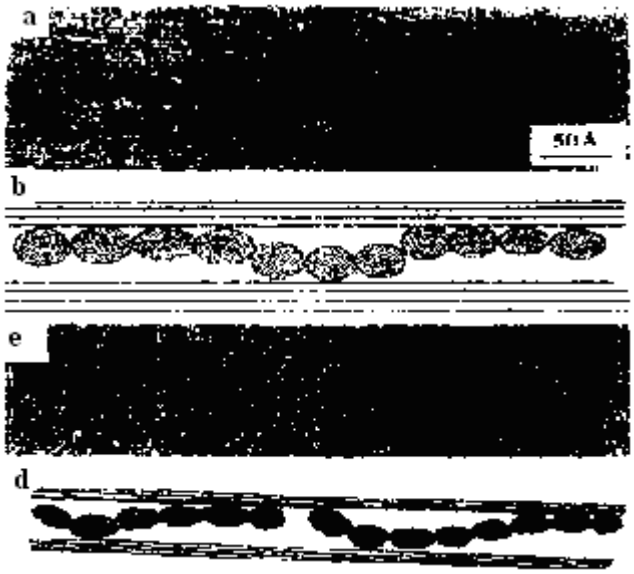


Рис. 6.17. (а) Мікрофотографія й *(b)* схематичне подання спиралевидного росту кристала, спостережуваного для Sn усередині капіляра багатошарової нанотрубки. (с) Мікрофотографія й *(d)* схематичне подання спиралевидного росту кристала, спостережуваного для $UC1_4$ усередині капіляра багатошарової нанотрубки

Для того, щоб увести в нанотрубку рідина, необхідно колись «відкрити» її, тобто видалити верхню частину нанотрубки («зняти кришечку»). Ця операція добре відпрацьована. Один зі способів здійснення її полягає в відпалу матеріалу катодного осаду при 850°С у плин декількох годин у потоці вуглекислого газу. У результаті окислювання близько 10% всіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший шлях — руйнування закритих кінців нанотрубок: витримка матеріалу, що містить нанотрубки, у концентрованій азотній кислоті протягом 4,5 годин при 240°С. У результаті такої обробки 80% нанотрубок стають відкритими.

Перші дослідження капілярних явищ показали, що є зв'язок між величиною поверхневого натягу й можливістю проникнення рідини усередину каналу нанотрубки. Капілярні властивості вуглецевих нанотрубок

проявляються тільки з тими рідинами, які мають поверхневий натяг < 200 мн/м.

Експериментально було встановлено, що більшу роль у капілярних явищах грає кисень. На поверхні рідких металів у присутності кисню утворяться оксиди, поверхневий натяг яких менше, ніж у рідких металів.

Іншим шляхом уведення усередину нанотрубок рідин є використання розчинників, що мають низький поверхневий натяг. При цьому як розчинник можна використовувати концентровану азотну кислоту, поверхневий натяг якої невелико (близько 43 мн/м) (вода має поверхневий натяг 72,75 мн/м).

Розроблені також методи заповнення нанотрубок металами. Наприклад, при заповненні нікелем одна з технологій приводила до утворення 80% відкритих трубок, при цьому 60-70% трубок містили нікелевий матеріал. Цей матеріал являв собою Ni у вигляді кристаликів, які мали діаметр 3-6 нм, довжину до 30 нм і перебували усередині нанотрубок, причому часто далеко від вершини. Аналогічні результати були отримані трубки зі змістом Fe і C. При заповненні нанотрубок використовувався розчин металів або їхніх оксидів в азотній кислоті. Азотна кислота сприяє відкриттю нанотрубок і проникненню металу у внутрішні їхні канали. Розпиленням порошку танталу й графіту в електричній дузі отримані нанотрубки, що містять частки TaC із поперечним розміром від 2 до 20 нм. По вимірах магнітної восприим чивости визначена температура переходу в надпровідне состо яние *(T_c)* часточок TaC. Вона виявилася рівної 10 ДО. Таким чином, експериментально була показана можливість одержання *надпровідних дротиків діаметром у кілька нанометрів.*

Питомий електричний опір вуглецевих нанотрубок

Внаслідок малих розмірів вуглецевих нанотрубок тільки порівнянно недавно вдалося виміряти їх питомий електричний опір (ρ) безпосередньо четырехзондовым методом. На поліровану поверхню оксиду кремнію у вакуумі були нанесені золоті смужки. У проміжки між ними містилися нанотрубки довгої 2-3 мікрони. Потім на одну з обраних для виміру нанотрубок наносилися чотири вольфрамових провідники товщиною 80 нм, розташування яких показане на рисунку 6.18. Кожний з вольфрамових провідників мав контакт із однієї із золотих смужок. Відстань між контактами на нанотрубке становило від 0,3 до 1 мікрона. Результати прямого виміру показали, що ρ нанотрубок може змінюватися в значних межах — від 5,1 10^{-6} до 0,8 Ом·см. Мінімальне значення ρ на порядок нижче, ніж у графіту. Більша частина нанотрубок має металеву провідність, а менша — проявляє властивості напівпровідника із шириний забороненої зони *Eg* = 0,1-0,3 еВ.

Дослідження, проведені за допомогою скануючого тунельного мікроскопа (СТМ), дозволили вивчити електронний спектр одношарових нанотрубок. Було встановлено, що електронний спектр залежить від ступеня «спіральності» *(m* и *n)* нанотрубок. У напрямку скручування (уздовж

напрямку С) періодично реалізуються граничні умови у вигляді $CK = 2\pi q$, де $ДО$ — хвильовий вектор, q — ціле число. Отримані значення До минулого зіставлені з дисперсійним співвідношенням гексагональної сітки графіту й



Рис. 6.18. Топологія чотирьохзондової схеми виміру електричного опору окремої нанотрубки. Є чотири 80-нм вольфрамові провідні доріжки, сформовані на подложке з оксиду кремнію; вони підводять до нанотрубке за допомогою золотих контактних доріжок.

розраховані для різних одномірних мод. Розрахунки показали, що при $n = m$ в електронному спектрі трубки утвориться зона, що перетинає рівень Ферми. У цьому випадку нанотрубки повинні мати металеві властивості. Для всіх інших типів трубок (у тому числі й типу «зиґзаґ») реалізуються дві можливості: у випадку, коли $n - m = 3l$ (гд l — ціле число), трубки мають металеву провідність, а у випадку, коли $n - m$ не дорівнює $3l$, нанотрубки здобувають напівпровідникові властивості із шириною забороненої зони $E_q = 2\gamma_0 a_{cc}/d$, де γ_0 — енергія перекриття зв'язків с-с, що перебувають на найближчій відстані (0,142 нм).

Вивчення провідності нанотрубок здійснювалося за допомогою СТМ. Більшість вольтамперных характеристик показує низьку провідність при негативних напругах, що потім віз стане нелінійно зі збільшенням напруги. Досліджені нанотрубки розділяються на дві групи: у першу групу включені нанотрубки з E ~ 0,5-0,6 еВ. Величина забороненої зони в першому наближенні погодилася з очікуваної для напівпровідникових трубок. До другої групи ставляться нанотрубки з E_q = 1,7-2,0 еВ. що погодиться з розрахунковим для трубок $(n-m= 3l)$ діаметром 1,4 нм. Таким чином, були підтверджені експериментально теоретичні пророкування про те, що хиральність трубок визначає напівпровідникові або металеві властивості й залежить, в основному, від варіацій кута згортання або діаметра трубки.

Емісійні властивості нанотрубок вуглецю

Для практичного використання нанотрубок досить перспективними виявилися результати вивчення автоемісійних властивостей матеріалу, де нанотрубки були орієнтовані перпендикулярно підложці. Струм емісії із площі 1 мм^2 при напрузі 6,5 кВ склав 0,5 мА. Було встановлено, що це значення струму відповідала а величині, одержуваної за допомогою вираження Фаулера-Нордгейма:

$$J = P\,E^*\,exp(-ДО\varphi^{3/2}/E^*),$$

де C и K — константи; φ — робота виходу електронів з матеріалу; E^* — напруженість електричного поля в тих місцях, звідки здійснюється вихід електронів. Для досліджуваного матеріалу - це вершини нанотрубок.

Оцінку E^* можна одержати, знаючи, що $E^* \sim U/r$, де U — напруга між катодом і анодом, В; r — радіус закруглення верхньої частини нанотрубки. Уважаючи, що $r \sim$ 10-6 см при U = 500 В, одержуємо $E^* = 5\cdot10^8$ В/см. Цієї напруженості електричного поля виявилося досить для витягування електронів при роботі виходу φ = 5 еВ. Таким чином, автоеміссія в цьому випадку забезпечувалася за рахунок конфігурації поверхні, з якої витягають електрони. Ця поверхня являє собою щітку загострених тонких голок, на вершинах яких реалізується досить висока напруженість електричного поля.

Високі значення емісії можуть бути отримані, якщо робота виходу електронів буде досить низкою. Для визначення роботи виходу електронів досліджувалися нанотрубки діаметром 0,8-1,1 нм, скручені в джгути діаметром 10-30 нм, нанесені на кремнієву підложку. Як анод використовувався молібденовий стрижень діаметром 0,6 мм, що відстоїть від поверхні плівки на відстані 15 мкм. Автоелектронна емісія одношарових нанотрубок подалася при напруженості електричного поля $E^* = 16\cdot10^4$ В/см. Щільність струму емісії J = 0,03 А/см^2. Оцінки, зроблені за допомогою формули Фаулера-Нордгейма, показали, що робота виходу електронів з нанотрубок дорівнює 1 еВ. Отримані дані дозволяють розглядати нанотрубки як кращий матеріал для використання як *холодні катоди.*

Магнітна сприйнятливість нанотрубок

Однієї з важливих особливостей вуглецевих нанотрубок є високе значення *діамагнітної* сприйнятливості χ. Магнітна сприйнятливість для нанотрубок показана на рисунку 6.19 у порівнянні з іншими формами вуглецю. Із цього малюнка видно, що досліджені нанотрубки мають *велику негативну магнітну сприйнятливість.* Передбачається, що високий діамагнетизм обумовлений протіканням електронних струмів по окружності нанотрубок. Звичайно діамагнетизм виникає за рахунок прецесії електронних орбіталей атомів, іонів, молекул (механізм Ланжевена). Така прецесія завжди відбувається в зовнішнім магнітному полі як прояв фундаментальних властивостей електронів, що рухаються в атомі по орбіті (теорема Лармора).

Оскільки електронні оболонки атомів і іонів майже не залежать від температурних коливань кристала, те діамагнітна сприйнятливість, обумовлена механізмом Ланжевена, залишаючись негативної, слабко змінюється з температурою.

Як ми вже відзначали, вуглецеві нанотрубки часто проявляють металеві властивості, а в металах проявляється й інший вид діамагнетизму (механізм Ландау). Магнітні властивості електронного газу, поміщеного в магнітне поле, обумовлено наявністю в електронів власного спінового моменту. При цьому виникає як парамагнетизм (Пауді), так і діамагнетизм (Ландау); Останній механізм пов'язаний із квантуванням руху електронів провідності в магнітному полі. Такий діамагнетизм може бути значним і в низькорозмірній структурі зростає зі зниженням температури.

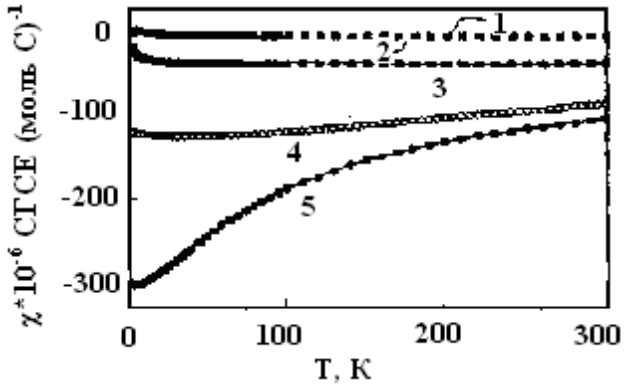


Рис. 6.19. Температурні залежності магнітної сприйнятливості х різних форм вуглецю: 1 — фуллерит C_{60}; 2— алмаз; 3 — активоване вугілля; *4* — багато-орієнтований піролитичний графіт; 5 — нанотрубки провідників.

Так, наприклад, значним діамагнетизмом, що зростає при охолодженні, володіє квазідвумірна (2D) структура графіту. Очевидно, діамагнетизм у квазіодномірній (1D) структурі вуглецевих трубок має подібний же характер. При цьому слід зазначити, що низькорозмірні струмопровідні структури часто схильні до появи надпровідності (коли діамагнетизм стає «гігантським»). Вивчення магнітних властивостей нанотрубок триває.

Практичне використання нанотрубок

Малі розміри, можливість при синтезі одержувати необхідну Електропровідність, механічна міцність і хімічна стабільність роблять нанотрубки перспективним матеріалом для виробництва робочих елементів у мікроелектроніці. Теоретичні розрахунки показали, що якщо в бездефектної одношарової нанотруки з «спіральністю» (8,0) створити дефект у вигляді пари п'ятикутник-семиугольнник, те «спіральність» трубки в області існування дефекту стає рівною (7,1). Нанотрубка з «спіральністю» (8,0) є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,2 еВ, тоді як нанотрубка з

«спіральністю» (7,1) є вже напівметалом, для якого ширина забороненої зони дорівнює нулю. Таким чином, мікрообласть нанотрубки із впровадженим дефектом може розглядатися як гетероперехід метал-напівпровідник, що міг би скласти основу напівпровідникового елемента рекордно малих розмірів.

Одиничні нанотрубки можуть використовуватися як найтонші зонди для дослідження поверхні з малою шорсткістю (на нанометровом рівні). У цьому випадку використовується надзвичайно висока механічна міцність нанотрубки. Модуль пружності *E* уздовж, поздовжньої осі нанотрубки дорівнює приблизно 7000 ГПа, тоді як зонди, зроблені з іридієвої сталі, досягають значення 520 ГПа.

Крім того, одношарові нанотрубки можуть пружно подовжуватися на 16%. Щоб наочно представити така властивість матеріалу в макроскопічному масштабі, наприклад, у залізної спиці довжиною в 30 см, її можна було б подовжити під навантаженням на 4,5 см, причому після зняття навантаження вона б знову повернулася до вихідної довжини. Така «сверхеластичність» також становить інтерес для практичних застосувань. Наприклад, мікрозонд із нанотрубки зі *сверхупругими властивостями* при перевищенні деякого зусилля буде прогибатися пружно й тим самим забезпечувати контакт із поверхнею.

Високі значення модуля пружності вуглецевих нанотрубок дозволяють створити композиційні матеріали, що забезпечують високу міцність при надвисоких пружних деформаціях. З такого матеріалу можна в принципі одержати надм`яку й надміцну тканину. Для багатьох технологічних застосувань приваблива висока питома поверхня матеріалу нанотрубок. Нанотрубки в процесі росту утворять випадковим образом орієнтовані спіралевидні структури, що приводить до утворення значної кількості порожнин нанометрового розміру. У результаті питома поверхня матеріалу з нанотрубок досягає значення 600 $м^2$/см. Настільки висока питома поверхня матеріалу нанотрубок відкриває можливість використання такого пористого матеріалу у фільтрах і апаратах хімічної технології.

Є пропозиції по використанню матеріалу нанотрубок як електроди для високоємних електрохімічних конденсаторів великої питомої потужності. Матеріалом для електродів, наприклад, можуть бути нанотрубки довжиною 20 мкм, що входять до складу пучків діаметром 2 мкм.

Існуючі методи одержання нанотрубок - це емпіричні, часто дуже вдалі знахідки. Однак вони обмежені в можливостях одержання нанотрубок заданого діаметра й довжини. Систематичні дослідження дозволяють удосконалювати розробку механізмів формування й керованого росту нанотрубок. Рішення цієї проблеми дозволить знизити вартість 1 г нанотрубок, що становить у цей час кілька сотень доларів США.

Для практичного використання в наноелектроніці потрібно вирішити ряд проблем, пов'язаних із квантуванням електричного й магнітного поля в таких одномірних структурах, якими є нанотрубки. В одношарової

нанотрубке очікується втілення в реальність ідеї створення гетероструктур у вигляді дефекту п'ятикутник-семикутник.

6.4. Застосування вуглецевих нанотрубок

Ще один клас поверхніх вуглецевих наноструктур включає в себе вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що представляє собою протяжні об’єкти у вигляді полого циліндра, діаметром від 1 до декількох десятків нанометрів та довжиною до декількох мікрон. Такі трубки складені із одного або декількох звернутих в циліндр гексагональних графітових слоїв і закінчуються полу сферичною головкою, яка може розглядатися як половина молекули фуллерена.

Область досліджень пов’язана з синтезом вивченням та використанням ВНТ є одним із направлень нанотехнологій. Можна вказати на два основних стимулу, мотивуючих розвиток таких досліджень. З однієї сторони це фундаментальний аспект обумовлений мініатюрними розмірами та унікальними фізико-хімічними характеристиками нанотрубок. З іншої сторони дякуючи таким властивостям нанотрубки володіють значним прикладним потенціалом, що залучають до них інтерес зі сторони інженерів та дослідників, які розвивають нові технології, а також розроблюючи нові типи устаткування та матеріалів. Електонні властивості нанотрубки такі як, концентрація, рухомість носіїв, ширина забороненої зони, проходження та інші визначаються її геометрією, основними параметрами якої служить діаметр і хіральність.

Тим самим нанотрубки представляють клас мініатюрних об’єктів з варйованими електроними характеристиками. Подібні об’єкти розглядаються як можливі елементи майбутньої наноелектроніки.

Нанотрубки володіють унікальними імісійними характеристиками, що обумовлені їх високим аспектним відношенням і хорошими проводящими властивостями. Такі властивості ВНТ створюють перспективу їх ефективного використання в якості основи холодних полевих емітерів.

Висока міцність, малий діаметр та високе аспектне відношення дозволяють підвисити дозволяючи здібність до приладів по відношенню з традиційними приборами, де в якості щупа використовується кремнієвий наконечник.

Важливою особливостю нанотрубки є зв’язок між її електроними характеристиками і механічною деформацією. В результаті деформації змінюються такі важливі характеристики електроної структури ВНТ, як ширина забороненої зони, концентрація носіїв, фононий спектр, і тд. Це в свою чергу відображає на проводимість нанотрубки. Тим самим нанотрубки є ефективним перетворювачем механічного руху в електричний сигнал, що робить її унікальним елементом наноелектромеханічних систем.

В силу вказаних вище унікальних фізико-хімічних властивостей та дякуючи значному потенціалу прикладного використання вуглецеві

нанотрубки є об'єктом дослідження в багатьох лабораторіях світу. Аналізуються методи і результати вимірювання механічних характеристик індивідуальних нанотрубок, а також джгутів, ниток, та матеріалів на їх основі. Описані експерименти з приборами, дії яких основано на унікальних механічних характеристиках ВНТ. Обговорюються можливі шляхи застосування подібних приборів в технології нових матеріалів та обладнання.

Зонди на основі вуглецевих нанотрубок

Одне з перших направлень використання ВНТ засноване на їх високих механічних характеристиках, пов'язано з розробкою та створенням зондів та наконечників для атомних силових мікроскопів. Нанотрубки складають малі поперечні розміри з високим модулем пружності, що дозволяє створювати на їх основі найтонші зонди та щупи з підвищеною дозволеною здібністю для дослідження поверхнею та мікрооб'єктів. Використання таких зондів накладає значні заборони на величину горизонтального рішення, тим більше, пірамідальна форма зонду ускладнює його застосування при дослідженні вузьких та глибоких об'єктів. Застосування нанотрубки в якості наконечника АСМ в значній мірі знімає вказану заборону. Зонди на основі нанотрубок з високим аспектним відношенням мають переваги при зондуванні глибоких тріщин та структур з високою крутизною. Крім того, ВНТ володіють засобом пружності прокольного згибу при зусиллі вище критичного. Це межує величину максимального зусилля, прикладену до зразку, що попереджує виникнення руйнування в тонких органічних та біологічних об'єктах.

Вказані переваги застосування нанотрубок в якості наконечника АСМ були показані при зондуванні їх біологічних об'єктів. Багатошарові та одношарові ВНТ одержували методом дугового розряду та лазерного випарювання. При спостереженні в оптичному мікроскопі нанотрубки приєднувались за допомогою акрилового клею до перимедальним кремнієвим зондам золотим покриттям. Застосування зонтов з багатошаровими трубками дозволило покращити рішення на 10-30% та дослідити фібрили та протофібрили шириною на 3-8 нм, ніж при використанні кращих кремнієвих зондів. Це відкриває абсолютно нові можливості в розумінні структури та механізму утворення ансамблю амілоїдних фібрил. Крім того, нові зонди міцніші кремнієвих і менш чутливі до забруднення. Зонди з одношаровими ВНТ дозволяють значно поліпшити горизонтальне рішення, дослідити фібрили діаметром на 10-15 нм менші, ніж при використанні кремнієвих зондів. Покращення дозволу досягається, головним чином, за рахунок пониження ефективного радіусу зонда з нанотрубками: 9 їх у зонда з багатошаровими ВНТ в порівнянні з 13-20 нм у кремнієвого зонду. Ще більші результати одержання одношаровими нанотрубками із середнім ефективним радіусом 3 нм. Застосування одношарових ВНТ є найбільш перспективним. Подальший розвиток цього направлення дозволить одержувати зображення молекулярних біологічних структур в повітрі та в рідині.

Можливість приєднання різних функціональних груп до нанотруб дозволяє використовувати їх не тільки в якості зондів АСМ, але також для хімічного аналізу об'єктів на нанометровому рівні.

Найбільш захоплюючі результати при використанні нанотрубок в якості зондів АСМ досягнуті в випадку одношарових ВНТ. Це пов'язано з малими поперечними розмірами таких нанотрубок, а також з їх структурним удосконаленням, яке проявляється у хороших механічних характеристиках. Технічні труднощі, які стоять на шляху виготовлення наконечників на основі одношарової ВНТ, вдається подолати завдяки тому, що звичайна одношарова ВНТ утворюють джгути діаметром до 10 нм, які складають до 100 індивідуальних нанотрубок. Такі джгути не дуже тяжкі для підготовчих операцій, як індивідуальні ВНТ, а після підготовки наконечника виділення індивідуальної нанотрубки є зрівнянно легко вирішуваною технічною проблемою.

Тим самим виявилось, що поперечна дозволяючи здібність наконечника на основі одношарових ВНТ приблизно на 70% перевищує значення для кремнієвого наконечника.

Кількісні параметри, які характеризують роботу наконечника АСМ на основі ВНТ, були знайдені авторами роботи. Багатошарові ВНТ діаметром 5-20 нм(середній діаметр 10 нм) та довжиною 1-5 нкм були синтезировані стандартним електродуговим методом. Суспензія ізопропилового спирта, що складае нанотрубки, наносились на скляну підложку між двома лезами, рознесеними на відстань 0,5 мм один від одного.

Другим прикладом успішного використання АСМ с наконечником із ВНТ може служити зображення структури з характерним розміром 70 нм, одержаної за допомогою магнетронного іонного травлення. Досягнутий при цьому високий рівень рішення дозволяє знайти умови травлення, що відповідають значній ерозії поверхні.

Важливе значення в сучасній технології виготовлення мікроелектроних схем придається якості травлення поверхні фоторезиста. Вузька глибока траншея, одержана в результаті травлення, повинна мати по можливості вертикальні стінки та горизонтальне дно. Наконечник АСМ, який використовують для контролю якості такої траншеї, повинен мати високе аспектне відношення та хороші механічні характеристики. Вказаним вимогам як неможна краще відповідає наконечник із ВНТ, здібний, на відміну від традиційних кремнієвих наконечників пірамідальної форми, проникати в глибокі траншеї на обробляє мій поверхні.

Поряд з дослідженнями манометрових структур АСМ з наконечником із ВНТ може використовуватися для нанолітлографії, тобто нанесення інформації на поверхню носія з платністю, відповідаючій манометровим поперечним розмірам нанотрубки.

Інший підхід до проблеми підвищення платності запису інформації за допомогою АСМ пов'язаний з розвитком термромеханічного методу накопичення даних. У цьому випадку нагрітий наконечник мікроскопу призводить локальну дію на тонкий полімерний шар, виготовлений звичайно

з поліметилметакрилату. Швидке охолодження наконечника призводить до фіксації заглиблення на поверхні слою, який складає одиницю інформації. Зчитування інформації проводиться шляхом сканування наконечника, з'єднаний з консоллю, по поверхні шару, на основі реєстрації відхилень консолі у місцях поглиблення. Параметри такої системи в значній мірі знаходяться ступінь остроти наконечника. Традиційно використовують для цієї цілі кремнієві наконечники. Але недоліком таких наконечників є те, що вони швидко зношуються, призводячи до розширенню діаметра поглиблення, що знижує платність запису інформації. Альтернативний підхід до даної проблеми пов'язаний з використанням в якості наконечника нанотрубки. Перевагами таких наконечників є висока міцність ВНТ, а також те, що знос не супроводжується виходом наконечника зі строю, а призводить лише до скороченню його довжини.

Основними труднощами, що попереджує широкому розповсюдженню вимірювальних та технічних пристроїв, що складають зонди та щупи на основі ВНТ, пов'язана з тим, що стандартні методи виготовлення наконечників потребує філіграних зусиль та великих затрат часу, пов'язаних з необхідністю відбора ВНТ необхідних розмірів. Ці труднощі впливають на якість наконечників та знижують перспективи розвитку даного напрямку.

Одна з переваг використання ВНТ в якості наконечників АСМ та зондуючи щупів пов'язане з високим адгезионими властивостями нанотрубок, в силу яких досягається досить сильньа адгезія наконечника до метеріалу консолі.

Наноелектро-механічні системи

Можливість розвитку електроніки на основі елементної бази манометрового масштабу залежить в першу чергу від того, наскільки швидко вдається створити прилади манометрових розмірів, що перетворюватимуть електричний сигнал в механічний рух і навпаки. Подібні пристрої, отримали назву наноелектромеханічні системи (НЕМС), викликають значний інтерес дослідників і розробку в області нанотехнології. Вуглецеві нанотрубки, що складають манометричні розміри з високою хімічною стабільністю і хорошими механічними та електричними характеристиками, являються ідеальним елементом для створення НЕМС. При цьому в основі дії таких систем може бути покладено як залежність електроних приладів ВНТ від механічної взаємодії, так і структурні особливості багатошарових ВНТ, згідно яких взаємодія між сусідніми шаруми нанотрубки значно менше, ніж взаємодія атомів вуглеця, що належить одному слою.

Найпростішою наноелектромеханічною системою, що містить ВНТ, є генератор механічного коливання, дія якого заснована на можливості оберненого прокольного переміщення чи одношарових ВНТ, що входять до складу джгута, один відносно одного, чи окремих слоїв багатошарового ВНТ.

Динамічна поведінка слоїв багатошарового ВНТ, що рухаються один відносно іншого під дією ван-дер-ваальсівських сил, досліджено методами класичної механіки.

Практична реалізація концепції осцилятора включає у себе металічні електроди, запилені на оксидний шар. В середину однієї з електродів вводиться джгут, що містить деяку кількість одношарових ВНТ. При цьому зовнішні нанотрубки, що відносяться до джгутів, міцно зв'язані з металом, в той час як одна чи декілька внутрішніх нанотрубок є рухомими та здатними видвигатися з джгутів під дією напруги, прикладеної до електрода. Прикладена напруга до електрода викликає рух однієї чи декількох внутрішніх ВНТ, що належать джгуту. При відключенні прикладеної напруги ці нанотрубки під дією ван-дер-ваальсових сил при тяжіння, що діють зі сторони закріплених трубок, повертаються назад і у випадку використання перемінної напруги можуть осциляціювати.

Властивість багатошарової нанотрубки, згідно якої окремі її слої мають можливість виконувати як прокольні, так і обертові рухи одне відносно іншого, лежить в основі такого важливішого елементу НЕМС, як нанопідшипник.

Згідно концепції нанопідшипника, внутрішні слої багатошарової ВНТ закріплюються нерухомо, в той час як до зовнішнього слою кріпляться пластинка, що грає роль ротора. Обертання цієї пластинки відносно осі нанотрубки здійснюється в результаті прикладання зовнішнього електричного поля. Тим самим дана конструкція представляє собою моторчик, обертання якого забезпечує поворотом зовнішніх слоїв багатошарової ВНТ відносно закріплених внутрішніх слоїв.

Основна перешкода, що стоїть на шляху створення подібних приладів, пов'язана з необхідністю модифікації нанотрубки при створенні підшипника та вузла віссі, на якому обертається роторна пластинка. Обертання ротора під дією електричного поля можливе тільки у випадку нанотрубок відносно малого діаметру. У випадку більш товстого ВНТ величина напруги електричного поля, необхідна для повороту нанотрубки, перевищує критичне пробійне значення. Для забезпечення вільного обертання ротора без його проскальзування поперек осі ВНТ використовують часткове іонне травлення зовнішніх слоїв нанотрубки. Процедура травлення проводилась над нанотрубками з закріпленою роторною пластинкою на протязі 40 хвилин в плазмі розряду в кисні. Багато зразків в результаті травлення сталі проявлять оберт пластини при накладанні досить малої напруги. Але в результаті іонного травлення багато нанотрубок стануть критими, проявлять тенденцію до порушення після декількох обертів. Звідси робиться висновок про необхідність більш ретельного підходу до вибору режимів травлення.

Альтернативний спосіб селективного видалення зовнішніх слоїв нанотрубки, що використовує в якості ротора, складає випаровування в результаті проходження електричного струму. Це явлення складається в одночасному випаровуванні декількох стінок багатошарового ВНТ при

пропусканні електричного струму, що супроводжується скачко подібним збільшенням опору.

Проте в рамках описаної конфігурації в низькочастотному режимі недосяжні значні кути закручення, що пов'язано з високим значенням силової постійної, що відповідає за крутіння. Для виконання закручення на великі кути конструкція осі була модифікована таким чином, щоб видалити один чи декілька слоїв нанотрубок в області між роторною пластинкою і якорями. В результаті та частина цих слоїв що залишилася все ж прикріплена до роторної пластинки, слугує одним з елементом підшипника, другим елементом якого слугують внутрішні, не видаленні шари ВНТ. З ціллю видалення зовнішніх слоїв використовувались наступні підходи:

- іонне травлення;
- пропускання досить високого електричного струму через нанотрубки;
- опромінення електронним пучком, джерелом якого слугує скануючий електроний мікроскоп.

Найбільш ефективним виявилось прикладання до затворного електроду достатньо великого постійного напруження, в результаті чого утворюються значний обертовий момент, який виводить зовнішні шари нанотрубки за межі пружності та викликає їх часткове чи повне руйнування.

В результаті цього роторна пластинка отримує практично повну свободу обертання та при виборі відповідної комбінації сигналів, що подаються на статорні електроди, може бути повернута в будь-яке азимутальне положення. При виконанні відповідних фазових відношень між сигналами постійного ті перемінного напруження, що подаються на різні електроди, вдається виконати роботу приладу в частотному режимі. При цьому добилися обертання та кочення пластини з частотою в декілька герц. Виміри показують, що поворот роторної пластинки на кут від 90º до 270º виконується за час, менший 33 мс.

Дія іншого типу НЕМС засноване на залежності електроних характеристик ВНТ від прикладеного навантаження, що викликає деформацію. Подібна система може діяти і зворотнім чином, виконуючя потрібні рухи у відповідь на електричний сигнал. Практична важливість таких систем дуже велика, оскільки вони діють подібно звичайному м'язу та можуть використовуватися, в якості протезу, що замінює уражений орган. Згідно концепції виконавчого приладу на основі ВНТ, його основу складає ткане подібний шар ВНТ, що погружено в електроліт. В результаті дії прикладеної напруження в електроліт, роль якого грає шар ВНТ, вприскуються електрони, що викликають поляризацію розчину електроліту та приводить до одержання подвійного шару на межі нанотрубки-електроліт. Це, в свою чергу, викликає механічні напруження в ВНТ внаслідок зміни їх електронної структури під впливом електричного поля, причому знак напруги залежить від того, інженеруються чи електрони, що призводять до зжимання ВНТ, чи дірки, що викликають їх роз тяжіння.

Труднощі, що стоять на шляху широкого розповсюдження НЕМС на основі нанотрубок, мають головним чином технологічний характер та

пов’язан з необхідністю забезпечення високої відновлюваності параметрів приладу нанометрових розмірів при масовому виробництві. У зв’язку з цим технологія виробництва НЕМС на основі ВНТ є ключовим питанням, рішення якого прогнозує можливість рішення проблеми в цілому.

Нанотрубки як транспортна система

Можливість заповнення ВНТ газоподібними та рідкими сполуками залишається однією з найбільш цікавих особливостей цього нового класу об’єктів, що цікавить дослідників та спеціалістів в прикладних напрямках. Поряд з цим значний інтерес представляє знайдена нещодавно можливість використання ВНТ в якості каналів в приладах для селективної транспортуванні, розподілу та очищення газів.

ВНТ мають унікальні транспортні характеристики та можуть пропускати газові потоки, на порядки перевищуючі відповідні значення для традиційного використання в цій якості мембран на основі цеолітів.

Згідно спостережень, виконаним за допомогою електроного мікроскопа, середнє значення внутрішнього діаметра ВНТ складає 1,6 нм. Середнє значення зовнішнього діаметра нанотрубок 2,3 нм. Пропускна здатність отриманих мембран знаходиться в відповідності води, а також газів. Заміри проводились в кнудсеновському режимі, коли відношення характерної довжини пробігу газових частин до діаметра нанотрубки більше за одиницю і знаходиться в діапазоні від 10 до 70 нм.

Різна швидкість проходження газів різної маси через мембрану із ВНТ вказує на селективність процесу переносу, яка може бути використана для рішення задач розподілу газів різного сорту чи ізотопної модифікації. Багатократне перевищення пропускної здатності мембран на основі ВНТ над значеням, характерним для кнудсеновського режиму, обумовлено різницею в характері взаємодії молекул газу з внутрішніми стінками нанотрубки по відношенню до макроскопічної поверхні. Внутрішня поверхня ВНТ є гладкою на масштабах довжини до атомного, а в той час як макроскопічні поверхні пористих матеріалів мають шероховатості на значно більших масштабах.

По цій причині ВНТ в більшій мірі відповідає дзеркальному, а не дифузійному відображенню, як це має місце у випадку макроскопічних поверхонь. Крім цього, енергія сорбції газових молекул внутрішньої поверхні нанотрубки не перевищує декількох градусів Кельвіна, що виключає сорбцію таких молекул всередині нанотрубки та полегшує їх вільне проходження по каналу. Тим самим газ, що поширюється по внутрішнім полостям ВНТ, має менший опір з боку поверхні, ніж це передбачається класичним значенням для кнудсеновського методу.

Мембрана на основі ВНТ може пропускати не тільки газоподібні, але і рідкі речовини. При цьому експерименти показали, що пропускна здатність мембран у відношенні води більш ніж на три порядку величини перевищує

відповідні значення, вирахувані на основі класичної формули Хагена-Пуазейля.

Цей ефект також пов'язан з відмінністю характера взаємодії рідини з внутрішніми стінками ВНТ по відношенню з макроскопічною поверхнею. Рідина викликає ковзання по поверхні ВНТ, так що в цьому випадку вже не виконуються традиційно використовувані граничні умови, згідно яких швидкість потоку у поверхні трубки дорівнює нулю.

Інші механічні застосування вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві механічні характеристики ВНТ відкривають можливість використання цих структур в багатьох різних додатках. Роль кожного з таких додатків у науково-технічному прогресі доволі значна, але постійне збільшення числа подібних прикладів показує на те, що нанотрубки становляться невід'ємним атрибутом сучасних технологій.

В якості прикладу – роботу при підвищенні добротності кварцевих резонаторів при нанесенні на їх поверхню тонкого шару ВНТ . Проблема підвищення добротності кварцевих резонаторів виникає на шляху створення надчуйних ваг для знаходження маси мікроб'єктів. Чуйність такого устаткування, дія якого заснована на зміні частоти коливань кварцового резонатора зворотньо-прапорційно його добротності. Але умови підвищення добротності протидії вимогам мініатюризації приладу, тому виникає технічно-складна проблема отримання кварцевих кристалів малої товщини, які характеризуються високим рівнем добротності резонатора. Прикладом ефективного використання ВНТ може служити робота присвячена створенню наноманіпулятора на основі ВНТ. Цей прилад, що нагадує конвеєр, розташовується в середині просвічуючого електроного мікроскопа. Прилад, що оснащений п'єзоелектричним позиціонером, проводить транспортировку найменших металічних частинок.

Другий інший тип оснащення на основі ВНТ, призначений для маніпуляції з об'єктами нанометрових розмірів, отримав назву «нанопінцета». Для вивчення електромеханічних характеристик отриманого приладу на електроди, які подають напругу від 0 до 8,3 В , що приводило до відповідних зворотніх зміщень нанотрубок, що реєструвалися за допомогою оптичного мікроскопу. В результаті цього зміщення мінялась відстань між нанотрубками, яке при напрузі 8,3 В зменшувалось на 50%. Описаний нанопінцет здібний захвачувати та підіймати об'єкти нанометрового розміру.

Забарвлення дозволяє спостерігати за переміщенням кульок за допомогою оптичного мікроскопу. Поряд з цим нанопінцет, ніжки якого володіють електричною проводимістю, дозволив виміряти електричні характеристики нанокластерів. Результати вимірювань відповідають цим даним, одержаними іншими способами.

Прикладом ефективного використання ВНТ є створення наноманіпулятора на основі ВНТ. Цей прилад, що нагадує конвеєр, розташовується в середині прозорого електроного мікроскопа. Прилад, має

п’єзоелектричний позиціонер і виконує транспортировку дрібних металічних частин. Також цей прилад може використовуватися при доставці дозованих кількостей металу в потрібну точку простору. Зокрема така система може розглядатися як «нанопаяльник», що виконує операції з частинами металу масою на рівні фемтограм.

Вуглецеві нанонтрубки (ВНТ) і кераміка

Створення кераміки, що мала би високу міцність з доброю стабільністю при високих температурах та малою щільністю, величезне наукове й технологічне завдання, вирішення якого відкриває нові обрії для застосування кераміки як конструкційного матеріалу. Вуглецеві нанотрубки мають воістину унікальні механічні й електричні властивості, що робить можливим поліпшення властивостей кераміки за рахунок створення нанокомпозитів ВНТ і кераміка. Однак існує цілий ряд проблем: складність розчинення ВНТ у різних полярних розчинниках, що приведе до злипання й неоднорідності розподілу нанотрубок в обсязі зразка; погане зчеплення між частками керамічної фази й нанотрубками, що у свою чергу, не поліпшує механічні властивості, а навпаки, погіршує їх. Подолання подібного роду проблем відкриє нові обрії для застосування композитів ВНТ та кераміка як конструкційні матеріали. Автори роботи, опублікованої недавно в журналі Nanotechnology, розробили новий метод синтезу нанокомпозита ВНТтакераміки. Вони використовували багатостіні вуглецеві нанотрубки, попередньо оброблені в суміші сірчаної та азотної кислот. При цьому трохи змінювалася морфологія самих вуглецевих нанотрубок (рис. 6.20).

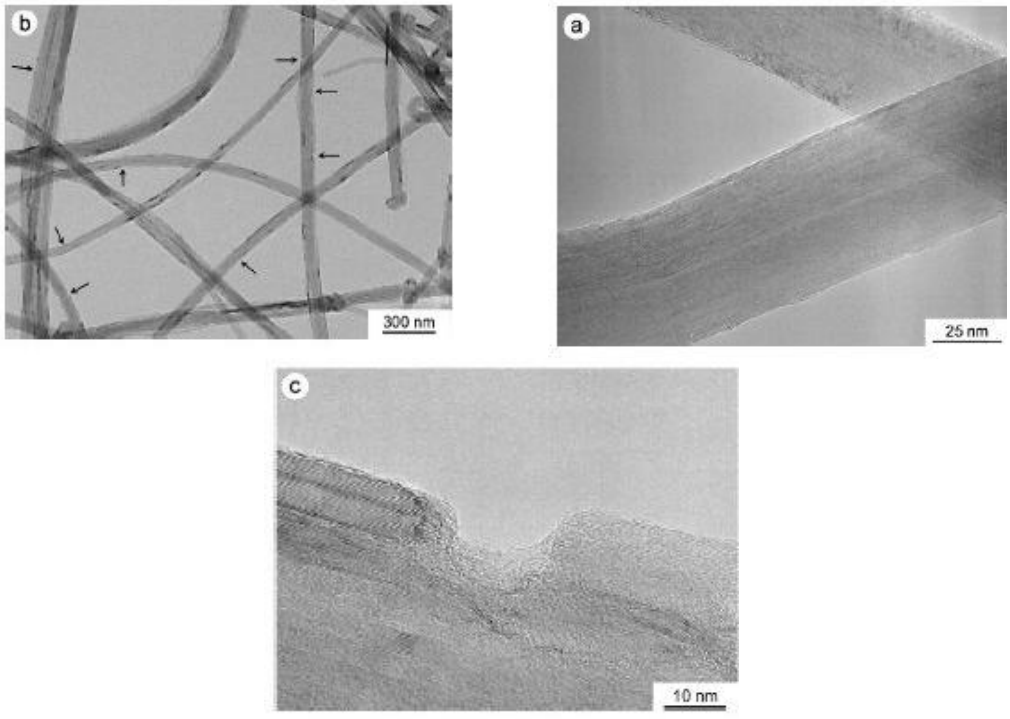


Рис. 6.20. ТЕМ-зображення ВНТ до (a) і після (b) обробки в суміші кислот. Стрілками показані місця нанодефектов. c - HRTEM-зображення поверхні ВНТ після обробки в суміші кислот

Виміри свідчать про те, що на поверхні оброблених ВНТ присутні негативно заряджені групи отже, у полярному розчиннику (наприклад, в етанолі та воді) нанотрубки не повинні утворювати агломератів і будуть більш рівномірно розподілятися в обсязі кінцевого матеріалу. До того ж як показали подальші дослідження (рис. 6.21), збільшується й міцність зчеплення між обробленими ВНТ і частками кераміки.

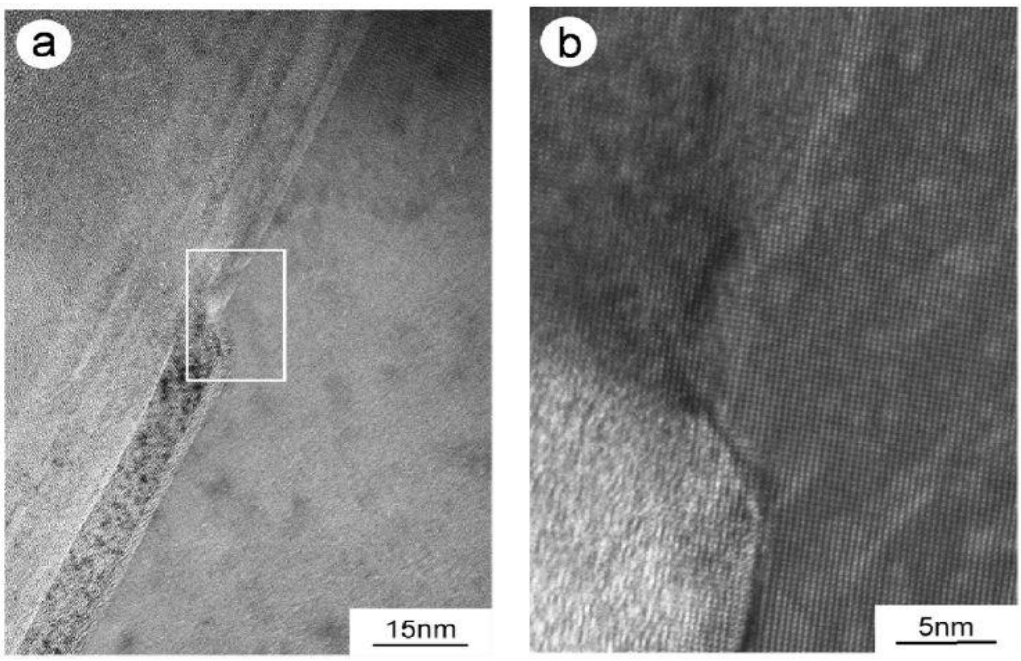


Рис. 6.21. Морфологія ВНТ у нанокомпозиті. a - заповнення нанодефекту в ВНТ після обробки в суміші кислот кристаллитами керамічної фази; b - збільшене зображення виділеної області

На рисунках 6.22 і 6.23 представлене порівняння різних (міцностних і механічних) характеристик для нанокомпозитів на основі ВНТ та кераміка з обробленими й не обробленими кислотою нанотрубками. Варто відзначити, що введення всього лише 0,9 об'ємних відсотка вуглецевих нанотрубок поліпшує механічні властивості композита в середньому на 25% (міцність на вигин - до 689 МПа, границя текучості - до 5,9 МПа*м$^{1/2}$), а електричні властивості - на кілька порядків.

Material	Relative density (%)	Grain size (μm)	Hardness (GPa)	Electrical conductivity (S m^{-1})
Al_2O_3	98.6	1.69	17.3	10^{-10}–10^{-12}
0.9 vol% acid-treated MWCNT/Al_2O_3	99.2	1.65	16.8	1.3×10^{-3}
1.9 vol% acid-treated MWCNT/Al_2O_3	98.9	1.51	15.9	1.3
3.7 vol% acid-treated MWCNT/Al_2O_3	97.7	1.36	13.1	65.3
0.9 vol% pristine MWCNT/Al_2O_3	98.9	1.43	17.0	1.4
1.9 vol% pristine MWCNT/Al_2O_3	98.2	1.57	14.4	15.1
3.7 vol% pristine MWCNT/Al_2O_3	94.1	1.54	11.0	63.4

Рис. 6.22. Таблиця, що демонструє порівняння властивостей нанокомпозитів ВНТ після обробки в суміші кислот

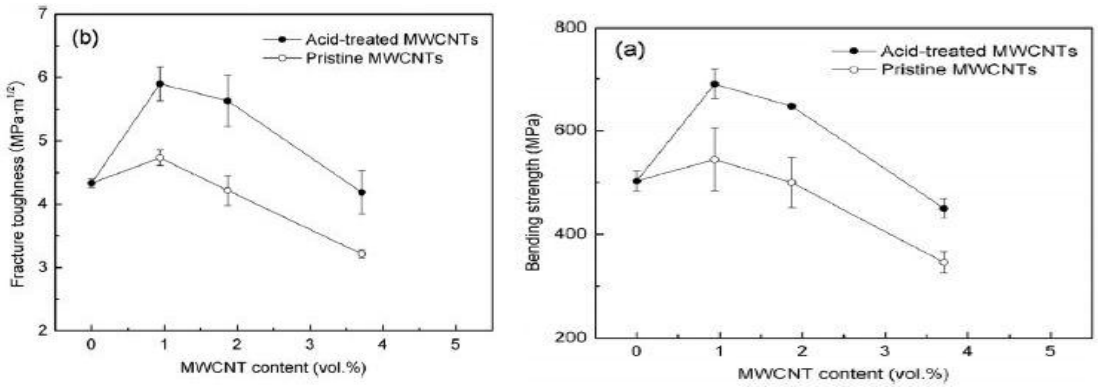


Рис. 6.23. (a) Межа міцності при вигині й (b) границя текучості залежно від кількості МВНТ у нанокомпозиті

На рисунку 6.24 представлені мікрофотографії поверхні розламу нанокомпозита. Вчені сподіваються, що дана технологія дозволить поліпшувати властивості різного роду нанокомпозитів на основі ВНТ та кераміки для застосування цих матеріалів, наприклад, у механічних системах, як суглобні протези .

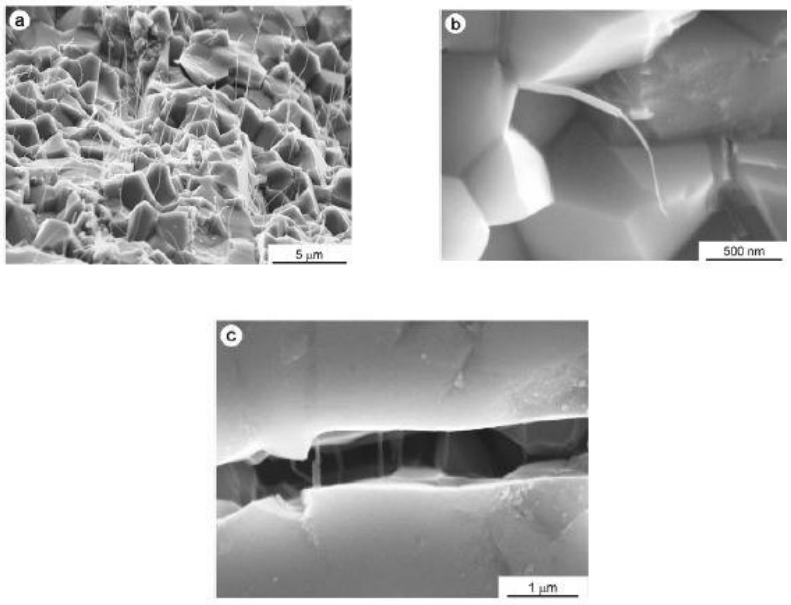


Рис. 6.24. Поверхня розриву нанокомпозита ВНТ та кераміка. a - численні МВНТ, що стирчать з поверхні розриву нанокомпозита; b - руйнування деяких МВНТ при дії навантажень, c - МВНТ, що втримують матеріал від руйнування

РОЗДІЛ 7. НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ(СВС)

7.1. Властивості СВС-матеріалів

Комплекс СВС-технологій – більше 30 різновидів, об'єднаних в 6 технологічних типів (від ТТ-1 до ТТ-6) - дозволив до теперішнього часу синтезувати понад 1000 різних неорганічних з'єднань, матеріалів і виробів.

Спочатку СВС розглядався як новий метод одержання тугоплавких з'єднань, характерною рисою якого є використання тепловиділення швидкої екзотермічної реакції замість довготривалого й складного нагрівання реагентів у високотемпературних печах. Однак у процесі досліджень стало зрозуміло, що синтез хімічних сполук є найпростішим із завдань, розв'язуваних методом СВС, і виявилося, що метод дозволяє вирішувати і більш складні завдання по одержанню продуктів горіння у вигляді кінцевих матеріалів з певною структурою й навіть кінцевими виробами із заданою формою й розмірами. Дуже важливо, що структурні характеристики продуктів горіння (фазовий склад, розмір кристалічних зерен, розподіл домішок, пористість і т.п.) можуть змінюватися в широких межах залежно від умов СВС-процесу й, отже, піддаються керуванню. Види матеріалів, що утворяться в ході СВС, досить різноманітні. Це порошки (сукупність часток однакових або різних розмірів), спечені матеріали (пористі або суцільні), полікристалічні литі матеріали, плівки, волокна, композити та ін. Так, наприклад, проводячи процес при температурі горіння, рівній або небагато меншій температури плавлення продукту, одержують міцний спечений (часто пористий) продукт. Якщо температура горіння в тій же системі вища температури плавлення продукту, утвориться високотемпературний розплав, що при охолодженні й кристалізації утворить плавлений полікристалічний безпористий виріб. Якщо ж потрібно одержати матеріал у вигляді порошків, то СВС намагаються проводити при температурах, помітно менших температури плавлення продукту. У цьому випадку продукт горіння являє собою слабко спечений спік, що легко розсипається на частки. Важливо, що все це можна одержувати в одній системі, регулюючи температуру горіння або розведенням вихідної шихти кінцевим продуктом, або попереднім нагріванням шихти до потрібної температури. Зв'язок стану продуктів горіння з умовами проведення процесу проілюстрований на рисунку 7.1.

У цей час у лабораторних і виробничих умовах методом СВС одержують багато класів передових матеріалів - абразиви й тверді сплави, технічну кераміку, азотовані феросплави й лігатури, матеріали з пам'яттю форми, вогнетриви, каталізатори, високотемпературні нагрівачі, тверді змазки й багато чого іншого. Було б невірно думати, що СВС являє собою лише новий метод одержання відомих матеріалів. Завдяки

екстремальним

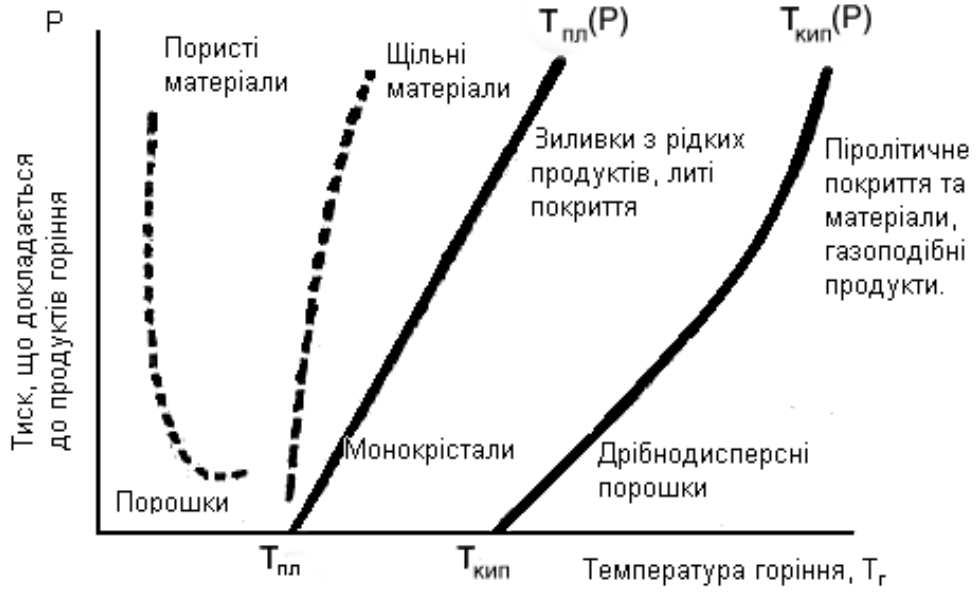


Рис. 7.1. Діаграма фізичного стану продуктів горіння

умовам протікання процесу СВС - високим температурам і швидкостям синтезу, ефектам самоочищення від домішок і явищам автовідпалу (повільне охолодження продуктів горіння) і автозагартування (швидке охолодження) - СВС сильно відрізняється від інших методів синтезу й дозволяє реалізувати принципово нові можливості. СВС-матеріали, що навіть мають однаковий хімічний склад з відомими, можуть відрізнятися від останніх за структурою й властивостями, і до них варто ставитися як до нових матеріалів.

Це підтверджують багато конкретних прикладів СВС-матеріалів, представлених нижче.

7.2. Макрооднорідні матеріали

СВС-продукти часто мають високу пористість, внаслідок чого саме одержання пористих матеріалів представляється тією областю, де технологія СВС може бути широко застосована.

Пориста структура СВС-продуктів залежить від цілого ряду факторів, серед яких основне значення мають склад і структура шихти, об'ємна швидкість виділення домішкових газів і наявність рідкої фази у хвилі горіння. Варіюючи ці параметри, можна регулювати пористість СВС-продуктів, що утворяться у дуже широких межах: від практично нульової пористості до дуже великої (96%). Звичайно пористість СВС-матеріалів перебуває в межах від 40 до 70% об'ємних. Типовим прикладом такої пористої структури може служити карбід титана, отриманий методом СВС (рис. 7.2).

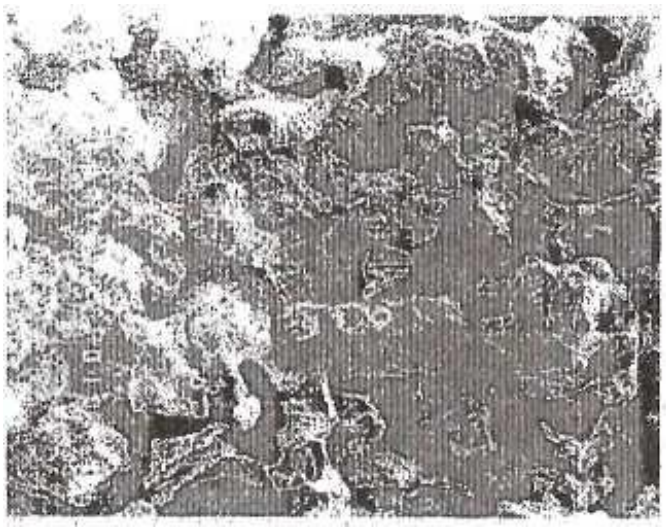


Рис. 7.2. Пориста структура карбіду титана, отриманого методом СВС (×50)

Цей матеріал утворюється із щільно впакованих округлених зерен (кристалітів) карбіду титана з розмірами 1,0-20 мкм. Зерна формують полікристалічні утворення розміром 20-150 мкм (агломераційні частки). Матеріал має пори (круглі або витягнуті в перетині) з розмірами від 5 до 250 мкм, причому ці пори в основному є відкритими (частка закритих пор не перевищує 1% від загального обсягу).

Пористі СВС-матеріали володіють рядом переваг у порівнянні з такими ж матеріалами, синтезованими звичайними методами порошкової металургії. Насамперед, слід зазначити їх дуже високу кінцеву пористість, що у СВС-матеріалах може бути вище на 15-20% об. Це пояснюється багатьма факторами. По-перше, негативним об'ємним ефектом реакцій СВС, пов'язаним з тим, що молярний обсяг продуктів СВС звичайно менше молярного обсягу реагентів. По-друге, виділенням домішкових газів при перетворенні шихти в кінцевий продукт. При звичайному спіканні керамічних матеріалів таких ефектів не спостерігається.

Іншою, ще більш важливою перевагою СВС-матеріалів є те, що їхня міцність в 1,5 - 3,0 рази вища, ніж у спечених матеріалів при тій же пористості. Високі температури СВС-процесу й низький зміст домішок на границях зерен (через самоочищення) приводять до утворення сильних зв'язків між зернами в полікристалі. Це схоже на "зварювання" зерен з утворенням каркаса, що також є причиною високої міцності й агломераційних порошків. На рисунку 7.3 показані залежності міцності карбіду титана від пористості для матеріалів, одержуваних СВС і традиційним спіканням відповідно.

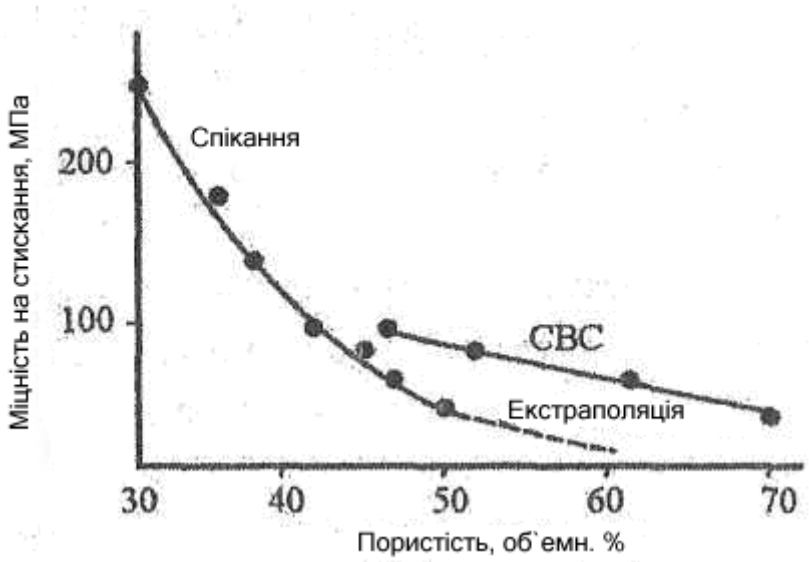


Рис. 7.3. Міцність пористого карбіду титана

Висока міцність пористого каркаса TiC дозволила одержати при просоченні його жароміцним нікелевим сплавом ЖС6У композиційний матеріал з характеристиками жароміцності, значно переважаючими характеристики сплаву ЖС6У. Основні вимоги до пористих інфільтруючих виробів такі: вироби повинні мати достатню міцність; не руйнуватися при просоченні; мати відкриту пористість; добре змочуватися матеріалом, що просочує. Пористі зразки (h = 25мм, $Ø$ = 8 мм, $П$ = 50%) з TiC, леговані добавками Ni, Co, Fe, просочувалися у вакуумі $P = 10 \cdot 3$ Па при температурі 1450°С у плин 20-25 хв. Основні характеристики отриманого матеріалу наведені в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1. Властивості пористих карбідних зразків, просочених сплавом ЖС6В

Номер зразка	Склад карбідного інфільтруючого зразка до просочення, %						Властивості після просочення сплавом ЖС6У	
	Ti	Cr_3C_2	Ti	Ni	Co	Fe	Твердість при 20°С (HRA)	Границя текучості при 1100°С, МПа
1	100	0	0	0	0	0	74	220
2	95	0	0	5	0	0	70	418
3	95	0	0	0	5	0	69	434
4	95	0	0	0	0	5	73	414
5	90	0	10	0	0	0	75	328
6	45	45	10	0	0	0	80	172
7	45	40	10	5	0	0	76	188
8	Сплав ЖС6В – 100%						67	160

З таблиці видно, що максимальне значення границі текучості при 1100°С отримано для каркаса Ті з добавкою 5% кобальту. Ця границя текучості більш ніж в 2,5 рази перевищує аналогічний показник для сплаву ЖС6У. Добавки нікелю й кобальту вводилися в шихту Ті+С у кількості 5-15%. Ці добавки не утворюють карбідів, але, виходячи на поверхню пор, збільшують змочуваність пористого каркаса, глибину й швидкість просочення. Каркаси, виготовлені спіканням порошку ТіС в печі, руйнувалися при просоченні сплавом ЖС6У.

До достоїнств вакуумної технології СВС-спікання ставиться також можливість одержання пористих виробів з малим вмістом домішкових газів через інтенсивно протікаючі в ході горіння явища самоочищення. Малий вміст домішкових газів — основна вимога при виробництві високотемпературних фільтрів і носіїв каталізаторів. Зокрема, чим менше залишається домішкових газів після синтезу, тим більшою є міцність синтезованого пористого каркаса. Найбільш важко видаляється кисень.

Найбільш ефективно самоочищення від кисню протікає при синтезі з елементів наступних тугоплавких з'єднань: $MoSi_2$, MoB, TaC. Для цих з'єднань домішковий кисень видаляється шляхом випару оксидних плівок у хвилі горіння; глибина самоочищення визначається співвідношенням характерних часів випару окисної плівки й перебування в зоні прогріву. У лабораторних умовах отримані циліндричні зразки $MoSi_2$ (h = 20-30 мм, Ø = 8-10 мм) із вмістом домішкового кисню <0,01% мас. у продукті. Інакше кажучи, для систем Mo+2Si, Mo+У можливе зниження концентрації домішкового кисню становить 1-2 порядки. Очікується, що для системи Ta+C результати будуть аналогічними.

Розглянуті системи належать до класу СВС-систем з малою розчинністю кисню в компонентах вихідної шихти - домішковий кисень в основному утримується у вигляді оксидних плівок. Для СВС-систем з великою розчинністю кисню у вихідній шихті (системи Ті+С, Ті+2У), самоочищення від домішкового кисню здійснюються по дифузійному механізму. Внаслідок цього для досягнення більших глибин самоочищення необхідно різко збільшувати температуру горіння. Наприклад, для системи Ті+С температура горіння >3200°С. Реалізувати настільки високу температуру горіння у звичайних умовах не вдається. Тому зниження концентрації домішкового кисню в Ті незначне (від 2 до 5 разів). На порядок і вище знизити концентрацію домішкового кисню можна лише в режимі хвиль горіння, що зіштовхуються.

Необхідно підкреслити, що домішкове газовиділення в ході горіння важливе не тільки для самоочищення продуктів синтезу, але, у першу чергу, для можливості одержання самих пористих матеріалів на основі тугоплавких з'єднань. Наприклад, пориста структура в системах Ті-С, Ті-2В утвориться у хвилі горіння шляхом вспінювання рідкого компонента (металу Ті) домішковим газовиділенням. Домішкові гази,що виділяються, фільтруються через реагуючу рідинну масу, розсовуючи її й утворюючи пори. Гази рухаються по шляху найменшого опору, утворюючи пори, які вибудовуються

в ланцюжки, тим самим зменшуючи звивистість пористої структури. У результаті пористі СВС-матеріали одержують особливості, які відіграють важливу роль при використанні їх як фільтри. До таких особливостей ставиться зменшення частки закритих пор в 2-5 разів і зменшення опору руху газу або рідини до 2-х раз при однаковій пористості й величині пор з фільтрами, одержуваним за технологією традиційного спікання.

На основі викладених результатів розроблена принципово нова вакуумна СВС-технологія виробництва перспективних пористих матеріалів для фільтруючих елементів з тугоплавких неорганічних з'єднань (карбідів, нітридів, оксидів). Особливості СВС-методу дозволяють широко варіювати склад і структуру фільтрів. Фільтри можуть мати як однорідну, так і градієнтну структуру. Такі фільтри з анізотропною структурою (градієнтною пористістю) особливо ефективні й економічні, тому що завдяки високій продуктивності й тонким очищенням рідини або газу дозволяють здійснювати багаторазову регенерацію зворотним потоком уже очищеної рідини або газу, або високотемпературним відпалом. Крім того, СВС-фільтри на основі карбіду титана мають гарні бактерицидні властивості, високу корозійну й термічну стійкість.

Відпрацьована технологія одержання пористих проникних пластин при сполученні СВС із вакуумною прокаткою. Пластини мають розміри від 2 до 10 мм товщиною, 50-80 мм шириною й до 200 мм довжиною. Пористість пластин становить від 50 до 70%, причому відкрита пористість - до 95%. Розмір пор може бути від 5 до 900 мкм. Пластини виготовляються з пористих матеріалів на основі алюмінідів титана й нікелю, карбідів титана й хрому, борида титана. Вони можуть використовуватися для високоякісного очищення питної води.

Більш простими є невакуумні технології СВС-пористих матеріалів. Розроблена технологія виробництва методом СВС-спікання керамічних пористих плит складу TiB_2-$A1_2O_3$ і VB_2-$A1_2O_3$, призначених для фільтрації газів, у тому числі агресивних, у різних технологічних процесах. Пористість плит становить не менш 58%, розмір пор - не більше 0,8 мм.

При відпрацьовуванні технології одержання пористих плит з метою досягнення більших значень пористості крім застосовуваних у більших кількостях рідких зв'язуючих були використані також спеціальні добавки (нітрати, карбонати, хлориди), які при сушінні або горінні розкладалися з виділенням великої кількості газоподібних продуктів. Таким шляхом вдалося одержати вироби пористістю до 85% зі значною механічною міцністю (табл. 7.2).

Відсутність операції пресування шихтових заготівель і можливість спалювання їх на відкритому повітрі знімають обмеження на габарити виробів і дозволяють одержувати пористі вироби практично будь-яких форм і розмірів. Ці фільтри відрізняються високою газорідинною проникністю, можливістю 100%-ної регенерації, підвищеною хімічною й температурною стійкістю, механічною міцністю. У той же час через простоту технології виготовлення, низьких витрат електроенергії й можливості використання

відходів виробництва вони мають багаторазово меншу вартість у порівнянні із традиційними керамічними фільтрами.

Таблиця 7.2 Шихти й продукти СВС при одержанні пористих плит

Шихта	Зв'язуючі	Температура горіння, °С	Швидкість горіння див/з	Характеристики продукту		
				Щільність, кг/м^3	Загальна пористість, %	Міцність на стиск, МПа
$Ti_2+B_2HPO_3+Al$*	-	1880	3,3	-	50	90,0
$Ti_2+B_2HPO_3+Al$	Спирт**	1860	1,8	-	82	6,7
$Ti_2+B_2O_3+Zr_2+Al$*	-	1960	6,8	-	45	68,2
$Ti_2+B_2O_3+Zr_2+Al$	Спирт	1920	2,0	-	65	38,0
$V_2ПРО_5+B_2HPO_3+A1_2HPO_3+A1$	$Na_2P_6HPO_{18}$	1650	0,12	1150	70	10,0
$V_2O_5+B_2O_3+Zr_2+Al$	Na_2HPO_4	1880	0,18	1100	75	11,0
$V_2O_5+B_2O_3+Zr_2+Al$	$Na_2P_6HPO_{18}$	1800	0,18	1600	60	15,0
$Cr_2O_3+B_2O_3+Zr_2+Al$	Спирт	1850	0,17	1100	5	24,0

* Зразки попередньо пресувалися

** З добавками, що газифікуються

Перераховані вище пористі СВС-матеріали мають пористість 40-70% і виходять при збереженні первісного обсягу зразка.

Безсумнівний інтерес представляють і СВС-матеріали з дуже високою пористістю (більше 90%). Такі матеріали отримані при введенні в шихту деяких газифікованих СВС-добавок ($Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$,TiH_2, C_2F_4,NH_4C1), а також при проведенні процесу СВС в умовах мікрогравітації (невагомості). І в тому, і в іншому випадку значне збільшення пористості СВС-матеріалу пов'язане зі збільшенням первісного обсягу синтезованого зразка. При цьому можуть утворюватися високопористі матеріали як переважно з відкритою, так і переважно із закритою пористістю (піноматеріали).

Спечені керамічні матеріали і вироби

При СВС-спіканні (технологічний тип ТТ-2) вихідна суміш порошків формується у вигляді виробу заданої форми й горіння організується так, щоб форма й розміри заготівлі не спотворювалися. Продукт горіння являє собою готовий виріб: пористий, вогнетривкий або високощільний керамічний. Розглянемо спечені вогнетривкі й високощільні керамічні, а також алмазомісткі СВС-матеріали, пористість яких звичайно не перевищує 40%, але може бути й більше.

Оксидні вогнетриви

Перші оксидні СВС-вогнетриви були створені на основі використання чистих реактивів: хроматів лужноземельних металів ($MgCr_4$, $CaCrO_4$, $BaCrO_4$), металів-відновників (Al, Mg) і вогнетривких оксидів (Mg, $A1_2O_3$, Ca, Zr_2, Cr_2O_3 і т.п.).

Таблиця 7.3 Вогнетривкі СВС-матеріали

Система	Загальна пористість, %	Міцність на стиск, Мпа	Міцність зчеплення покриття, МПа	Вогнетривкість, °С
$MgCr_4+Al+Al_2O_3$	14	28,5	3,5	1900
$MgCr_4+Mg+Mg$	16	31,5	3,5	2000
$CaCrO_4+Al+A1_2ПРО_3$	18	31,0	3,3	1900
$CaCrO_4+Al+CaO$	15	30,5	3,5	1900
$CaCr_4+Mg+Mg$	20	30,0	3,2	1950
$Bacr_4+Al+A1_2ПРО_3$	20	18,5	2,8	1800

Горіння на повітрі відформованих сумішей у піщаних або графітових формах дозволило одержати вогнетривкі цегли пористістю 30-40% і вогнетривкістю до 1 900 °С. Введення технологічних зв'язувань (води, спирту, розчинів полімерів і неорганічних солей) в аналогічні суміші дало можливість одержати рухливу масу для формування виробів складної форми й нанесення захисних вогнетривких покриттів. При цьому також знизилася пористість вогнетривів і покращилися фізико-механічні властивості виробів і покриттів (табл. 7.3).

Таблиця 7.4 Характеристики СВС-Вогнетриву "Фурнон-1" у порівнянні зі штатними вогнетривами

Характеристики	Фурнон-1	Цегла	
		периклазовий	хромітоперикласовий
Вогнетривкість, °С	1850	2000	2000
Міцність на стиск, МПа	80-100	50-60	25-56
Теплопровідність, Вт/ м·К	1,1	3,6	2,3
Коефіцієнт термічного розширення, 1/К	$0,9\ 10^{-6}$	$1,2\ 10^{-6}$	$1,0\ 10^{-6}$
Щільність, кг/м	2700	3100	3000
Пористість, %	40	15-16	20-23
Вартість у цінах 1988 року, руб/т	150	70-90	70-90

Для здешевлення продукції й розширення сировинної бази розвинені дослідження із застосування мінеральної сировини (руд і промислових відходів) замість чистих реактивів у технології СВС-вогнетривів. Перші зразки вогнетриву "Фурнон-1" були створені на основі природної хромітової руди й показали досить високі міцнісні властивості, що перевершують властивості штатних високовогнетривких матеріалів (табл. 7.4).

В області високих температур 1 400 - 1 800 °С, що мають місце в промислових печах, цей вогнетрив в 2 рази перевершує периклазовий і хромітопериклазовий цегли по міцності на стиск. Застосування такого вогнетриву перспективно як вогнетривкий бетон (набивної маси), хоча за вартістю він майже в 2 рази перевершує штатні вогнетриви. Надалі на хромітовій, доломітовій і магнезитовій основах були розроблені інші вогнетривкі матеріали сімейства "Фурнон", що працюють як набивна маса, кладочний розчин, бетон, обмазка, цегли, й показують позитивні результати при впровадженні на промислових підприємствах.

Газостатна нітридна кераміка

Від оксидних матеріалів перейдемо до нітридних керамічних матеріалів, одержуваним за технологією СВС-спікання в газостатах, де процес синтезу сполучається з високими (до 500 МПа) тисками газоподібного азоту, що використовується як газоподібний реагент і середовище газостатування. Газостатична СВС-технологія ефективно застосовується для синтезу високощільної нітридної кераміки найрізноманітнішого складу: як однофазних гомогенних систем (нітридів і карбонітридів), так і гетерогенних систем на основі нітридів, боридів, карбідів, оксидів металів і неметалів: BN, BN_xC_y, $TiC_xNi._x$, SiAlON (різного складу); BN-Ti_2, BN-Si_2, BN-A1N, Ti 2-$_{B4}$C; Al-Ti_2, AIN-Ti_2-BN, A1 N-$A1_2O_3$, Al-y_2O_3; Si_3N 4-$_{Si}$, Si_3N 4-$_{Ti}$, Si_3N_{Si},$Si_2N_2O_2$-BN; SiAlON-BN,SiAlON,SiAlON-Ti, SiAlON-SiC-BN. Однак у завдання СВС-газостатування входить не тільки синтез з'єднань, але й формування структури матеріалу, у тому числі його залишкової пористості, а також геометричної форми матеріалу. Із цією метою використовується ряд явищ, спостережуваних при СВС-газостатуванні: об'ємний ефект реакції СВС, лінійна й об'ємна усадка матеріалу, дисперсійне зміцнення кераміки ін. За рахунок цих явищ вдається, у першу чергу, значно знизити пористість СВС-продуктів і досягти в деяких випадках дуже малої, практично нульової пористості.

Помітного успіху досягла технологія СВС-компактування на шляху рішення завдання прямого синтезу деталей керамічного двигуна складної форми, заданого розміру на основі "чорної кераміки" складу Si_3N Si-Ti-C. Властивості цієї конструкційної СВС-кераміки представлені в таблиці 7.5.

Таблиця 7.5 Властивості «чорної кераміки» марки СВС

Склад, властивості	Ущільнення за рахунок об'ємного ефекту реакції (без усадки)	Ущільнення за рахунок об'ємного ефекту реакції й лінійної усадки в напрямку розповс. фронту горіння (до 15 %)	Максимальні значення властивостей СВС-кераміки на основі Si_3N_4, Si, Ti
Si_3N_4, % мас.	47-50	33-40	-
Si, % мас.	26-27	28-23	-
Ti, % мас.	15,5-17	28-31	-
C, % мас.	4-5	-	-
Щільність, $x10^{-3}$	3,05-3,10	3,3-3,35	3,40
Пористість, %	10-15	2,5	<1
Межа міцності на вигин, Мпа	280-320	570-640	650
Модуль пружності, Гпа	180-194	285-293	300
Твердість по Роквеллу, HRA	81-85	88-90,5	93,5
Твердість по Віккерсу, Гпа	6,1-8	17-18	20
Критичний коефіцієнт інтенсивності напруг (в'язкість руйнування, $ДО_{1С}$), $МН/м^{2/3}$	3,5-4,5	4,7-5,2	6,0
Модуль Вейбулла	6	-	-

З таблиці видно, як послідовне використання явищ об'ємного ефекту реакцій, лінійної усадки, дисперсійного зміцнення (за рахунок введення дрібних часток нітриду титана) при СВС-компактуванні приводило до зменшення залишкової пористості практично до її зникнення й відповідному збільшенню механічних властивостей чорної кераміки до дуже великих значень.

Об'ємна усадка в процесі прямого синтезу кераміки є також важливим фактором підвищення її щільності. Особливо повно ефект об'ємної усадки проявляється при синтезі сіалонової кераміки SiAlON, вихідна суміш для якої містить значну кількість легкоплавких оксидів. Чисто сіалоновий СВС-матеріал має пористість >15%. Додавання розріджувачів і регуляторів спікання знижує пористість сіалонової кераміки й у композиційной сіалоновій кераміці складу 55%$Si_4Al_2O_2N_6$ - 35%Si - 10%BN пористість не перевищує 10%.

Серед експлуатаційних характеристик синтезованих сіалонових матеріалів варто виділити їхні вогнетривкі властивості. При термообробці на повітрі незначне поверхневе окислювання починає проявлятися лише при температурах вище 1400 °С. Як наслідок, сіалонові матеріали характеризуються високою корозійною стійкістю в розплавах металів і шлаків у порівнянні з вогнетривами, що випускаються промислово (табл. 7.6).

Таблиця 7.6 Корозійне зношування керамічних матеріалів у розплавах шлаків і нержавіючої сталі (Т= 1 600 °С, t = 40 хв)

Досліджуваний матеріал	Втрата маси в шлаку, % мас.	Втрата маси в нержавіючій сталі, % мас.
Zr_2-2-графіт	60	20
$A1_2ПРО_3$	-	30
Zr_2	-	50
Si_3N_4 (реакційне спікання)*	-	100
Si_3N_4 (гаряче пресування)*	-	17
β-SiAlON (спікання)*	-	5
β- SiAlON-Si-BN(СВС)	0	0
Si_3N 4-Si-Ti(СВС)	-	40
BN(СВС)	30	20
BN-Si_2(СВС)	20	20

*Випробування протягом 15 хвилин

Ця властивість сполучається з високою термостійкістю: при загартуванні в проточній воді СВС-сіалони здатні витримати без руйнування більше 30 циклів при перепаді температури 1 300 °С. Максимальний одноразовий температурний перепад, при якому не спостерігається зниження міцності сіалонової кераміки, становить 550 - 600 °С. Це відповідає показникам такого високоміцного матеріалу, як гарячопресований нітрид кремнію. Відзначимо, що самі значення меж міцності на вигин (180-220 Мпа) і стиску (400-800 Мпа) СВС-сіалонів приблизно в 2-3 рази перевищують відповідні показники високозаміщених сіалонів, отриманих при грубому азотуванні.

У табл. 7.7. приведено порівняння вогнетривкої сіалонової СВС-кераміки із традиційною вогнетривкою керамікою. З порівняння видно, що СВС-кераміка за всіма показниками перевершує традиційну вогнетривку кераміку, але особливо сильно (в 4-5 разів) - по міцності, у тому числі й при високих температурах.

СВС-кераміка здатна зберігати свої характеристики в широкому діапазоні температур, що є її більшою перевагою у порівнянні із традиційною керамікою. Пояснюється це тим, що керамічні порошки погано

Таблиця 7.7. Порівняльні характеристики видів вогнетривкої кераміки

Показник	Рефракс 2 (Англія)	Рефракс 50 (Англія)	SiAlON-Si (СВС) (Росія)
Об'ємна щільність, г/см^3	2,6	2,6	2,7
Пористість, %	>15	>15	<12
Середній коефіцієнт розширення, 1/°С(25-1400 °С)	4,7 10^{-6}	4,7 10^{-6}	4,2 10^{-6}
Міцність на вигин, Мпа:			
20 °С	44	42	200
1 350 °С	44	28	100
Критичний перепад температур при термоударі, АТ, °С	500	500	600

спікаються, тому в них вводять додатково деякі оксиди (Mg, $B_2ПРО_3$ і т.п.), що сприяють спіканню. Однак при високій температурі добавки розплавляються, що приводить до зниження міцності традиційної спеченої кераміки. СВС-кераміка не містить таких оксидних добавок і вільна від зазначеного недоліку.

Підбиваючи підсумок, коротко перелічимо матеріали й вироби, одержувані за технологією СВС-газостатування:

- конструкційна неметалічна нітридна, нітридно-карбідна, нітридно-боридна кераміка без добавок, що активують спікання;
- жаростійка, корозійностійка кераміка на основі сіалонів, нітриду алюмінію і його композицій з боридами перехідних металів;
- функціональна кераміка на основі неметалічних нітридів кремнію й алюмінію;
- тріботехнічна кераміка з високими експлуатаційними властивостями на основі нітридів і карбідів кремнію, нітриду бору;
- нові оригінальні багатокомпонентні композиції з неметалічних нітридів, карбідів кремнію, алюмінію, бору з тугоплавкими металоподібними з'єднаннями.

Синтез за допомогою СВС-газостатування надає матеріалам і виробам унікальні властивості:

- аномально високу корозійну стійкість пористих виробів з СВС-кераміки в розплавах металів;
- підвищену стійкість багатьох виробів до термоударів;
- високу твердість.

Найбільш важливу роль у використанні для сучасної техніки починають грати такі вироби з неметалічної СВС-кераміки, як:

- тиглі, човники для випару, труби для плавки й транспортування кольорових і чорних металів;
- деталі керамічних двигунів;
- фільтри, стільникові структури, носії каталізаторів;
- жаростійкі, вогнетривкі плити, цегли, деталі й пристрої їхнього кріплення;
- підложки для мікросхем.

Продукція СВС-компактування досить різноманітна. По-перше, це одержувані методом СВС-пресування однорідні безвольфрамові тверді сплави із загальною назвою СТІМ - синтетичні тверді інструментальні матеріали. По-друге, це функціонально-градієнтні матеріали (ФГМ), тобто матеріали зі змінними за обсягом складом і властивостями. До них відносяться нові тверді сплави із загальною назвою СиГМА - синтетичні градієнтні матеріали, алмазовмістні функціональні градієнтні матеріали, а також мішені для магнетронного й катодного розпилення. По-третє, це довгомірні електроди для наплавлень і электроіскрового легування, одержувані методом СВС-Екструзії.

Однорідні тверді сплави групи СТІМ

Розроблені марки твердих сплавів інструментального й конструкційного призначення групи СТІМ представлені в таблиці 7.8.

Позначення вказаних марок виражаються загальною формулою СТІМ-LM/N, де L - цифра, що характеризує зносостійку фазу:

1 - Ti-Ti_2; 2 - TiC; 3 - Ti-Cr_3C_2; 4 - $ТШ_2$ і т.д.;

М - буква, що характеризує металеве зв'язування:

А-з; Б- Cu-Fe; Н-М; Ст-Сталь; Алмаз-алмаз і т.д.;

N - цифра, що характеризує співвідношення компонентів у сплаві, наявність добавок і інші помітні ознаки.

Нумерація привласнювалася послідовно в процесі розробок рецептур, при цьому М и N при різних L мають різний зміст.

Зупинимося докладніше на деяких найбільш вивчених сплавах СТІМ, відомості про які представлені в таблиці 7.9.

З таблиці видно, що методом СВС-компактування вдається одержувати гаму нових матеріалів, як твердих, так і міцних, при цьому пористість сплавів, отриманих в оптимальних умовах, не перевищує 0,5%.

Сплав СТІМ-1Б/3 розроблений для виготовлення ріжучих пластин, що не переточуються. Шихтою для його одержання є суміш порошків титана, бору й вуглецю, при цьому співвідношення компонентів обране таким чином, щоб у процесі відбувалося утворення зерен Ті і Ti_2, близьких за своїми розмірами, а зв'язуванням служив розчин Ti-Ti_2 евтектичного складу. Експерименти показали, що оптимальне масове співвідношення карбіду й диборида титана в сплаві - 4/1. У цьому випадку сплави не тільки більш

однорідні по своїй структурі, але й мають мінімальну пористість і максимальну межу міцності на вигин.

Таблиця 7.8. Марки матеріалів групи СТІМ

Марка матеріалу	Склад матеріалів по шихті, % мас.
СТІМ-1	37,6Ti+56,4Ti_2+6C
СТІМ-1А	35,2Ti+52,8Ti_2+12Co
СТІМ-1Б/1	38Ti+57Ti_2+5Cu
СТІМ-1Б/2	36Ti+54Ti_2+10Cu
СТІМ-1Б/3	76Ti+19Ti_2+5Cu
СТІМ-2	80Ti+20(Ni-Mo)
СТІМ-2А	80Ti+20(Ni-Mo-Cu)
СТІМ-2/20Н	80Ti+20Ni
СТІМ-2/20Н5В	75Ti+20Ni+5 алмаз
СТІМ-2/30Н	70Ti+30Ni
СТІМ-2/30НХ	70Ti+30 ніхром
СТІМ-2/30Н5В	65Ti+30Ni+5 алмаз
СТІМ-3/20Н	80(Ti-Cr_3C_2)+20Ni
СТІМ-3/20Ст	80(Ti-Cr_3C_2)+20 сталь
СТІМ-3/30Ст	70(Ti-Cr_3C_2)+30 сталь
СТІМ-3/20Н5В	75(Ti-Cr_3C_2)+20Ni+5 алмаз
СТІМ-3/20Н10В	70(Ti-Cr_3C_2)+20Ni+10 алмаз
СТІМ-3/20Н15В	65(Ti-Cr_3C_2)+20Ni+15 алмаз
СТІМ-3/20Ст5В	75(Ti-Cr_3C_2)+20 сталь+5 алмаз
СТІМ-3А	90(Ti-Cr_3C_2)+20Ni+10З
СТІМ-3Б	90(Ti-Cr_3C_2)+20Ni+10Ni
СТІМ-3Б/3	87,6(Ti-Cr_3C_2)+12,4 ніхром
СТІМ-3У	90(Ti-Cr_3C_2)+10 сталь
СТІМ-4	60Ti_2+40Ti
СТІМ-4А	60Ti_2+40(Ti-Al)
СТІМ-5	57(Ti-C)+4Ti+2Al+Nb+16Mo+13Ni+5Co+lCr
СТІМ-6/30Ст5В	65(Ti-Ta)+30 сталь+5 алмаз
СТІМ-6/30Ст2,5В	67,5(Ti-Ta)+30 сталь+2,5 алмаз
СТІМ-З	x($Ti_{0,4}$-$Ti_{0,5}$)+(1-x)Ti
СТІМ-Е	40Ti+60Ti_2

Вивчення структури сплаву СТІМ-1Б/3 показало, що зерна карбідної фази мають округлу форму, здебільшого зв'язані між собою, а диборид титана має голчасту або пластинчасту форму й розташовується в проміжках між карбідними зернами.

Таблиця 7.9 Характеристики деяких СТІМ-матеріалів

Марка сплаву	Щільність, г/див^3	Середній розмір зерна, мкм	Твердість, HRA	Межа міцності на вигин, МПа	Рекомендовані області застосування
СТІМ-1Б/3	4,49	5-7	93,5	700-800	Ріжучі пластини
СТІМ-2	5,50	5-7	90	1000-1100	Бронепластини
СТІМ-2А	6,40	1-2	87	1600-1800	Штампи, фільєри
СТІМ-3Б/3	5,37	3-4	92,5	800-1000	Ріжучі пластини
СТІМ-3У	5,40	2-4	92,5	700-800	Окалиностійкі вироби
СТІМ-4	4,20	1-2	86	700-800	Термостійкі вироби
СТІМ-5	5,70	1-2	90	1000-1200	Ріжучі пластини

Охарактеризуємо докладніше фізико-механічні властивості сплаву СТІМ-1Б/3. Дослідження показали, що в сплаві, отриманому в оптимальних умовах, відсутнє металеве зв'язування, тому варто віднести його до тугоплавкої мінералокераміки й очікувати гарної хімічної стійкості при високих температурах. Дійсно, вивчення структури зразків зі сплаву СТІМ-Ш/3, термооброблених у вакуумі при температурах до 2000°С, не показало яких-небудь змін. Випал при 1100°С на повітрі приводить до невеликого окислювання зразків з поверхні, і їхній приріст ваги протягом 50 годин при зазначеній температурі не перевищує 8,5 мг/див^2, що на кілька порядків менше, ніж при термообробці промислових вольфрамвмісних твердих сплавів.

Найбільш докладно були вивчені ріжучі властивості нового сплаву. З цією метою було виготовлено більше 2000 ріжучих пластин, що не переточуються, які пройшли широкі лабораторні й промислові випробування. Як промислові аналоги були обрані вольфрамвмісні твердосплавні пластини групи ТК (Т15ДО6 і Т30ДО4) тих же типорозмірів. Аналіз отриманих результатів показав, що пластини СТІМ-1Б/3 здатні успішно обробляти більшу групу конструкційних сталей і чавуну. Найбільший ефект був досягнутий при обробці загартованих сталей при високих швидкостях і малих глибинах різання, а гарна хімічна стійкість сплаву дозволила робити різання без застосування охолодної рідини, що спрощує й здешевлює процес обробки.

Таким чином, сплав СТІМ-1Б/3 можна рекомендувати до промислового застосування для високошвидкісної чистової токарської обробки

конструкційних, легованих і загартованих сталей і чавуну; найбільш близьким його аналогом є сплав Т30ДО4.

Цікаве застосування знайшов сплав СТІМ-1Б/3 як мішені для магнетронного напилювання резистивних покриттів при виробництві гібридних інтегральних схем для мікроелектроніки. Дослідження показали, що в цьому випадку значно поліпшуються службові характеристики резисторів у порівнянні із промисловими аналогами.

Сплав СТІМ-2А. Зносостійкою складовою сплаву є карбід титана, а як зв'язування використовується нікель із добавками молібдену й міді; при цьому вміст зв'язування досягає 50% мас. Температура горіння шихти при одержанні сплаву СТІМ-2А порівняно невелика й становить близько 2 000°С, тому зерна Ті не встигають виростати в процесі синтезу до значних розмірів. Як видно з таблиці 7.9, їхній середній розмір становить 1-2 мкм. Зерна Ті у сплаві мають сферичну форму й розподілені рівномірно.

Значення межі міцності на вигин залежить як від співвідношення компонентів у вихідній шихті, так і ряду технологічних параметрів. У цілому при оптимальних умовах синтезу міцність на вигин може досягати 2000 МПа.

У зв'язку з високою міцністю сплав СТІМ-2А може бути використаний для виготовлення штампового інструмента, фільєр, волок і ін. Так була виготовлена партія волок для волочіння сталевих прутків круглого й квадратного перетину, що пройшла промислову апробацію на ПО "Іжсталь". Результати випробувань показали, що всі волоки по зностійкості не поступилися промисловим волокам зі сплаву ВК8.

Сплав СТІМ-3Б/3 розроблявся для виготовлення різального інструменту. Шихта для його одержання складалася із чотирьох компонентів - титана, вуглецю, хрому й нікелю. У процесі СВС-компактування утвориться твердий розчин Cr_3C_2 в Ті, сферичні зерна якого виконують роль твердої фази, а зв'язування складається з нікелю з невеликим змістом розчинених у ньому титана й хрому. Необхідність введення до складу сплаву хрому продиктована тим, що твердий розчин (Ті, Cr) має значно більшу мікротвердість при температурі близько 1000°С, чим чистий Ті.

Дослідження структури сплаву СТІМ-3Б/3 показало, що він є трифазним. Об'ємний вміст фази (Ті, Cr) склав 88%, карбіду на основі Cr - 4% і зв'язування на основі Ni - 8%. Для визначення впливу кожної фази на міцністні властивості сплаву був проведений аналіз області поширення тріщин, що утворяться в кутах відбитка індентора при вимірі твердості. Відносна частка фаз, по яких пройшла тріщина, склала для фази (Ті, Cr) 84,2%, карбіду на основі Cr - 7,6% і зв'язування - 8,3%. Отриманий результат свідчить про те, що механічні властивості фаз у сплаві СТІМ-3Б/3 добре збалансовані. Трохи більш крихкою виявилася фаза на основі Cr. Це узгоджується з відомими даними про те, що фаза на основі Cr є шкідливою й може бути причиною руйнування виробів при експлуатації. Мінімізувати зміст цієї фази вдається цілеспрямованим підбором гранулометричного складу вихідних компонентів, а також шляхом варіювання технологічних параметрів.

З експлуатаційних характеристик сплаву СТІМ-3Б/3 найбільш докладно вивчалися ріжучі властивості. Аналіз отриманих результатів дозволяє довести, що ріжучі пластини з нового сплаву можуть успішно застосовуватися при гладкому й перерваному гострінні конструкційних і інструментальних сталей і чавуну, а найбільш близьким промисловим аналогом є сплав Т15ДО6.

У цілому, пластини зі сплаву СТІМ-3Б/3 можуть бути використані при більш значних ударних навантаженнях, ніж пластини СТІМ-1Б/3.

Сплав СТІМ-3В був розроблений для виготовлення елементів пресового оснащення при одержанні виробів зі складнодеформуємих матеріалів методом ГІП - гарячого ізостатичного пресування. Новий сплав повинен бути хімічностіким в окисній атмосфері при високих температурах і зберігати високі механічні властивості. Результатом досліджень став сплав, що утвориться при СВС-компактуванні системи Ti-C-Cr-сталь Х18Н15.

Вивчення структури сплаву показало, що в процесі СВС-компактування утвориться 3 фази: подвійний титано-хромовий карбід (Ti, Cr), карбід на основі Cr, а також металевий сплав, що складається з Fe, Cr, Ti і Ni. При вмісті у вихідній шихті сталі Х18Н15 близько 10% сплав стає практично двофазним, при цьому роль зв'язування виконує складний карбід $Cr_{16}Fe_7C_6$, у якому розчинено близько 4% мас. Ti і 2% мас. Ni.

Через те, що карбіди типу $Me_{23}C_6$ мають гарну хімічну стійкість при високих температурах, то високої стійкості можна було очікувати й від сплаву СТІМ-3В.

Окалиностійкість сплаву СТІМ-3В визначалася по приросту ваги зразків після витримки в середовищі повітря при Т=1100°С. Отримані дані представлені в таблиці 7.10.

Як видно з таблиці, окалиностійкість сплаву СТІМ-3В значно вища, ніж в інших сплавах СТІМ і ряду промислових як вольфрамвмісних (ВК8, Т5ДО10), так і безвольфрамових (ТН20). При подальшому підвищенні температури випробувань сплаву СТІМ-3В спостерігається зниження вмісту хрому у фазі (Ti, Cr), а на границях зерен відбувається виділення фаз Cr_3C_2 і Cr_7C_3, у зв'язку із чим міцність сплаву різко падає. Звідси можна зробити висновок, що температура експлуатації виробів не повинна перевищувати 1100°С.

Таблиця 7.10. Характеристики окалиностійкості сплавів

Марка сплаву	Приріст ваги, мг/див^2 5 годин	Приріст ваги, мг/див^2 10 годин	Приріст ваги, мг/див^2 50 годин
СТІМ-3У	1,4	1,4	1,4
СТІМ-1Б/3	7,8	8,1	8,5
СТІМ-3Б/3	3,9	4,1	4,7
СТІМ-4	10,4	12,0	12,4
ВК8	179,7	Окислено весь зразок	
Т5ДО10	141,2	Окислено весь зразок	

Зі сплаву СТІМ-3У були виготовлені штампи діаметром 65 мм і висотою 25 мм, які пройшли випробування на хімічну стійкість і механічну міцність на універсальній машині "Autograph". Виявилося, що аж до температури 1 250 °С окислювання штампів на повітрі було мінімальним, а межа міцності на стиск склав 315 МПа, що дозволяє рекомендувати новий сплав для виготовлення оснащення для ГІП.

Сплав СТІМ-4 розроблений для виготовлення виробів, здатних витримувати часті й різкі зміни температур, що має місце при експлуатації штампового, прокатного й різального інструменту. Для одержання твердих сплавів, стійких до теплових ударів, необхідно підібрати тверду фазу й пластичне зв'язування з найбільш близькими значеннями коефіцієнтів термічного розширення (КТР) і теплопровідності. Цим умовам відповідає сплав СТІМ-4, у якому зносостійкою фазою є борид титана, а зв'язуванням - титан. Шихта для одержання нового сплаву складається із двох компонентів, титана й бору, причому бор береться у великій недостачі від стехіометрії. У процесі СВС-компактування частина титана витрачається на утворення борида, а інша частина залишається непрореагувавшою зі зв'язуванням.

Структура сплаву представляє титанову матрицю з колоніями крихкої боридної фази пластинчато-голчастої форми. Рентгенофазовим аналізом установлено, що при СВС-компактуванні утвориться, в основному, фаза Ті, але як домішки спостерігаються фази Ti_3B_5 і $Ti_2У_5$.

Термостійкість сплаву вивчалася в умовах циклічного нагрівання до 1000 °С з наступним охолодженням у воді до 20 °С. За критерій термостійкості приймалося число циклів теплозмін до руйнування зразка. Отримані дані представлені в таблиці 7.11.

Таблиця 7.11 Теплофізичні характеристики й термостійкість сплавів

Марка сплаву	КТР, 10^{-6} 1/град		λ, кал/див сек гр		Число циклів
	Тверда фаза	Зв'язування	Тверда фаза	Зв'язування	
СТІМ-4	9,50	9,95	0,055	0,041	100
СТІМ-1Б/3	8,50	9,50	0,087	0,056	10
ТН20	8,50	13,0	0,087	0,220	14
ВК8	4,87	12,5	0,400	0,170	8

З таблиці видно, що термостійкість сплаву СТІМ-4 значно перевищує термостійкість інших сплавів СТІМ, а також ряду промислових вольфрамвмісних і безвольфрамових твердих сплавів.

У цей час зі сплаву СТІМ-4 методом СВС-компактування виготовляються великогабаритні вироби: прокатні валки, зносостійкі диски й ін.

Сплав СТІМ-5. Відомо, що одним з методів підвищення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей твердих сплавів на основі

карбіду титана є введення в їхній склад легуючих добавок, що підвищують зносостійкість твердої фази й міцність зв'язування. До числа таких добавок відносяться Nb, Al, Cr, Ti, Co і ін.

Особливо важливим є введення в карбідну фазу азоту, що перешкоджає росту карбідних зерен при спіканні й підвищує їх пластичність. Літературні дані показують, що добавка нітриду титана в сплави системи Ti-Ni-Mo приводить до утворення карбонітрида титана, що володіє більш високою міцністю при високих температурах, ніж чистий Ti, а найбільш значний ріст опору деформації при температурі, що розвивається при різанні, спостерігається при спільному легуванні сплавів нітридом титана, алюмінієм і хромом.

Аналіз можливостей СВС-компактування дозволяє зробити висновок про його перспективність для створення багатокомпонентних твердих сплавів. Дійсно, високі температури при СВС сприяють аномально швидкому перемішуванню інертних компонентів, а уведений у шихту порошок Ti може служити тугоплавкою підложкою для зародкоутворення карбідної фази, а швидке ущільнення й вистигання продукту повинні приводити до формування дрібнозернистої структури.

Як вихідна шихта при синтезі сплаву СТІМ-5 використовувалися порошки Ti, Nb, Ni, Co, Mo і Cr, узяті в такому співвідношенні, щоб процес СВС забезпечувала реакція Ti+C, а інші компоненти брали активну участь у формуванні зносостійкої складової й зв'язування.

Дослідження показали, що структура сплаву СТІМ-5 докорінно відрізняється від раніше синтезованих сплавів СТІМ. Нітрид титана, що перебуває в центрі зерен, дійсно є тугоплавкою підложкою, на якій осаджуються в процесі СВС-компактування первинні кристали карбіду титана. Завдяки високій температурі горіння нітридна частка встигає повністю або частково розчинитися в Ti з утворенням карбонітрида з максимальним вмістом азоту в центрі зерна. Середній розмір зерен становить 1-2 мкм, при цьому в кожному зерні спостерігається характерна бікільцева структура.

Складний склад має зв'язування в сплаві СТІМ-5. За даними рентгеноспектрального аналізу, основу зв'язування становлять Ni, Co і Mo, при цьому вона дисперснозміцнена карбідом ніобію й інтер-металідами, що утворилися при СВС-компактуванні.

З експлуатаційних характеристик найбільш докладно вивчені ріжучі властивості нового сплаву. Для цієї мети в умовах дослідного виробництва було виготовлено більше 1 000 стандартних ріжучих пластин, які пройшли широкі лабораторні й промислові випробування. На відміну від сплавів СТІМ-1Б/3 і СТІМ-3Б/3, ріжучі властивості яких рівнялися з вітчизняними сплавами Т30ДО4 і Т15ДО6, сплав СТІМ-5 зіставляється із цілим рядом як вітчизняних, так і закордонних сплавів.

Таблиця 7.12. Стійкість сплавів при різанні

Марка промис-лового сплаву	Марка сталі	Режим різання			Коефі-цієнт стійкості	Операція
		V, м/хв	S, мм/про	t, мм		
Т30ДО4	Сталь 40	120	0,07	0,15	2,2	Розточення отворів
Т15ДО6	Сталь 45	175	0,17	0,20	1,5	Гостріння шатуна
Т80	Сталь 50	150	0,20	0,20	1,5	Розточення
МС111	Сталь 2ХНМ	120	0,20	2,00	1,0	Гостріння вилки

У таблиці 7.12 представлені деякі результати випробувань у порівнянні із промисловими пластинами, при цьому дані отримані у виробничих умовах Волзького автомобільного заводу на різних операціях.

Як показує таблиця, сплав СТІМ-5 на різних операціях по стійкості кращий, ніж сплави Т30ДО4 і Т15ДО6 російського виробництва; в 1,5 рази кращий голландського сплаву Т80 і не поступається сплаву МС111 спільного виробництва Московського комбінату твердих сплавів (МКТС) зі шведською фірмою "Sandvik".

Випробування показали також, що сплав СТІМ-5 найбільш ефективний при обробці середньовуглецевих конструкційних сталей і чавуну при швидкостях різання 150-200 м/хв і здатний працювати як при гладкому гострінні, так і при переривчастому. Високу стійкість новий сплав показав при обробці заготівель зі сталі 45 у стані поставки з кіркою після прокату, а також при фрезуванні різних сталей, що свідчить про достатній запас міцності. Як і інші сплави СТІМ, він не має потреби в охолодженні, виявляючи високу міцність і окалиностійкість при високих температурах.

Таким чином, можна довести, що сплав СТІМ-5 досить перспективний для чистових, напівчистових і напівчорнових режимів обробки ряду сталей і чавуну. Маючи більшу міцність, ніж сплави СТІМ-Н/3 і СТІМ-3Б/3, сплав СТІМ-5 є більш універсальним і може використовуватися замість вольфрамуісних сплавів як російського, так і закордонного виробництва.

Матеріали СТІМ для поверхневого зміцнення. Технологія СВС-пресування використана для одержання мішеней для магнетронного розпилення й електродів для електроіскрового легування. Розміри мішеней: 40-165 мм у діаметрі й 5-6 мм по товщині; розміри дискових електродів: 70-120 мм у діаметрі й 8-20 мм по товщині. Відпрацьовано велику кількість рецептур для одержання мішеней і електродів різного складу на основі керамічних, кераміко-металевих і інтерметалідних матеріалів. Частина цих матеріалів представлена в таблиці 7.8. Наприклад, мішені зі сплаву СТІМ-4 застосовуються для нанесення тонкоплівочних (товщина 30-200 нм) резистивних і зносостійких покриттів на поверхню різних деталей методом

магнетронного розпилення. Сплави зі СТІМ-2/30Н на основі карбіду Ті з 30%-м вмістом нікелевого зв'язування застосовується як електроди для нанесення зносостійких покриттів товщиною 6-20 мкм методом електроіскровою легування.

Алмазовмісні матеріали СТІМ. Відпрацьована технологія СВС-пресування нових алмазосвмісних матеріалів з керамічним зв'язуванням. Тут проблема збереження алмазів у хвилі горіння вирішується за рахунок додавання в шихту газовиділяючої речовини, наприклад гідриду титана Ti_2, з температурою дисоціації набагато меншою температури горіння, що створює в процесі синтезу захисну відбудовну атмосферу. Така атмосфера обмежує доступ кисню до гарячих продуктів синтезу, що сприяє збереженню алмаза. Оптимальною є концентрація 5% Ti_2 у шихті. Приклади алмазовміснихих матеріалів СТІМ були представлені в таблиці 7.8

Функціонально-градієнтні СВС-матеріали

Так звані функціонально-градієнтні матеріали (ФГМ) привертають особливу увагу в сучасному матеріалознавстві. У цих матеріалах локальний склад (а отже, і властивості) міняються по обсязі зразка відповідно з деякою закономірністю. Іноді їх називають матеріалами зі заздалегідь спланованою неоднорідністю. Оскільки властивості матеріалів часто нелінійно залежать від складу, загальні характеристики ФГМ і гомогенного матеріалу такого ж середнього складу можуть значно відрізнятися, що створює можливості для регулювання властивостей матеріалів і одержання продуктів з незвичайними характеристиками.

Сутність одержання ФГМ методом СВС-компактування полягає в тому, що вихідна шихтова заготівля складається із двох і більше шарів різного хімічного складу. При двошаровій схемі один шар являє собою реакційну шихту, а другий шар - інертний, що складається із чистого металу або сплаву.

Виявилося, що вид концентраційних профілів по товщині пластин залежить від масового співвідношення шарів, їхнього хімічного складу й режимів проведення процесу. Можна одержувати найрізноманітніші концентраційні профілі металу-зв'язування по товщині твердосплавної пластини, при цьому спостерігається утворення як симетричних профілів, коли максимум змісту зв'язування спостерігається в центрі пластини, так і несиметричних, коли на одній площині - мінімум зв'язування, а на другій площині - чистий метал. Ці граничні концентраційні профілі продемонстровані на рисунку 7.4 для системи Ti-C-Ni/Ni.

Дослідження механізму формування різних концентраційних профілів у процесі синтезу показало, що симетричний профіль (СиГМА-1) формується в тому випадку, коли при СВС металевий шар плавиться й проникає в пористий твердосплавний шар до додачі тиску по механізму капілярного

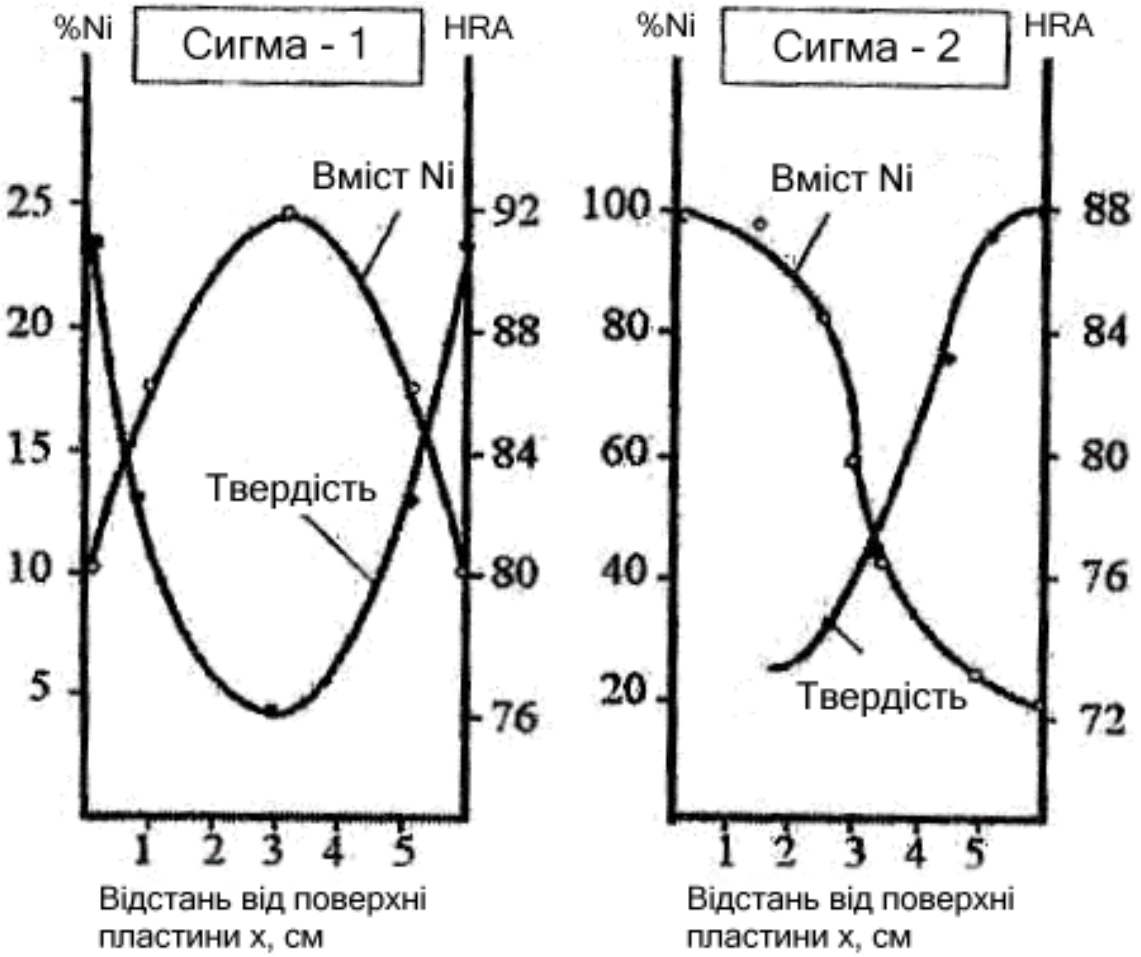


Рис 7.4. Вміст нікелю і твердість градієнтних твердих сплавів типу СиГМА-1 і СиГМА-2 складу Ti+Ni

просочення. Несиметричний профіль (СиГМА-2) утвориться тоді, коли ущільнення виробу до беспористого стану відбувається раніше, ніж металевий шар розплавиться. У цьому випадку проникнення рідкого металу у твердосплавний шар здійснюється по механізму міграції.

Таким чином, процес проникнення може бути "заморожений" компілюванням продуктів горіння при досягненні будь-якого необхідного ступеня просочення, що створює додаткову можливість регулювання градієнтності твердосплавних систем.

У таблиці 7.13 приведене зіставлення твердих сплавів типу СиГМА із промисловими твердими сплавами по ударній в'язкості. З таблиці видно явну перевагу градієнтних матеріалів як перед гомогенними матеріалами такого ж складу, так і перед деякими марками промислових твердих сплавів. Ударна в'язкість градієнтних матеріалів зростає в 15 разів у порівнянні з гомогенними матеріалами. У градієєнтного матеріалу СиГМА-2 ударна в'язкість в 2,7 рази вище, ніж у кращого твердосплавного складу ВК-20. Оптимізація процесу одержання сплавів СиГМА-2 дозволила запропонувати дві нові схеми організації експерименту.

Таблиця 7.13. Ударна в'язкість твердих сплавів

Види сплавів	Марка сплаву	Ударна в'язкість, кг·м/см^2	Твердість HV, кг/мм^2
СВС-сплави	СИГМА-2	1,3	1160 (одна сторона) 115 (інша сторона)
	Однорідний аналог складу СИГМА-2	0,09	1350
Промислові тверді сплави	ВК20 ВК8 Т15ДО6 Т30ДО4	0,48 0,35 0,08 0,07	930 1210 1570 2350

У першому випадку застосовувалися тришарові шихтові заготівлі. Один із крайніх шарів мав склад, у якому може протікати СВС із високим тепловиділенням. Другий шар являв собою монолітну металеву пластину. Проміжний шар був слабкореакційним з більшим вмістом металу. Масове співвідношення шарів підбиралося таким чином, щоб середній шар брав участь у формуванні несиметричного концентраційного профілю й у той же час був припаєм, що щільно з'єднує металевий шар із твердосплавним. Механічні властивості отриманих сплавів виявилися кращими, ніж в описаному вище випадку.

По другій схемі шихтова заготівля складалася тільки з реакційного шару й монолітної металевої пластини. При СВС-компактуванні відбувалося щільне з'єднання металевого й твердосплавного шарів, однак ширина градієнтного шару не перевищувала 100-200 мкм. Сплав із широкою градієнтною зоною можна було одержати в результаті ізотермічного випалу у вакуумі при температурі близько 1300°С протягом декількох десятків хвилин, при цьому проникнення металу у твердий сплав здійснювалося по механізму міграції.

Отримані результати свідчать про те, що метод СВС-компактування є одним з найефективніших при виробництві градієнтных виробів різних габаритів, а самі вироби можуть із успіхом застосовуватися в умовах спільної дії абразивних і ударних навантажень.

Розроблена технологія одержання алмазовмісних ФГМ. У найпростішому варіанті СВС-процес здійснюється у двошаровій вихідній порошковій системі. Алмаз вводиться в реакційну суміш лише одного шару. Другий, безалмазний шар має підвищену швидкість горіння й сприяє збільшенню швидкості горіння в першому шарі, з алмазом, що приводить до зменшення часу перебування алмаза в зоні горіння і його збереження. Така схема проведення СВС-процесу дозволяє підвищити граничну концентрацію

алмаза, тому що після ініціювання реакції горіння шар без алмаза виконує роль хімічної губки й тепло, що виділяється тут, витрачається на прогрів, ініціювання хімічної реакції й спікання алмазовмісного шару. Ця схема дозволяє також істотно знизити витрату дорогого алмазного порошку, що особливо важливо при одержанні великогабаритного алмазного інструмента.

У більш складних варіантах СВС-процес здійснюється в багатошарових порошкових системах з різною концентрацією алмазного порошку в кожному шарі, що дозволяє одержувати контрольований градієнт розподілу алмаза по товщині синтезованого матеріалу з мінімальним рівнем залишкових напруг. Наприклад, у п'ятишаровому ФГМ із матрицею Ti_2+$TiSi_2$+Si вміст алмаза збільшується від нуля в нижньому шарі до 44% у верхньому шарі. Так градієнтний розподіл алмазних зерен приводить до поступового збільшення твердості при збереженні високої міцності композита.

Для алмазовмісних ФГМ використовуються зв'язування на основі TiC_X, Ti+Ni, Ti+Co, Ti+Ti, (Ti, Mo)C_x, NiAl, Ti+TiAl, Ti_2+Ti_2+$TiSi_2$+Si, Ti+Ti_3Si_2 і інших. Вміст алмаза в робочому шарі може бути дуже високим - доходити до 90% обсягу.

Методом СВС-пресування одержують і функціонально-градієнтні мішені для магнетронного напилювання резистивних і зносо- і корозійностійких покриттів. Така мішень складається з декількох шарів; наприклад, показана на рисунку 7.5 - із трьох шарів: Ti_5Si_3+Ti; Ti_5Si_3+Ti+20%Cu; Ti_2+50%Cu. Верхній шар забезпечує потрібний склад напилюючого покриття, а нижній -високу теплопровідність і потрібний тепловідвід з мішені під час напилювання. Середній шар із проміжним складом є перехідним, він має проміжний коефіцієнт термічного розширення між верхнім і нижнім шарами й охороняє синтезовану мішень від розтріскування при охолодженні від залишкових напруг.

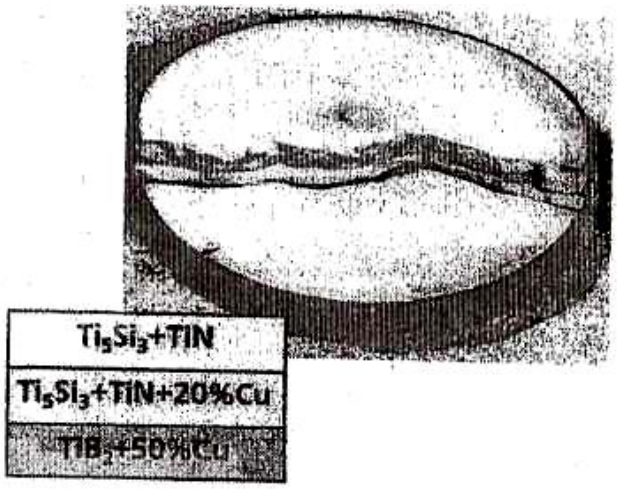


Рис. 7.5. Тришарова функціонально-градієнтна мішень для магнетронного напилювання покриттів

Електроди, одержані методом СВС-екструзії

Електроди для наплавлення з безвольфрамових твердих сплавів. Зі створенням методу СВС-екструзії з'явилася можливість одержання електродів із широкого класу безвольфрамових сплавів марки СТІМ для електродугового наплавлення зносостійких покриттів. Фізико-механічні характеристики цих сплавів відрізняються один від одного, що має принципове значення у виборі оптимального технологічного режиму екструзії.

Основні технологічні прийоми одержання електродів відпрацьовувалися на найбільш простому композиційному матеріалі СТІМ-2, що складається з карбіду титана й нікелю. Варіювання вмісту нікелевого зв'язування (від 10 до 50%) дозволяє в широкому діапазоні змінювати пластичні властивості матеріалу. Гарну якість поверхні електродів (мінімальний дефектний шар) і досить високу однорідність складу й мікроструктури по довжині вдається забезпечити за рахунок оптимізації таких технологічних параметрів, як ступінь деформації й температура видавлювання. Для запобігання осьових скривлень електродів застосовувалися напрямні калібри відповідних розмірів, розташовані у внутрішньому каналі пуансона.

Відпрацьовано технологію СВС-екструзії для одержання електродів марки СВС-Е діаметром 5 мм і довжиною 250-400 мм. Матеріал електродів може бути двох видів: СТІМ-2/30Н и СТІМ-2/20Н, тобто карбід титана з 30 і 20% нікелевого зв'язування відповідно. Такі електроди призначені для зміцнення сталевих деталей методом електродугового наплавлення. У порівнянні із традиційними електродами зі сплавів "Стелліт" і "Сормайт", а також порошковими електродами й дротами, електроди марки СВС-Е вимагають меншої енергії при наплавленні, тому що є монолітними «довгомірними» виробами, на відміну від складених або насипних аналогів.

Для зміцнення наплавленням ріжучого й штампового інструмента перспективні електроди зі сплавів СТІМ-3Б і СТІМ-4 відповідно. Однак ці сплави мають малу пластичність через низький вміст зв'язування. Недостатня пластичність приводить до швидкої втрати матеріалом живучості і припинення видавлювання. Для підвищення температури горіння й часу перебування матеріалу в пластичному стані була збільшена маса шихтових заготівель і використаний попередній підігрів цих заготівель. У результаті таких прийомів була істотно підвищена довжина видавлювання й отримані електроди з таких тугоплавких матеріалів, як СТІМ-3Б і СТІМ-4.

Електроди для електроіскрового легування. У наш час механізоване електроіскровое легування усе більше застосовується в промисловості для зміцнення різального інструменту й штампового оснащення з вуглеродистих, легованих швидкорізальних сталей, а також для легування поверхонь електроконтактів.

Як легуючий електрод на установці типу ЕЛФА використовують циліндричні електроди діаметром 1,0 - 2,0 мм, довжиною 30 - 50 мм.

Довгомірні заготівлі із твердих сплавів одержують традиційним методом мундштукового пресування. Однак даний метод є досить працемістким, оскільки після формування заготівель необхідне високотемпературне спікання у вакуумі або водні. Пластифікуючі речовини після виконання своїх технологічних функцій повністю не видаляються при спіканні й впливають на фізико-механічні властивості електродних матеріалів.

Принципово новий підхід до організації технологічного процесу одержання електродів відкриває метод СВС-екструзії. Даний метод одержання довгомірних тугоплавких виробів, сполучаючи в собі процес горіння екзотермічної суміші вихідних компонентів і здвигове деформування гарячих продуктів синтезу забезпечує синтез матеріалу й одержання виробу в одній установці. Метод має переваги як екструзії (можливість одержання виробів потрібного профілю з мінімальною наступною обробкою), так і інших СВС-технологій (економічність, простота устаткування, малий час процесу, відсутність необхідності значних зусиль при деформуванні, відсутність енерговитрат на зовнішнє нагрівання заготівлі). З використанням СВС-екструзії виготовлення електродів істотно спрощується, синтез матеріалу й формування заготівель відбуваються за кілька секунд (замість годин) в одному технологічному циклі. Цей метод дозволяє виготовляти електроди без пластифікуючих добавок, необхідних для мундштукового пресування, і не вимагає високотемпературного спікання. Застосовуючи СВС-екструзію, вдається одержувати електроди із широкої гами тугоплавких матеріалів на основі карбідів і боридів перехідних металів і варіювати їхній склад у широких межах.

Головними вимогами до електродів для електроіскрового легування (ЕІЛ) є висока однорідність складу по довжині й перетину електрода, рівномірна й дрібнозерниста структура. Були докладно вивчені склад, властивості (щільність, твердість, питомий електроопір й ін.), розмір зерен електродів і інтервали їхньої зміни при фіксованих параметрах. Отримані дані дозволяють зробити висновок: процес СВС-екструзії добре відтворюємий, а склад, мікроструктура, властивості електродів досить стабільні як по довжині, так і на перетині електродів.

Відпрацьовано технологію СВС-екструзії електродів для електроіскрового легування марки СВС-Е діаметром (1-5)±0,5 мм і довжиною (40-45)±5мм. Матеріал електродів являє собою твердий сплав на основі карбіду титана й нікелевого зв'язування марки СТІМ-2/30Н. Електроди призначені для нанесення зносостійких покриттів товщиною 6-20 мкм.

У порівнянні із промисловим прототипом - електродами зі сплаву ВК - електроди марки СВС-Е підвищують термін служби деталей із захисними покриттями за рахунок збільшення адгезії, суцільності й твердості покриттів при одночасному зменшенні їхньої вартості.

В останні роки проведена велика робота з удосконалення складу матеріалу електродів марки СВС-Е для електроіскрового легування. Створено електродні матеріали на основі карбіду титана з нікель-

молібденовим зв'язуванням і добавкою борвмісного датолітового концентрату $Ca[Si_4](OH)$ як флюсуючої добавки, істотно підвищена зносостійкість зміцненого поверхневого шару. Розроблено електроди з матеріалів Ті - інтерметалід (TiNi, MAI), які є перспективними для нанесення жаро-, корозійно- і зносостійких покриттів. Для підвищення зносостійкості деталей, що працюють в агресивних середовищах, створені електроди з матеріалу Та-Ті - нержавіюча сталь Х18Н9Т.

Злитки тугоплавких неорганічних матеріалів і порошки з них

Методом СВС-лиття отримані такі тугоплавкі з'єднання, як карбіди, бориди, силіциди, інтерметаліди, оксиди, а також сплави й композити на їхній основі. Злитки цих матеріалів легко подрібнюються в порошки різних фракцій.

Найбільше широко литі СВС-матеріали пройшли випробування як основу для захисних покриттів, які наносять методами плазменного й детонаційного напилювання, плазменного і електродугового наплавлення.

Карбід хрому. Матеріал являє собою практично однофазний вищий карбід хрому Cr_3C_2 наступного хімічного складу, % мас.: $C_{общ}$>13,0; A1<1,5; 0<0,3; $C_{своб}$<0,2; Cr-основа.

Собівартість карбіду хрому СВС-Л нижче собівартості промислового прототипу - грубого карбіду хрому - на 20-30%.

Карбід хрому СВС-Л призначений для використання в плазменному напилюванні, плазменному наплавленню, у складі порошкових наплавочних матеріалів і обмазки наплавочних електродів.

Розмір часток порошку після здрібнювання злитка становить менш 0,3 мм. Порошки фракцій 15-40 і 40-80 мкм для плазменного напилювання мають гарну текучість, що забезпечує добре регульоване рівномірне надходження матеріалу в плазменний пальник. Більш широкий фракційний склад дозволяє використовувати його в електродугових і плазменних наплавленнях, при цьому не спостерігається розбризкування й забезпечується більш рівний шов при електродуговому наплавленні.

Використання литого карбіду хрому забезпечує:

- формування покриттів з високою міцністю зчеплення (більше 35 МПа);
- досягнення досить великої товщини якісних покриттів (від 1-2 мм до 10-20 мм).

Захисні покриття з матеріалів на його основі показали високу зносостійкість при температурах до 1 000 °С и можуть використовуватися в авіабудуванні, металургії, енергетиці й інших галузях промисловості.

Ці покриття перевершують аналогічні покриття з порошку грубого карбіду хрому. При плазменному наплавленню твердість збільшується в 1,04 - 1,16 разу, а мікротвердість - в 1,2 - 1,6 разу. При плазменному напилюванні коефіцієнт використання матеріалу збільшується в 1,2-1,4 раз, а міцність зчеплення - в 1,3 рази.

Найбільш ефективне використання литого СВС-карбіду хрому разом з ніхромовим сплавом і нікель-алюмінієвими композиціями. Це можна бачити в таблиці 7.14.

Таблиця 7.14. Характеристики газотермічних покриттів, отриманих з литих СВС-порошків

Матеріал покриття	Міцність зчеплення, МПа	Пористість, %	Мікротвердість, ГПа	Товщина покриття, мкм
Cr_3C_2-Ni	15	8-10	15	350
Cr_3C_2-Ni-Al	56	5-10	25	-
Cr-Ti-Si	12	6-7	7-10,5	350
Рожевий корунд	13-20	3-12	21	350

На закінчення відзначимо, що карбід хрому марки СВС-Л має більш високу хімічну стійкість у кислотах: фосфорній - в 3 рази; сірчаній розведеній - в 1,5; соляній - в 1,4; фтористоводневій - в 1,8 рази.

Рожевий корунд. Матеріал являє собою твердий розчин CV_2O_3 (близько 6%) в Al_2O_3, має рожево-червоний колір і має наступний хімічний склад, % мас.:

Cr<10,0; A1>42,0; C<1,0; ОБ - інше.

Розмір часток після здрібнювання злитка становить від 0,04 до 0,5 мм.

Рожевий корунд СВС-Л може бути використаний в абразивних матеріалах і інструментах, а також у плазменних напилених покриттях. Характеристика такого покриття була представлена в табл. 7.14.

Що стосується абразивних властивостей, то в порівнянні із промисловим електрокорундом білим СВС-рожевий корунд має більш високу абразивну здатність (до 1,7 рази) і міцністю зерна на роздавлювання, а кола з нього мають в 1,5 рази більшу стійкість і заміняють ельбор при обробці твердих сплавів. Це може бути пояснене тим, що CrO_3 є самим твердим з оксидів, а $A1_2ПРО_3$ - самим міцним.

Таким чином, проблема утилізації побічного продукту - рожевого корунду - може бути вирішена в технології СВС-лиття карбіду хрому з вигодою.

Титано-хромовий карбід Cr_3C_2-Ti. Цей литий композиційний матеріал являє собою розчин карбіду хрому в карбіді титана й залишковий Cr_3C_2 і має наступний хімічний склад, % мас.:

Cr = 25,5 - 26,5; $C_{общ}$ = 18,0 - 18,3; $C_{своб}$ < 0,3; Fe = 0,2 - 0,4; Ti - інше. Порошок СВС-матеріалу використовується:

- в одержанні захисних покриттів;
- у виробництві різального інструменту, абразивів;
- як основу безвольфрамових твердих сплавів.

Особливо високі властивості цей матеріал показав в плазменних покриттях. Гранулометричний склад порошку для плазменного напилювання: 80 - 40 мкм - 90%; 100 - 80 мкм - 5%; менш 40 мкм - 5%.

Як відомо, у традиційній технології напилювання плазменних покриттів використовується порошок карбіду хрому або титано-хромового карбіду, що додатково плакується нікелем. Розроблена одностадійна технологія СВС-лиття композита TiC-Cr_3C_2-Ni, не потребуюча спеціального устаткування для плакування нікелем. Цей композит являє собою нікелеву матрицю із вкрапленими зернами карбіду й має наступний хімічний склад, % мас.:

Cr - 16-21; Ni - 25-35; $C_{общ} \geq 11,0$; $C_{своб} < 0,4$; Ti - інше.

Гранулометричний склад порошку для плазменного напилювання: 80-40 мкм і 40-20 мкм.

У таблиці 7.15 наведені властивості плазменних покриттів, отриманих з використанням порошків литих СВС-матеріалів.

Таблиця 7.15. Властивості плазменних покриттів з порошків литих СВС-матеріалів

Порошок	Пористість, %	Адгезія, МПа	Зносостійкість, відн.од	Жаростійкість при 1200°С, відн.од
Cr_3C_2	9	15	1	1
Cr_3C_2+Ni (плакований)	-	-	2,3	-
Ti- Cr_3C_2	8	36	7	0,35
(Ti-Cr_3C_2)+Ni (плакований)	2-7	20-50	50	0,32
Ti-Cr_3C_2-Ni (композит)	-	31	75-85	0,48

З таблиці видно, що покриття з карбіду хрому мають найбільшу жаростійкість, але покриття з композита перевершують по зносостійкості покриття з матеріалів на основі карбіду хрому більш ніж в 10 разів. Крім того, покриття з композита володіють також досить високою термостійкістю й витримують більше 1000 теплозмін з 700 °С до 100 °С і 200 теплозмін з 900 °С до 100 °С без тріщин і відшарувань. Промислових аналогів композитний порошок марки СВС-Л не має.

Карбід вольфраму. За технологією СВС отриманий литий карбід вольфраму із вмістом вуглецю 3, 5-4,2% мас, що має перлітоподібну структуру, аналогічну промисловому твердому сплаву "Реліт", що представляє собою евтектику WC-W_2C з надлишковими зернами WC. Вміст домішок, % мас.:

A1 = 0,2; $C_{своб} < 0,05$; ПРО < 0,05; Mg = 0,2. Аналогічно отриманий твердий сплав карбіда вольфраму з 15% кобальту, що містить 5,2% С; 0,5%

A1; 0,1% Mg. Детонаційне напилювання порошку цього твердого сплаву на титановий сплав ВТ-9 дозволило одержати покриття гарної якості.

Карбіди молібдену. Методом СВС-лиття отримані з'єднання молібдену зі вмістом вуглецю від 1 до 7,2%, у тому числі однофазні Mo_2C і Mo_{1-X}. Основною домішкою є A1 у складі фази $A1_2Mo_3C$. Температури переходу в надпровідний стан становлять у цих карбідів від 2,1 до 8,3 К.

Бориди Cr, Ti, Co, Mo, W, V. Методом СВС отримані в литому виді всі відомі бориди хрому, у тому числі CrB і CrB_2. Вони більш тверді, міцні й стійкі до зношування, ніж карбіди хрому. Мінімальний вміст основної домішки – алюмінію - становить 0,5%, а кисню 0,1%.

Композиційний титано-хромовий борид марки СВС-Л зі зв'язуванням Ni-Mn-Cr перспективний у вигляді порошку для нанесення покриттів.

Бориди з Mo, W використовуються як каталізатори й корозійно-стійкі матеріали. Методом СВС-лиття отримані наступні бориди цих металів: $Mo_2У$, $Mo_2У_5$, W_2B.

Силіциди V, Mo, Cr, Ti. Литий силіцид ванадію VSi марки СВС-Л цікавий як надпровідник з температурою переходу 17,2 К і критичним полем 220 кЕ при 4,2 ДО.

Литий дисиліцид молібдену $MoSi_2$ має наступний склад, % мас.: $Si_{свят}$ = 36; $Si_{своб}$ = 0,15; Al = 0,8; O = 0,2.

Порошок цього матеріалу перспективний для виготовлення високотемпературних нагрівачів.

Композиційний титано-хромовий дисиліцид $CrSi_2$-$TiSi_2$ перспективний у вигляді порошку для нанесення покриттів (табл. 7.14.).

Алюмініди титана. Інтерметаліди мають цінні властивості, але їхнє практичне застосування стримується складністю традиційних методів їхнього одержання й обробки. Як приклад успішного рішення цієї проблеми з використанням технології СВС-Металургії приведемо дані по литому алюмініду титана, алюмініду заліза. Литий алюмінід заліза складу FeAl із вмістом домішок (Fe, ПРО, Si) не більше 0,2% по жаростійкості перевершує нержавіючу сталь 9ХН10Т у 45 разів і перспективний для одержання жаростійких покриттів на різні поверхні.

Оксиди на основі $Cr_2ПРО_3$. Рідкофазний СВС дозволяє одержувати самі різні багатокомпонентні литі оксидні матеріали на основі $Cr_2ПРО_3$ із цікавими для практики властивостями.

Оксидні матеріали на основі корунду й оксиду хрому володіють не тільки високими абразивними властивостями, охарактеризованими вище під час обговорення рожевого корунду, але й унікальною хімічною стійкістю й жаростійкістю. Система $Cr_2ПРО$ 3-$A1_2ПРО_3$ має необмежену взаємну розчинність оксидів. СВС-технологія дозволяє одержувати литі оксиди в цій системі зі вмістом $Сг_2ПРО_3$ від 100 до 6%. Дослідження І показали, що тверді оксидні розчини на основі корунду й оксиду хрому є перспективними для виготовлення ливарних форм; їхнє застосування дозволяє значно підвищити якість лопаток і тим самим збільшити ресурс газотурбінних двигунів.

У системі Cr_2Про 3-$La_2ПРО_3$ методом СВС були отримані литі зразки з розрахунковим складом Cr_2O 3-La_2O_3, що складаються із двох фаз: $LaCr_3$ і твердий розчини $La_2ПРО_3$ у $Cr_2ПРО_3$. Ці зразки показали високу електропровідність при кімнатній і високій (1 000 °С) температурах.

Аналогічні властивості показали литі оксидні матеріали складу $4Cr_2$ПРО 3-$6Ti_2$, а також $3Cr_2O_3La_2O$ 3-$3Ti_2$. Вони також мають високу електропровідність і жаростійкість.

Литі СВС-вироби

Реалізація процесу СВС-лиття в універсальних реакторах СВС або у відцентрових машинах дозволяє одержувати литі вироби з матеріалів на основі тугоплавких з'єднань в одну технологічну стадію.

Електроди наплавочні Cr_3C_2-Ni. Виготовляються в універсальному реакторі СВС і за складом являють собою карбід хрому з нікелевим зв'язуванням (до 30%). Розміри електродів марки СВС-Л: діаметр 10 ± 5 мм, довжина 300 ± 10 мм. Забезпечують твердість 70 HRA наплавленого шару, що в 1,5 рази вище в порівнянні із твердістю наплавлень електродами із промислового сплаву "Сормайт" і забезпечує збільшення зносостійкості в 2-5 разів.

Електроди зварювальні Ni_3Al. Тонкі, діаметром 1-5 мм, електроди з Ni_3Al необхідні для заварки технологічних отворів і дефектів у лопатках ГТД зі сплаву ЖС6У методом аргоно-дугового зварювання. Однак виготовлення таких тонких електродів довжиною до 150 мм із інтерметаліда є складним технологічним завданням.

Для синтезу були використані дві хімічні реакції:

- "гаряча": $3Ni+2Al=Ni_2Al+Al_2O_3$;
- "холодна": 3Ni+A1=Ni_3A1.

"Гаряча" реакція забезпечує одержання високотемпературного розплаву Ni_3A1, але горіння вихідної суміші супроводжується інтенсивним газоутворенням (при нормальному тиску). При розведенні "гарячої" суміші "холодною" газоутворення зменшується й при 30%-м розведенні практично відсутнє. Але при великому вмісті "холодної" суміші розплав одержати неможливо. Для забезпечення поділу рідких металевої й оксидної фаз у відцентровій установці вміст "холодної" суміші повинен становити 30-50%.

Експерименти по синтезі електродів проводили на радіальній відцентровій СВС-Установці. Величина створюваного перевантаження n = a/g варіювалася від 20 до 45, де a - відцентрове прискорення, g - прискорення вільного падіння. Всі експерименти проводили при нормальному тиску в середовищі повітря. На роторі відцентрової установки розміщали реакційну форму, і вихідну екзотермічну суміш поміщали у верхню частину форми. Відцентрова установка розкручувалася до необхідних обертів, потім суміш ініціювали. Отриманий металевий розплав після горіння під впливом гравітації проникав у кварцові формотворні елементи з наступною кристалізацією. Діаметр кварцових форм варіювали від 5 до 1,5 мм, а висота не змінювалася й становила 150 мм. Зміна перевантаження в експериментах

давала можливість впливати на величину створюваного гідростатичного тиску й у результаті на глибину заповнення форм розплавом.

Дослідження виявили, що для кожного діаметра електрода існує гранична величина перевантаження, нижче якої металевий розплав не затікає у формотворний канал. Повнота заповнення форм визначається величиною перевантаження, складом вихідної суміші й діаметром формотворних елементів. Всю зону залежності можна розділити на три області:

I. Зона повного заповнення формотворного елемента. У цій області отримані електроди є монолітними й не мають несплошностей.

II. Зона часткового заповнення формотворного елемента. Зі зменшенням діаметра форми електрода протікання розплаву стає скрутним. У цій області отримані електроди протікають на 50 - 100 мм і мають ряд несплошностей.

III. Зона незаповнення. Подальше зменшення діаметра форми електрода приводить до неможливості протікання розплаву через отвори в матриці внаслідок високих тепловтрат на стінки формотворних елементів.

Строк їхньої служби не менше 10 разів. Такі труби використовуються для транспортування вугілля, коксу, вугільного дріб'язку, порошкоподібних мінералів, будівельних розчинів (мертелей) і розплавленого алюмінію.

Якщо процес поділу металевої й оксидної фаз у полі відцентрових сил не доводити до кінця, то виходять градієнтні труби. Це ще один зі способів одержання ФГМ у технології СВС.

Якщо проводити рідкофазний СВС так, щоб фазорозділення практично не відбувалося, то виходить керметний матеріал: керамічна матриця з $A1_2ПРО_3$ з розподіленими в ній частками металевої фази. Такі добавки в Al_2O_3 поліпшують теплопровідність кераміки і її міцність, у тому числі й при високих температурах. Дослідження властивостей керметних труб показали, що, на відміну від однофазних оксидних труб з Al_2O_3, вони володіють не тільки високою стійкістю до високих температур, кислот, лугів, розплавів металів, але й до термоударів.

СВС-металургія дозволяє одержувати широке коло литих керметних матеріалів, частина яких наведена в таблиці 7.16.

Таблиця 7.16. Склад литих СВС-Керметів

Номер	Склад литого матеріалу	Частка металу, % мас.
1	Al_2O_3-Ti-Ni	42
2	$A1_2ПРО$-Ti-C-Ni	48
3	Al_2O Cr-C-Ni	64
4	Al_2O Cr-C-Fe	51
5	Al_2O_3-3Ti-Cr-C	30
6	Al_2O_3-3Ti-Cr-Fe	43

Вплив складу керметного матеріалу на стійкість до термоударів обумовлено кількістю циклів N до появи першої тріщини при нагріванні

зразка в печі до 1 400 К і охолодженні у воді з температурою 300 К, показане на рисунку 7.6.

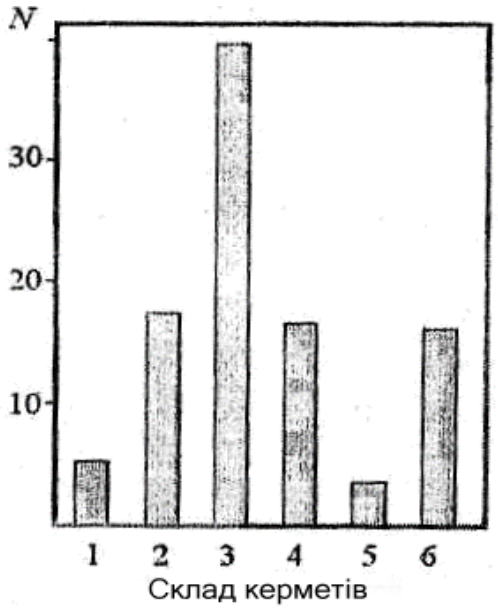


Рис. 7.6. Вплив складу кермету на стійкість до термоударів (зазначені номери з табл. 7.16.)

Найбільшою стійкістю володіють кермети з високою об'ємною часткою металевої фази, що містить Cr і Ni. На поверхні зразка 3 після 40 циклів не було знайдено ні однієї тріщини, а на поверхні зразків 2, 4, 6 перші тріщини з'явилися після 15 циклів.

З керметного матеріалу Al_2O Ti-C-Fe були виготовлені труби-металопроводи ливарних машин, які пройшли випробування на розливанні силуміну й бронзи, а також були випробувані в розплаві чавуну. Результати випробувань, наведені в таблиці 7.17, показують перспективність застосування литих керметних СВС-труб для рішення металургійних завдань.

Таблиця 7.17. Результати випробувань литих керметних металопроводів з A_2O_3-Ti-C-Fe на ливарній машині й у плавильній печі

Параметри випробувань	Вид розплаву		
	Силумін	Бронза	Чавун
Температура розплаву, К	990-1030	1470	1620-1650
Початкове нагрівання проведення, К	відсутні	750-780	відсутні
Час витримки в розплаві, хв	45	45	5
Кількість циклів	12	2	1
Вид руйнувань після випробувань	Не виявлено	раковини	Не виявлено

Слід зазначити, що двошарові й градієнтні труби також можуть знайти застосування в металургійній і хімічній галузях промисловості.

Покриття, отримані СВС-наплавленням

Технологічні експерименти показали, що максимальні розміри деталей для наплавлення в реакторі СВС-30 не повинні перевищувати по довжині 500 мм, по ширині 100 мм, а маса шихти - 5 кг. При цьому товщину покриттів залежно від наплавляємої площі й завантаження можна варіювати від 2-3 мм до 2-3 см. Дослідження показали, що час власне процесу наплавлення становить 1-20 хв, а час необхідної витримки в реакторі - 1-10 хв. При наплавленні масивної деталі цей інтервал скорочується.

У цей час розроблена технологія СВС-наплавлення широкого кола покриттів: Cr-C-Fe, Ti-C-Fe, B-Ni-Fe, Ni-Fe-Mo і ін. Як видно з рисунка 7.7, найбільш твердими з них є третє й четверте. Їхня зносостійкість істотно перевищує зносостійкість промислових наплавлень (рис. 7.8). Металографічний аналіз дозволив пояснити цей результат більш високою концентрацією карбідних і боридних фаз, а також їхньою більшою мікротвердістю.

У цей час розроблені варіанти СВС-наплавлення на лопатки змішувачів вогнетривкої маси, лемеша, долота, польових дошок землеобробних машин і ін., випущені

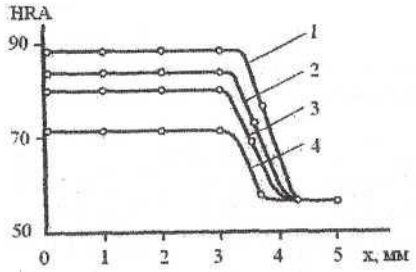


Рис. 7.7. Розподіл твердості по товщині литого покриття. Вихідні суміші: 1 - B-Ni-Fe, 2-3 -Tvli-Fe, 4 - Cr-C-Fe

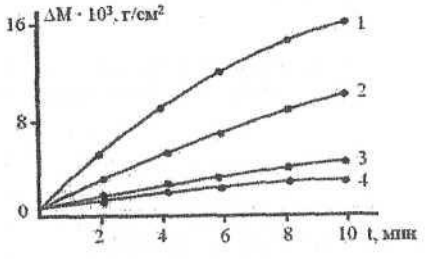


Рис. 7.8. Динаміка зношування промислових СВС-Наплавлень: 1 - ПЛАН-Ш, 2 - Сормайг, 3 - Cr-Ti-C+30% Ni-Fe, 4 - Cr-Ti-C+15% Ni-Fe

технологічні регламенти. Протягом ряду років здійснювалися наробітки досвідчених партій деталей зі СВС-наплавленням для промислових випробувань. Вони показали підвищення ресурсу в порівнянні із промисловими деталями й наплавленнями від 2 до 20 разів (табл. 7.18.).

Таблиця 7.18. Результати промислових випробувань виробів з наплавленими СВС-покриттями

Найменування виробу	Склад литого СВС-покриття	Промисловий аналог	Підвищення ресурсу, в %
Лопатка змішувача СН-842	Cr-Ni-Mo	Сталь Г35Л	200
Долото КША-25.503	Cr-C-Fe	Сормайт	200-500
Леміш передплужника	Cr-C-Fe	Сормайт	270
Польова дошка ПНЧС-502А	Cr-C-Fe	Сормайт	240-280
Запірний клапан криогенної установки	Cr-C-Ni	Сталь 40Х	300

Характеристики деяких СВС-Наплавлень наведені в таблиці 7.19.

Таблиця 7.19. Характеристика покриттів, отриманих СВС-Наплавленням

Матеріал покриття	Вміст неметалу, %		Al, % мас.	Фазовий склад	Мікротвердість, МПа
	Загального	Вільного			
Карбід вольфраму	3,8	0,05	0,2	WC-W_2C	22540-27440
Карбід ванадію	15,4	0,05	0,7	VC	20580
Карбід молібдену	5,9	0,05	0,4	Mo_2C	19600-24500
Борид хрому	30	0,5	0,2	Cr_2	24500
Борид кобальту	15,5	0,1	-	Co	11270
Силіцид ванадію	15,8	0,2	-	V_3Si	19110

Газотранспортні СВС-покриття

Покриття, нанесені у СВС-процесах при протіканні супутніх газотранспортних реакцій, досить своєрідні. Вони складаються із плівки наносимого продукту, як при газофазному осадженні (ГО), і широкої перехідної дифузійної (градієнтной) зони, як при дифузійному насиченні (ДН). Як наслідок цього, газотранспортні СВС-покриття мають кращі риси своїх аналогів - вони мають властивості наносимого матеріалу (тобто можуть бути набагато більш зносостійкими або жаростійкими, ніж основа) і високу адгезіну міцність.

Найпоширеніші в наш час два типи СВС-покриттів: хромборидні й хромкарбідні на сталеві деталі й нітридтитанові на тверді сплави (ріжучі пластини). Для першого типу промисловим аналогом є ДН, для другого - ГО (іонно-плазменне напилювання в установках типу "Булат").

Деякі параметри й властивості хромвмісних покриттів наведені в таблиці 7.20.

З таблиці видна деяка перевага СВС перед ДН у властивостях покриттів. Ще сильніше його перевага проявляється, якщо зрівняти технологічні показники.

Аналогічні результати дає й порівняння властивостей і технології нітридних газотранспортних СВС-покриттів з ГО. Так, наприклад, при ГО тривалість технологічного циклу в 3 рази більше, ніж при СВС, а вартість матеріалу покриттів - в 2 рази.

Таблиця 7.20. Усереднені характеристики хромвмісних покриттів на сталях

Найменування характеристики	СВС			ДН		
	Cr	Cr-в	Cr-C	Cr	Cr-в	Cr-C
Фазовий склад	Cr_7C_3-Fe-Cr	(Fe, Cr)$_2$B, (Fe, Cr)B	Cr_7C_3, $Cr_{23}C_7$, Fe_3C	α- Fe-Cr	(Fe, Cr)$_2$B	$Cr_{23}C_7$, Fe_3C
Товщина покриття при часі процесу 1 година, мкм	150	200	200	50	50	50
Мікротвердість, ГПа	6-8	24	16	4-6	14.16	12-14
Стійкість до окислювання, г/мм^2 (повітря, 800°С, 100 година)	5	140	-	30	-	-
Зношування, відн.од.	1	0.33	0.25	1.5	0.67	-

Передові СВС-матеріали

У наш час синтез хімічних сполук являє собою найпростіше завдання для СВС. Метод СВС дозволяє вирішувати більш складні завдання - такі, наприклад, як пряме одержання у вигляді продуктів горіння кінцевих матеріалів з певною структурою або кінцевими виробами із заданою формою й розмірами. Дуже важливо, що структурні характеристики продуктів горіння (співвідношення й взаємне розташування фазових складових, розмір зерен, розподіл домішок, пористість і ін.) можуть змінюватися в широких межах залежно від умов СВС-процесу й, отже, піддаються керуванню. Види матеріалів, що утворяться в ході СВС, досить різноманітні. Це порошки (сукупність часток однакових або різних розмірів), спечені матеріали (пористі або суцільні), полікристалічні литі матеріали, плівки, волокна, композити та ін. Так, наприклад, проводячи процес при температурі горіння рівній або небагато меншій температури плавлення продукту, одержують міцний спечений (часто пористий) продукт. Якщо температура горіння в тій же системі вища температури плавлення продукту, утвориться високотемпературний розплав, що при остиганні й кристалізації утворить плавлений полікристалічний безпористий матеріал (виріб). Якщо ж потрібно одержати матеріал у вигляді порошків, то СВС намагаються проводити при температурах, помітно менших температури плавлення продукту. У цьому випадку продукт горіння являє собою слабко спечений спік, що легко розсипається на частки. Важливо, що все це можна одержувати в одній системі, регулюючи температуру горіння або розведенням вихідної шихти кінцевим продуктом, або попереднім нагріванням шихти до потрібної температури.

У цей час у лабораторних і виробничих умовах одержують багато класів передових матеріалів - абразиви й тверді сплави, технічну кераміку, азотовані феросплави й лігатури, матеріали з пам'яттю форми, вогнетриви, каталізатори, високотемпературні нагрівачі, тверді змащення й багато чого іншого.

Приведемо кілька прикладів унікальних властивостей СВС-матеріалів.

1.*СВС-порошки*. Вони володіють, як правило, підвищеною чистотою по непрореагувавших компонентах і домішках, своєрідним гранулометричним складом. Існує два типи СВС-порошків: монокристальні й агломератні. Монокристальні порошки можуть бути досить дрібними (з питомою поверхнею 10-20м^2/г), що робить їх гарною сировиною для спікання. Агломератні порошки, що складаються з окремих скріплених між собою зерен, мають більш специфічну (і більше вузьку) область застосування. Один із самих яскравих прикладів - своєрідні властивості абразивних паст на основі карбіду титана марки СВС [22]. Вони мають унікальну здатність в одній операції здійснювати й шліфування, і полірування поверхні оброблюваного металу завдяки незвичайному ефекту саморуйнування агломератних зерен у ході обробки. На рисунку 7.10. наведена діаграма, що ілюструє цей ефект: спочатку великі, але досить міцні зерна здійснюють

"грубу роботу" - шліфування поверхні, потім у ході роботи агломератні зерна поступово розвалюються на дрібні, монокристальні, які починають здійснювати "тонку роботу" - полірування поверхні (фінішне доведення). Раніш на основі цього ефекту саморуйнування зерен створені високоефективні пасти марок КТ і КТІОЛ. Їх використання для обробки поверхонь чорних і кольорових металів і сплавів привело (у порівнянні із традиційними пастами) до збільшення продуктивності праці в 1,5 - 2 рази, збільшенню на 1-2 класи чистоти оброблюваної поверхні й збільшенню в 1,5 - 2 рази терміну служби оброблених деталей.

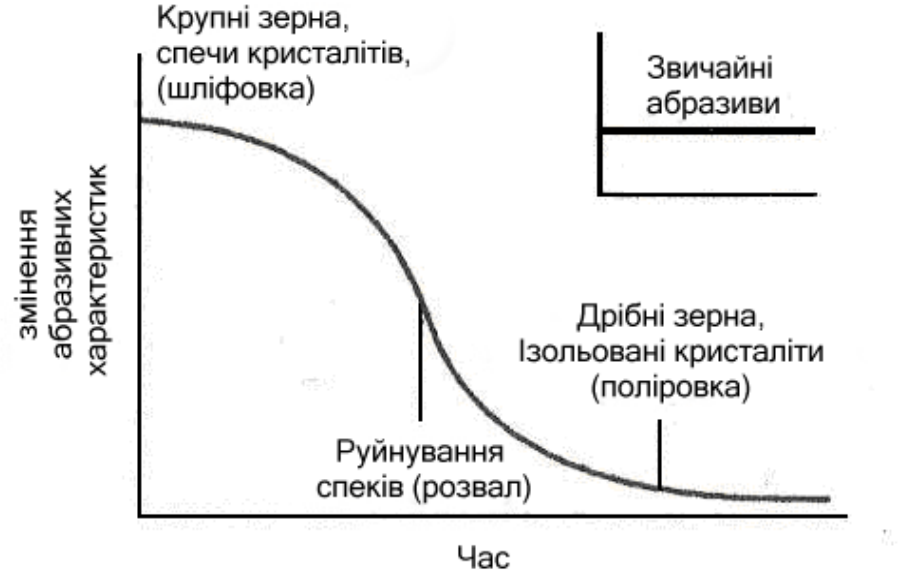


Рис.7.10. Абразивні характеристики агломератних порошків карбіду титана, отриманих методом СВС

2. Цікавою особливістю володіє компактна нітридна СВС-кераміка, отримана безпосередньо шляхом спалювання шихтових "виробів" з порошків бору, алюмінію, кремнію або їхніх сумішей в азоті високого тиску [4,24]. Звичайно в порошковій металургії, для збільшення повноти спікання й одержання більш щільних виробів, до складу шихти, що складається з порошків заздалегідь приготовленого нітриду, вводять активатори спікання Mg, Y_2O_3 і ін., які, однак, при високій температурі знижують міцність матеріалу. СВС-кераміка вільна від активаторів спікання і її міцність слабко залежить від температури, досягаючи при цьому значень, характерних традиційним спеченим або реакціно-спеченим матеріалам. Це дає певні переваги СВС-Кераміці при високих температурах експлуатації.

На рисунку 7.11 показані деякі керамічні вироби, отримані методом СВС, а в таблиці 7.21 наведені характеристики нітридної СВС-кераміки.

Варто підкреслити, що спалювання в азоті без додаткових операцій дозволяє одержувати матеріал з пористістю 5,5-30%, що вже має експлуатаційні властивості. Вторинна обробка продукту СВС (наприклад, за допомогою HIP-процесу) зменшує пористість до 0,5-1%, що надає СВС-продукту відмінні міцнісні властивості.

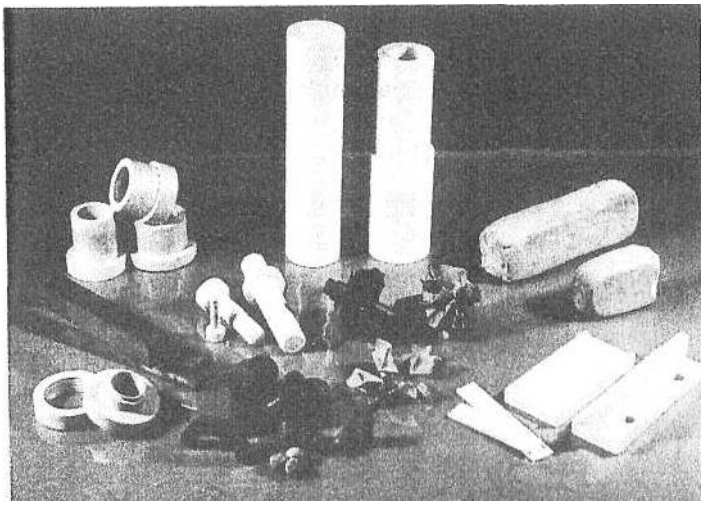


Рис.7.11. Керамічні деталі, виготовлені методом СВС

3. Своєрідними властивостями володіють покриття, отримані шляхом СВС-наплавлення, тобто спалювання на поверхні з утворенням пошарово розплавленого СВС-продукту [4, 25]. Вони дуже міцно пов'язані з основою, і типові труднощі, зв'язані зі слабкою адгезією, зазвичай не виникають. Дослідження профілів твердості й вмісти елементів у поперечному перерізі зразків з наплавленням (рис. 7.12.) показують, що при СВС-наплавленні утвориться досить широкий градієнтний перехідний шар (0,5 мм), у якому склад і властивості матеріалу плавно переходять від наплавленого матеріалу до підложки. Це можливо завдяки високим температурам СВС, відсутності виділення енергії в підложці (на противагу індукційному наплавленню) і частковому проплавленню поверхневого шару підложки. Градієнтний перехідний шар демпфірує розширення речовин при зміні температури й дозволяє використовувати пари (підложка-наплавлення) із сильно розрізняючимися коефіцієнтами термічного розширення.



Рис.7.12. Розподіл міцності й вміст елементів по перетині литого покриття з карбіду титана й хрому на сталевій підложці

4. Шихтові склади для СВС-наплавлення різноманітні. Велике практичне застосування одержав склад, що утворить при СВС

титанхромовий карбід з нікелевим зв'язуванням. Його зносостійкість в 4-5 разів вище, ніж у промислового сплаву "Сормайт", що дозволило використовувати СВС-склад на практиці в завданнях захисту тертьових деталей від зношування. Звичайно СВС-наплавлення використовується, якщо потрібно одержувати товсті покриття (0,5 мм і вище).

Таблиця 7.21. - *Характеристики нітридної СВС-кераміки*

	Si_3N_4+Si+Ti*	Al+Ti_2	BN+Si_2**
Щільність, кг/м^3. 10^3	3,05–3,40	3,45	1,6–2,16
Пористість, %	3–15	8	30–8
Модуль пружності, ГПа	180–250		
Твердість по Роквеллу, HRA	85–93	70–80	
Твердість по Вікерсу, ГПа	6,5–15		
Міцність на вигин, ГПа	300-500	200-250	20(20°C) 15(750°C) 2,2(1000°C)
Теплопровідність у діапазоні: 873-1373, Вт /м ДО 600-2000, Вт/м ДО	18-20		~8 (плос. фронту) ~ 4-7 (плос. фронту)
Критичний індекс чутливості до надрізу, МН/м$^{-1}$	2,5–5		
Коефіцієнт тертя в умовах: сухого тертя при 273-1173ДО при граничному змащенні	 0,2+0,3 0,02+0,03		
Вміст вільного А1	0,2+0,8		

* Розходження значень пов'язане з відношенням вмісту компонента.

**Для кераміки BN+Si_2 зміни σ_y з температурою суперечать сказаному в тексті. Причина в тім, що SiO_2 уводиться не стільки як агент, що сприяє спіканню, скільки в якості протикорозійної й протиерозійної складової.

5. Великі успіхи СВС пов'язані зі створенням так званих функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ), тобто матеріалів, у яких склад розподілений по обсязі за певним законом. Їх ще називають матеріалами із заздалегідь заданою неоднорідністю. Властивості градієнтних і однорідних матеріалів (при однаковому середньому складі) різні (часто на користь ФГМ), і тому створення ФГМ розглядають як ефективний спосіб регулювання властивостей. Активну роботу зі створення ФГМ проводять японські вчені Koizumi, Sata, Miyamoto і ін [26]. Японські фахівці при розробці ФГМ пішли по шляху складання градієнтних шихт і збереження градієнтності в ході СВС. Науковці (А.Н. Питюлин, А.С. Штейнберг, В.И. Юхвид і ін.) обрали інший шлях - вони створюють градієнтність безпосередньо в ході СВС, управляючи міграційними процесами у хвилі горіння багатокомпонентних систем [15, 17]. Найбільші успіхи досягнуті при створенні функціонально-градієнтних твердих сплавів у системі Ti + Ni, на

основі яких отримані два класи пластин ФГМ -"Сигма-1" і "Сигма-2" (із симетричним і несиметричним розподілом компонентів). На рисунку 7.13 наведені розподіли вмісту нікелю й твердість по Роквеллу для цих матеріалів. Пластини "Сигма-1" і "Сигма-2" можуть бути прикладом того, як за допомогою градієнтності можна поліпшувати механічні властивості матеріалу. Наприклад, значення ударної в'язкості й роботи руйнування в пластин типу "Сигма-2" в 15 і 20 разів перевищують відповідні параметри однорідного матеріалу того ж складу й в 2 рази - аналогічні характеристики кращого з відомих твердих сплавів.

6.

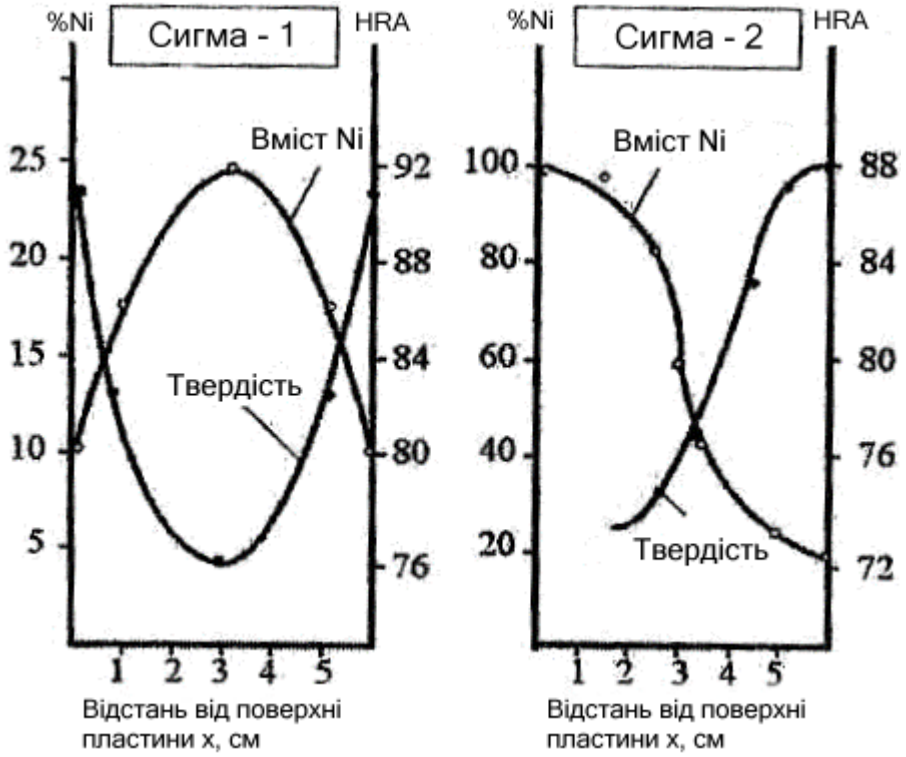


Рис.7.13. Розподіл вмісту нікелю й міцності в градієнтному матеріалі із складом Ti+Ni

ФГМ - найбільш яскравий приклад конструювання матеріалів за допомогою СВС. Ми розглянули кілька прикладів, у яких СВС, завдяки своїм чудовим особливостям (високі температури в конденсованій фазі, швидкість протікання хімічних реакцій, внутрішнє тепловиділення й інші), дозволив одержати принципово нові класи матеріалів. Можна було б також указати на аномально високу структурну міцність пористих і компактованих СВС-матеріалів у порівнянні з їхніми відомими прототипами, на підвищену чистоту, що дозволяє ефективно вирощувати монокристали із заготівель СВС, і багато чого іншого. Все це говорить про те, що передові СВС-матеріали, що мають свою власну особу, уже існують і розвиваються.

Очевидно, що створення таких матеріалів вимагає глибокого розуміння всього комплексу процесів, що протікають. Підходи, засновані на теорії горіння (макрокінетиці екзотермічних процесів), дали багато чудових результатів, однак їх виявилося недостатньо для побудови загальної теорії

СВС, тому що вони не дозволяли описати найважливішу стадію процесу - структуроутворення в продуктах горіння.

Розгляд структурних перетворень, стимульованих хімічними реакціями, разом із процесами тепло- і масопереноса й знаходження прямих і зворотних зв'язків між всіма цими процесами склали предмет нової наукової області, що одержала назву структурної макрокінетики (СМК). Ця область, що народилася в надрах проблеми СВС, націлена на створення теоретично обґрунтованих методів керування складом і будовою матеріалів, що утворяться хімічним шляхом. Є надія, що за допомогою СМК ми навчимося створювати матеріали нових поколінь із заздалегідь заданими властивостями.

Переробка продуктів горіння й СВС-порошків.

Звичайно СВС-продукти являють собою спіки або злитки, внаслідок чого для одержання порошків потрібна їхня подальша переробка. Це можна здійснити або механічним здрібнюванням, або хімічною обробкою (розчинення побічних продуктів дефектних граничних шарів). Особливе значення при здрібнюванні здобуває розмір одержуваних кристалітів. Повне здрібнювання дозволяє одержувати порошки, зерна яких просто являють собою окремі кристаліти (такі порошки називають монокристалітами). При неповному роздробленні утворяться агломераційні порошки, зерна яких містять багато кристалітів, причому такі порошки можуть бути пористими. Використовуючи багатокомпонентні СВС-продукти, можна одержувати також композитні (багатофазні) порошки. В окремих випадках метою є синтезувати продукти горіння безпосередньо у вигляді порошку й позбутися необхідності подальшого здрібнювання.

СВС-порошки можуть мати найрізноманітніші застосування, залежно від виду й розміру зерен. Субмікронні й мікронні монокристальні порошки використовуються для спікання й гарячого пресування. Грубозернисті агломератні й композитні порошки застосовують у газотермічному напилюванні. Порошки різних розмірів використовуються як абразиви й наповнювачі.

Природно, що чистота порошків має важливе значення, оскільки наявність домішок і залишків реагуючих речовин може значно змінювати характеристики спікаємих матеріалів.

У цьому напрямку виконано багато важливих робіт, що дозволило створити широкий спектр СВС-порошків і розробити різноманітні методи їхнього виробництва. "Вузьким місцем" досліджень довгий час залишалася переробка СВС-продуктів у порошкову сировину для спікання. Багато фахівців з матеріалознавства навіть вважали СВС-порошки непридатними для спікання. Їхній основний аргумент при цьому полягав у тому, що СВС-порошки, одержувані при високих температурах, є грубозернистими й містять дуже мало нерівновагих вакансій, які й сприяють процесам спікання.

Із цих причин дослідники приклали чимало зусиль протягом декількох останніх років, щоб навчитися одержувати тонкозернисті СВС-порошки (із

частками мікронних і субмікронних розмірів) і виробити оптимальні умови їхнього спікання. Були отримані важливі результати, що мають принципове значення [36, 44-51].

Процес синтезу, запропонований Patil, дозволяв одержувати тонкодисперсні порошки, які легко піддаються спіканню. Як приклад можна привести порошок оксиду цирконію, показаний на рисунку 7.14 [52]. Спікаємий матеріал є практично зовсім щільним і має дрібнозернисту структуру.

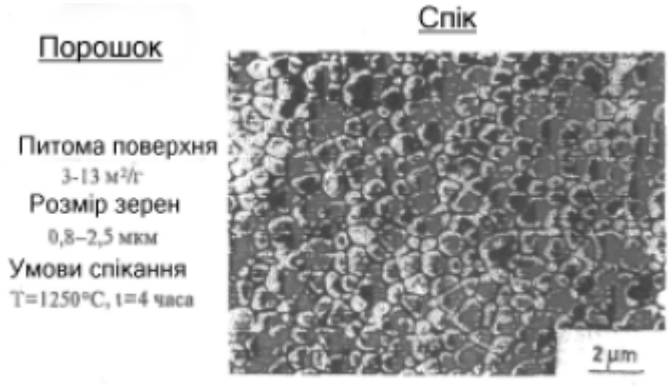


Рис. 7.14. СВС - оксид цирконію

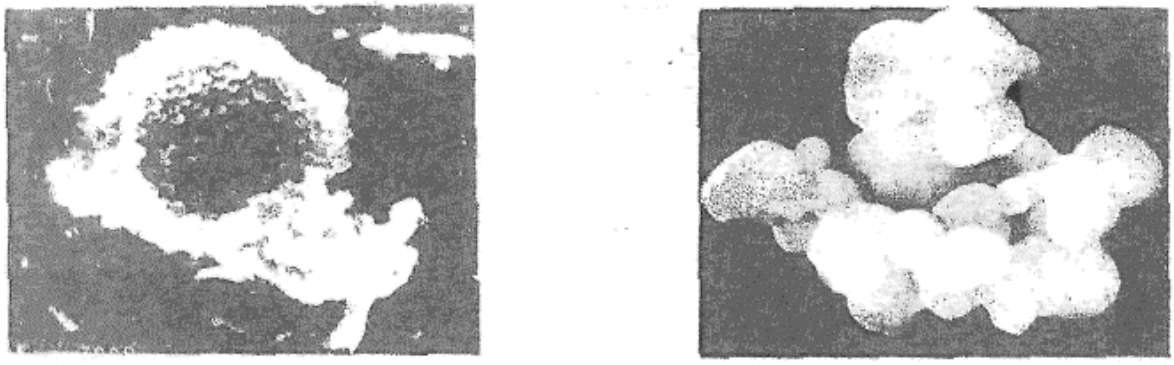
Однак головним завданням описуваних досліджень було одержання бескисневої неметалічної кераміки. У сучасному машинобудуванні важливу роль грають нітриди бору, алюмінію й кремнію, а також карбіди бору й кремнію. Властивості таких з'єднань дуже чутливі до наявності домішок, а порошки цих з'єднань звичайно спікаються із працею. Тому докладне вивчення процесів синтезу й спікання таких порошків придбало особливу важливість.

У самих останніх роботах Боровинской і її співробітників [53] були знайдені умови синтезу, що дозволяють значно знизити розміри кристалітів у неметалічних СВС-нітридах і довести їх до субмікронного рівня. Використовуючи метод хімічного диспергування, авторам удалося здійснити повне здрібнювання продуктів горіння й одержати високодисперсні порошки високої чистоти. У таблиці 7.22 приводяться результати хімічного аналізу таких порошків, що показують дивно низький зміст кисневих домішок, а також дуже високий зміст азоту в кінцевому продукті. На рисунку 7.15 наведені фотографії часток порошку нітриду алюмінію. Розмір часток нітриду алюмінію в цьому порошку становить близько 100 їм, при цьому розмір і питома поверхня зерен легко регулює.

Спікання СВС-порошків вивчалося Шаривкером і іншими [54]. Використовуючи різні умови, авторам удалося підлоги-чип, зі звичайних СВС-порошків високощільні виробу, які мають високу міцність навіть без застосування гарячого пресування. Процеси спікання нових порошків, характсри-гшм1 яким приводяться в таблиці 7.22.

Таблиця 7.22. Хімічний склад неметалевих порошків СВС – нітриду статистичні дані

BN	AlN	Si_3N_4
N 55,8-56,0 ВАГА. %	N 33,7-33,9 ВАГА. %	N 33,3-39,6 ВАГА. %
(стехіометрія - 56,4)	(стехіометрія - 34,0)	(стехіометрія - 40,0)
O(Домішки) 0,3-0,5 ВАГА. %	O(Домішки) 0,1-0,3 ВАГА. %	O(Домішки) 0,4-0,6 ВАГА. %
Fe(Домішки) <0,05 ВАГА. %	Fe(Домішки) 0,05ВАГА. %	Fe(Домішки) <0,05 ВАГА. %
B_2O_3(Домішки)~0,01ВАГА. %	Cl(Домішки)<0,005ВАГА. %	Cl(Домішки)0,007-0,008 ВАГА. %



Порожнисті агломератні частки (часткове подрібнення)

Монокристалічний порошок розмір зерен ~ 0,1мкм (повне подрібнення)

Рис. 7.15. Частки СВС – порошків нітриду алюмінію.

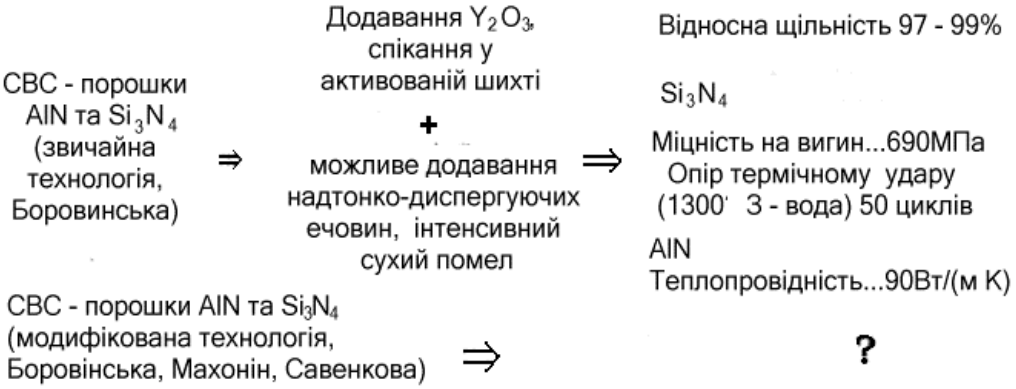


Рис. 7.16. Активоване спікання порошків нітриду алюмінію і кремнію, отриманих методом СВС.

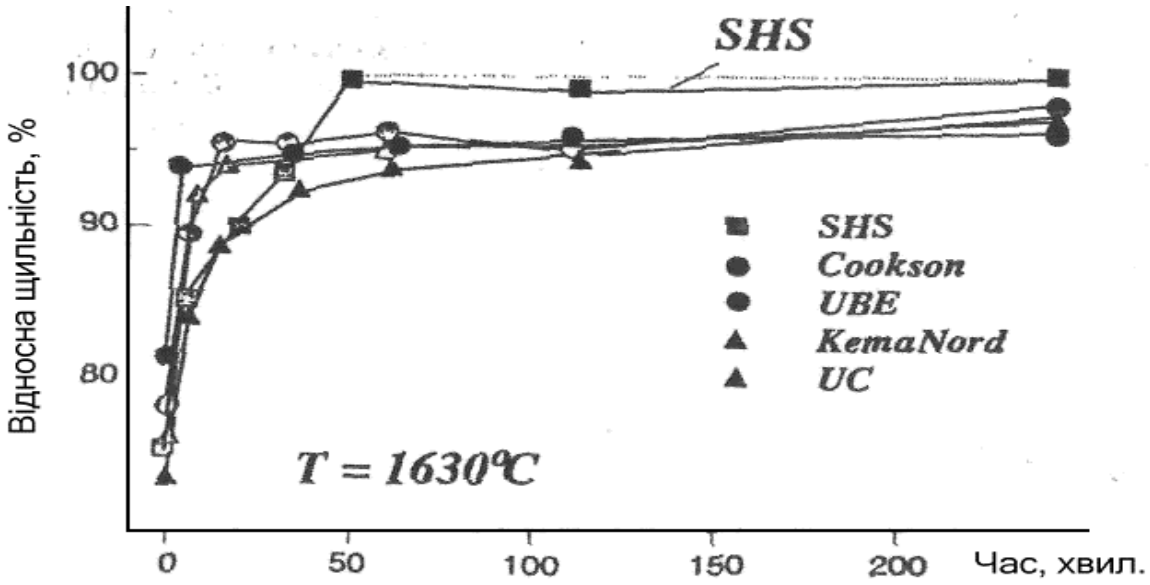


Рис. 7.17. Кінетичні криві спікання порошків Si_3N_4 [56].

Багато цікавої інформації в цій області містить Pampuch [55], де наведене порівняння кінетичних криві спікання СВС-порошків з нітриду кремнію й комерційних порошків, наведеними різними фірмами (рис. 7.17). Порівняння показує що СВС-порошки спікаються краще й забезпечують більше високу щільність матеріалів,

Основний вивід, якому можна зробити з огляду новітніх результатів по синтезі й переробці СВС-порошків, полягає в тому, що СВС-порошки по своїх основних характеристиках (чистота, морфологія, розмір зерен, спікливість) забезпечують високий технічний рівень і є цілком конкурентоспроможними стосовно порошків, одержуваними грубними або плазмохімічними методами.

Одержання виробів із заданою формою: макрооднорідні системи.

Пряме одержання виробів із заданою формою методом СВС є одним з головних напрямків досліджень і обіцяє стати в майбутньому провідною технологією в області неорганічних матеріалів. От уже майже 20 років над цим працюють багато фахівців у різних країнах (рис. 7.18),

Відмітною рисою таких процесів є одностадійність, тобто одержання готових виробів безпосередньо з хімічних реагентів. Переваги такого підходу очевидні.

Результатом цих досліджень стали вже широко відомі методи СВС-Виробництва, такі як "СВС-спікання", "силове СВС-компактування", " СВС-металургія". З останніх результатів можна відзначити роботи Меуегя [60], Левашова зі співробітниками [58, 59] і ряд інших.

Нижче ми розглянемо тільки два напрямки робіт: СВС-прокатку й динамічне СВС-компактування. Першому з них звичайно приділялося менше уваги, у той час як друге інтенсивно розвивалося останні кілька років.



Рис. 7.18. Розвиток СВС-технологій отримання виробів потрібної форми: піонерські роботи.

СВС-прокатка була запропонована вперше Клеї і його співробітниках [57], яким удалося сполучити метод СВС із прокаткою продуктів горіння. На рисунку 7.19 представлена фотографія вакуумної установки для проведення СВС-прокат.

Найкращі результати були отримані для СВС-інтерметалидів, які виявилися найбільш підходящим об'єктом для СВС-прокатки. Основна увага була приділена виготовленню смуг і аркушів з алюмініда титана (для використання в якості футеровки) і структурних матеріалів, застосовуваних в аерокосмічних технологіях. Ми також вивчили можливості виготовлення пористих виробів з цих матеріалів з метою розширення сфери можливого застосування СВС-прокатки.

У роботі Чернишова й ін. [59] вивчена залежність пористості (повних, відкритих і закритої) прокачаних матеріалів від коефіцієнта стиску при прокатці відпаленого зразка (рис. 7.20). Зменшення пористості при збільшенні коефіцієнта стиску є легкопояснювальним, однак крива для відкритої пористості має явну аномалію, тому що при певних значеннях коефіцієнта стиску спостерігається зростання відкритої пористості. Ця аномалія може бути пояснена тільки з урахуванням мікроструктури матеріалу. Авторам роботи вдалося одержати смуги й аркуші з алюмініда титана з мінімальною загальною пористістю близько 3 %.

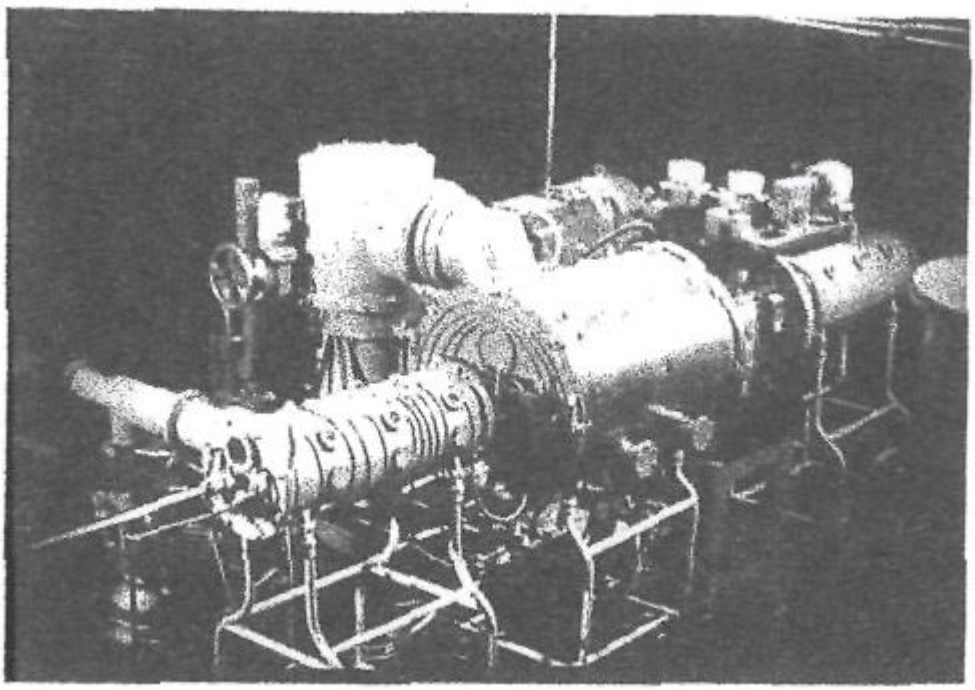


Рис. 7.19. Вакуумна прокатна установка.



Рис. 7.20. Вакуумне СВС-плющення інтерметалідів

У таблиці 7.23. наводяться дані по дослідженнях в області динамічного СВС-компактування. Два основних напрямки робіт засновані на сполученні СВС із ударним штампуванням продуктів або їх компактуванням під впливом ударної хвилі. Хоча ці дослідження почалися в Росії, надалі лідерство перейшло до американських учених, серед яких необхідно відзначити групу, очолювану Meyers.

Таблиця 7.23. Розвиток методів динамічного СВС-компактування

Тип дії	Дослідницька група		Матеріали
СВС+ ударне штамп ування	Група Meyers	J.C.LaSalvia (USA)	TiC, TiC+Ni, TiC+(Ni-Mo), (TiC-TiN)+(Ni-Mo), Ti+TiNi, TiNi, TiB_2+SiC
		D.A.Hoke (USA)	TiB_2, TiB_2+Ni, TiB_2+BN,
		Nüler (USA)	TiC, TiB_2
		L.W. Meyer (Germany)	TiC, TiB_2
		D.K.Kim (Korea)	TiC+SiC, TiB_2+SiC, TiNi, Ti_3Al
		J.M.Jamet (France)	TiB_2+Al_2O_3
СВС + вибух	Гордополов (Росія)		TiC,(TiC-Cr_3C_2)+Ni, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
	Thadani (USA)		TiC
	Rabin (USA)		TiC+Al_2O_3, (Zr_xNb_{1-x})C

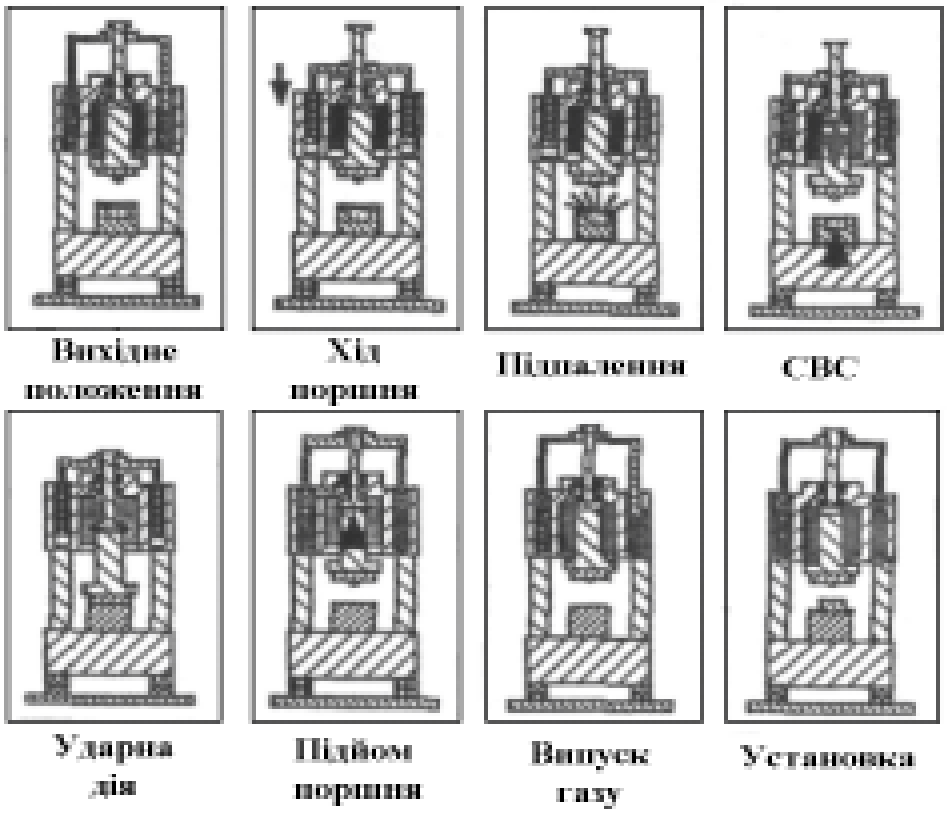


Рис. 7.21. Робота установки ударного СВС-штампування

На рисунку 7.21 [60] представлена послідовність операцій при СВС-штампуванню. Зразок у гарячому стані штампується кравець, що рухається зі швидкістю близько 10 м/сек і ущільнює зразок. За часом впливу па зразок цей є проміжним між двома іншими, добре відомими методами: СВС-пресуванням і підривним компактуванням СВС-продуктів.

Важливою особливістю роботи групи було проведення докладних матеріалознавських досліджень продуктів, одержуваних ударним

штампуванням. Цікаві структурні особливості помітні на двох фотографіях (рис. 7.22), отриманих просвітчастою електронною мікроскопією. На лівій фотографії показана потрійна крапка на границі зерен у матеріалі ПС. Як і у всіх матеріалах, одержуваних ударним штампуванням, спостерігається "чиста" границя зерен. На правій фотографії представлено з більшим збільшенням кристалічне зерно карбіду титана зі слідами дислокації, причому багато дислокацій містить і собі субструктури, що вказують на процеси відпалу, що протікають при охолодженні. Думаю, що подальші докладні дослідження структури кінцевих продуктів повинні сполучатися з макрокінетичними дослідженнями, що дозволить науково обґрунтувати методику регулювання процесів структуроутворення.

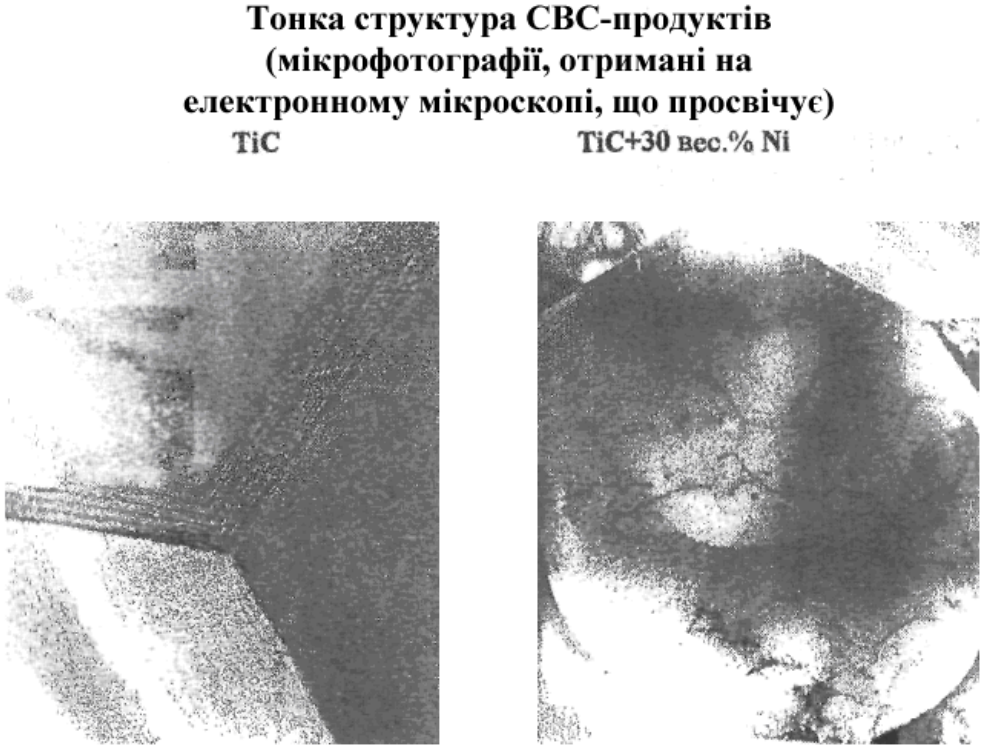


Рис. 7.22. СВС + ударна штамповка

Дуже пінними представляються експерименти по ударному впливі з використанням вибухових речовин. На рисунку 7.23 представлені дві схеми такого впливу, запропоновані авторами роботи [61]. В одній з них (малюнок праворуч) здійснюється осьове ущільнення, а в другий - радіальне. Всі відомі підривні пристрої можуть бути віднесені до зазначеного двох типам.

На рисунку 7.24 показане підривний пристрій, використане Гордопоповим для одержання аркушів з надпровідної кераміки при радіальній схемі ущільнення продуктів. Інший пристрій, застосовуваний, групою [62] для аксіального ущільнення, показане на рисунку 7.25. Модифікацією цієї схеми є й метод, з так званим "м'яким" впливом вибуху (за рахунок використання середовища, що передає тиск), що зближає описуваний метод з гідростатичним СВС-пресуванням (рис. 7.26).

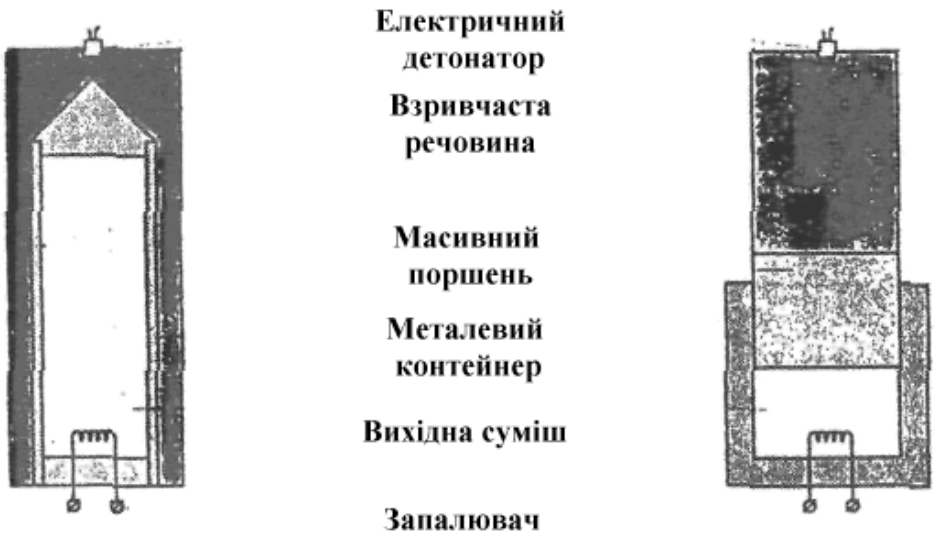


Рис. 7.23. Типи експериментальних установок
для вивчення процесів СВС-детонатор

Дослідження із впливу ударних навантажень у СВС пов'язані з рішенням двох завдань: одержанням високощільних матеріалів до запобіганням росту зерен у продуктах внаслідок рекристалізації. Аналіз уже отриманих даних показує, що в обоє напрямків).

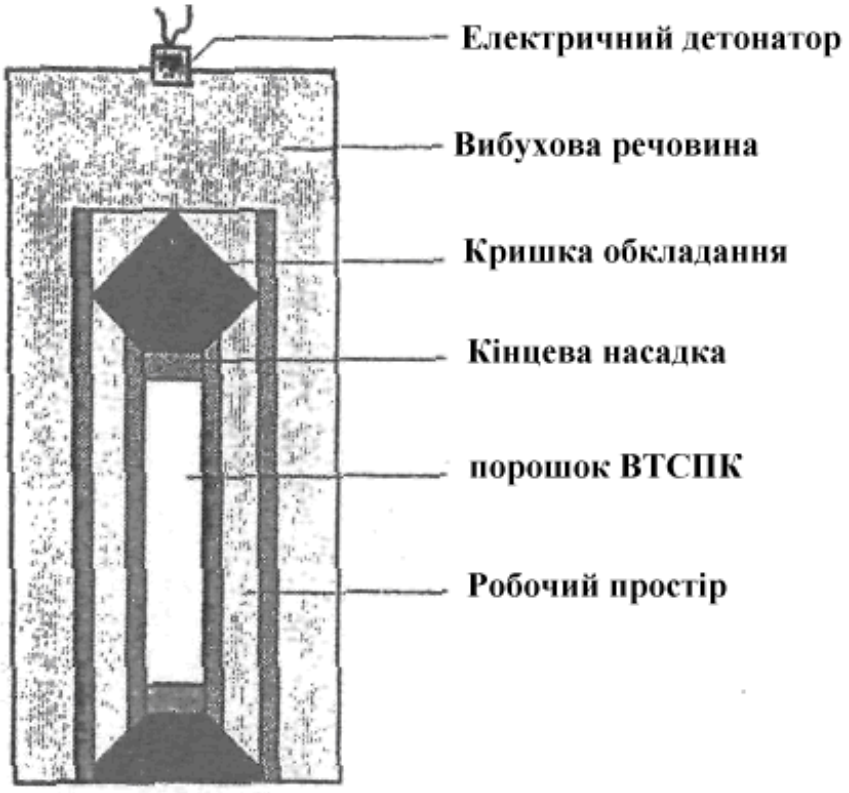


Рис. 7.24. Вибухова установка [61].

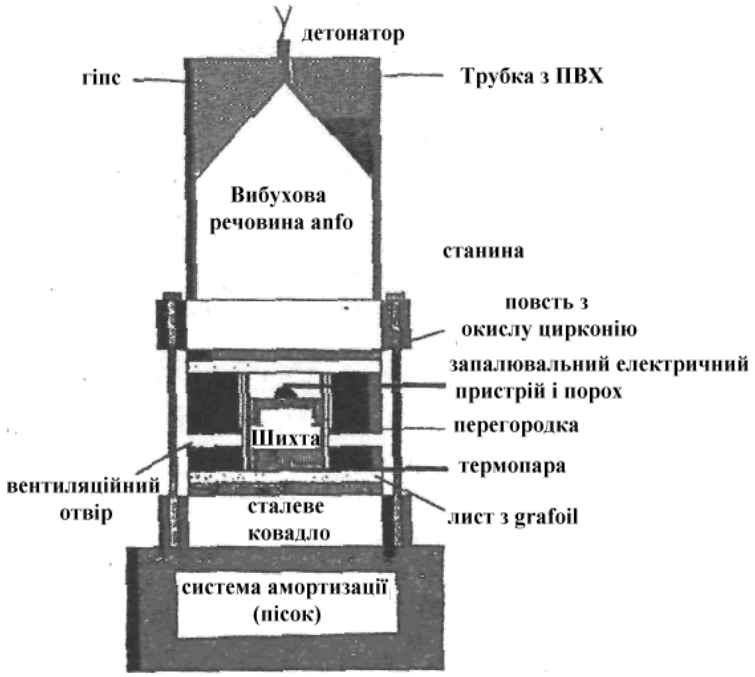


Рис. 7.25. Вибуховий пристрій [62].

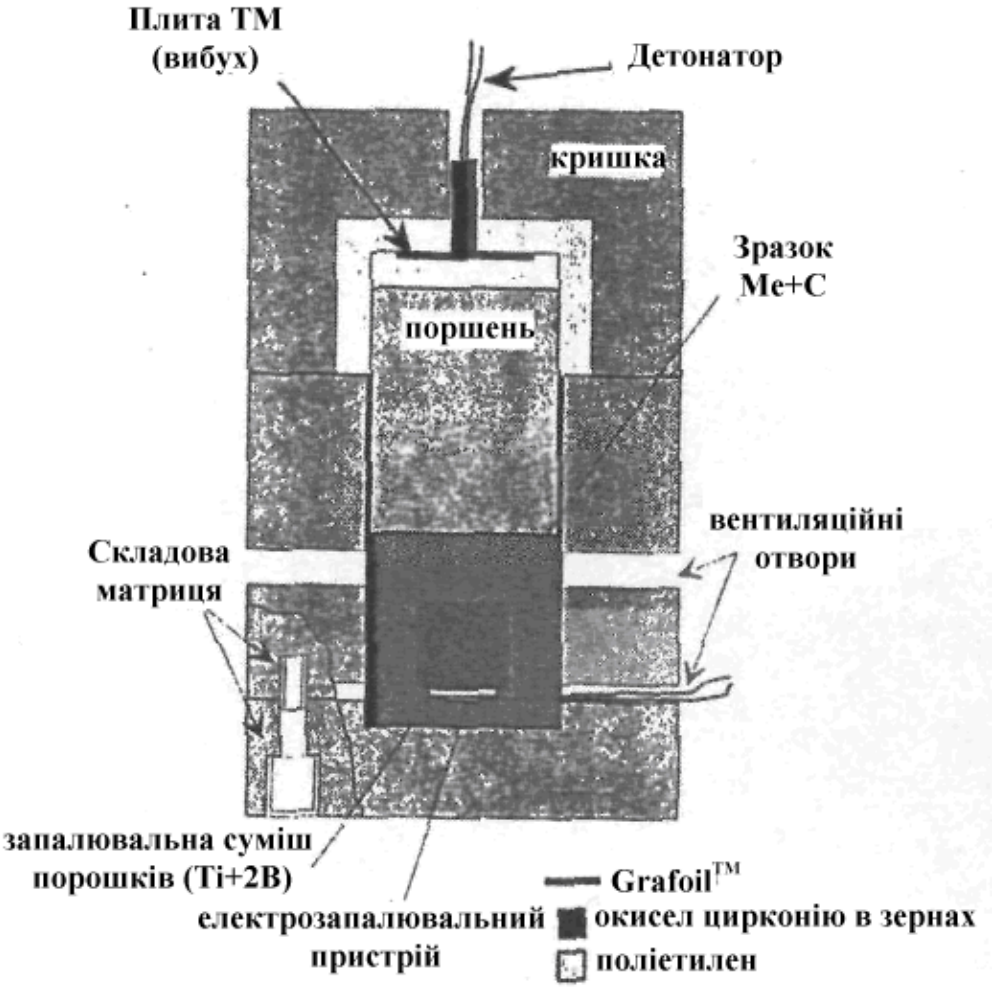


Рис. 7.26. Установка динамічного
СВС-компактування карбідів

7.3. Макронеоднорідні матеріали.

Мікроскопічно неоднорідні системи являють собою новий клас матеріалів. Утворення макронеоднорідних структур при СВС було відомо вже давно, оскільки при найперших експериментах по горінню матеріалів в азоті спостерігалося утворення неоднорідних продуктів (через режими поверхневого горіння). Однак на початкових етапах досліджень утворення таких матеріалів уважалося просто невдачею експерименту, а самим матеріалам не надавалося ніякого значення.

Уперше макронеоднорідні структури були цілеспрямовано отримані в досвідах по нанесенню СВС-покриттів і СВС-сварки тугоплавких деталей. Пізніше дослідники навчилися одержувати, багатошарові матеріали силовим СВС-компактуванням (при якому шари з різних речовин, накладені один на одного, піддаються після згоряння ущільненню). В останні роки бурхливий розвиток одержали так звані функціонально-градієнтні матеріали (ФГМ), що мають велике практичне значення.

Методи, використовувані при одержанні матеріалів цього типу, досить різноманітні й містять у собі СВС і тепловий вибух з наступним динамічним компактуванням і, при необхідності, підведенням зовнішньої енергії; СВС-лиття й СВС-наплавку; СВС-електрозварювання й газотранспортне нанесення покриттів.

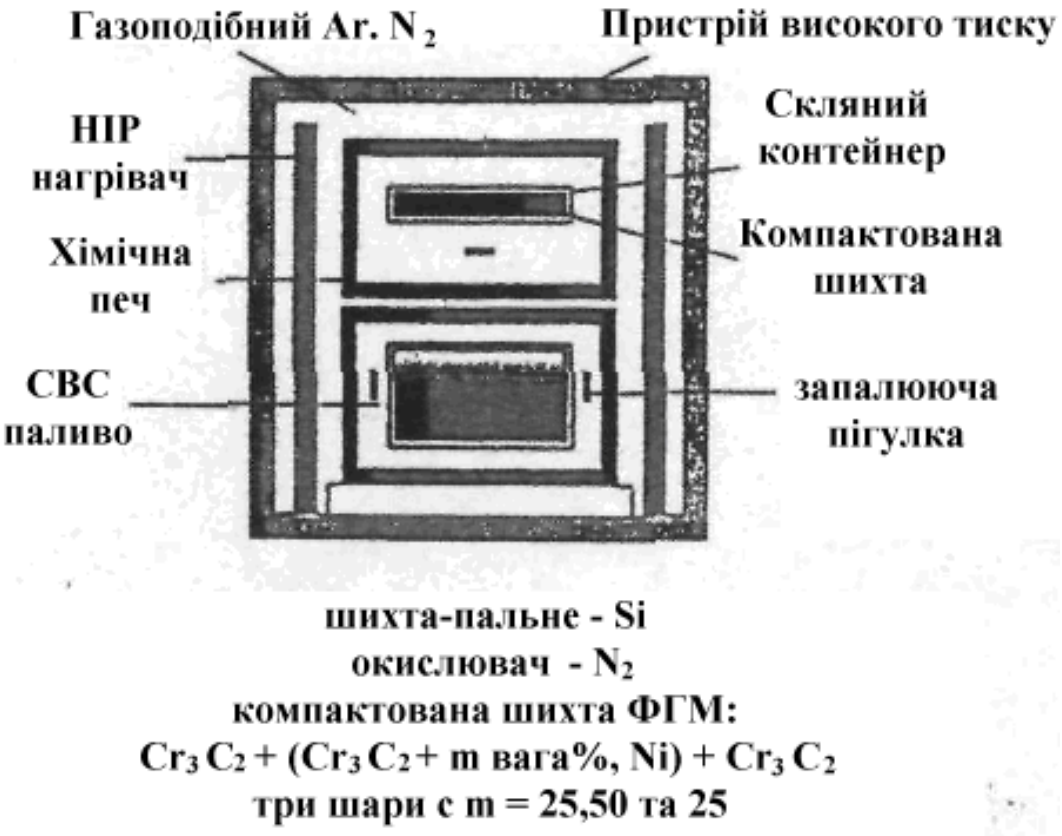


Рис. 7.27. HIP-спікання у СВС-печі

Miyamoto і *ін.* [64] запропонували новий метод одержання функціонально-градієнтних матеріалів з низькокалорійних вихідних сумішей, при якому використовується комбінація технологій СВС і H1P (гаряче ізостатичної пресування). Використовуючи принципово нову ідею "хімічної печі", запропоновану для СВС-технологій Масловим і Боровинською в 1974 р. [65], M1yato1про спроектував новий тип хімічної печі для проведення процесів спалювання порошків кремнію в азоті під високим тиском (рис. 7.27). Тепловиділення при хімічній реакції витрачається на нагрівання HIP-контейнера з розміщеною в ньому шихтою, що забезпечує більше повне спікання. У такій системі процес СВС відбувається тільки в хімічній печі, а гаряче пресування застосовується, в основному, для спікання хімічно інертних порошків. Miyamoto показав високу ефективність пропонованого методу й гарні перспективи його практичного використання. Електроенергія в процесі не затрачається, використовувану кремнієву сировину дуже дешево (відходи, вартістю 1 долар за кілограм), Si_3N_4 може бути використане для виробництва вогнетривів абразивів, а одержувані функціонально-градієнтние матеріали мають високу повноту компактування. На рисунку 7.28 показаний розподіл змісту нікелю й твердість по Віккерсу по глибині одержуваних таким метолом градієнтних пластин. Наведені дані свідчать, що асиметрії вихідної структури фактично зберігається й після спікання.

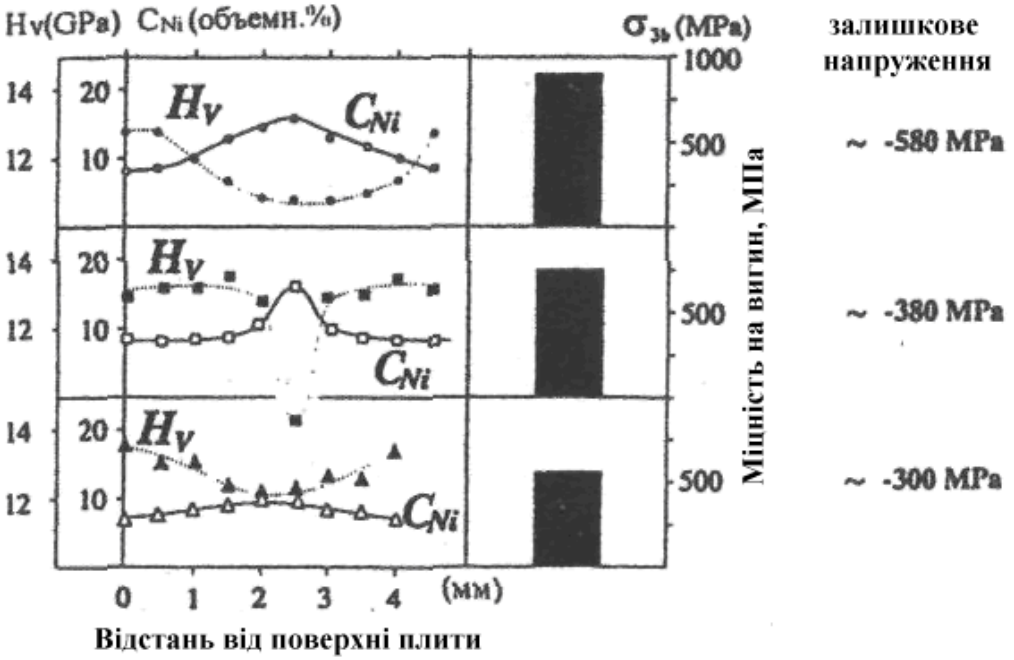


Рис. 7.28. HIP-спікання в СВС-печі: розподіл концентрації у ФГМ при різних співвідношеннях інгредієнтів для $Cr_3C_2/Ni/Cr_3C_2$.



Рис. 7.29. Приготування багатошарового композиційного типу метал-інтерметалід

Можна привести ще один приклад, пов'язаний зі створенням так званих метал-інтерметалевих композитів. Для одержання таких матеріалів Rawers і його співробітники [66] використовували замість порошків фольгу. Вони готували багатошарові структури, у яких, як показано на рисунку 7.29, шари фольги з різних металів (нікель, титан, залізо або сталь) перекладалися алюмінієвою фольгою. Отримані зразки (зі структурою типу "сендвіч") містилися в індукційну піч і нагрівалися до крапки плавлення алюмінію, після чого в них здійснювалася СВС-реакція (звичайно, очевидно, у режимі виродженого теплового вибуху). Остаточно структура формувалася при додатку різних динамічних навантажень.

Експерименти Rawers в аналогічні згаданими вище роботам Shteinberg-Munir - на кінетичних особливостях процесу. Різниця обумовлена тільки методами ініціювання реакції й режимами її протікання. Крім того, у роботах Rawers увага сфальцьована на матеріалознавських аспектах завдання, а в роботах Shteinberg-Munir - на кінетичних особливостях процесу.

На рисунку 7.30 представлена фотографія перетину багатошарового зразка, на якій чітко виділяються шари, що чергуються, нікелю й аломініду нікелю. Причому в системі відсутній процес, що титрував алюміній. Інтерметалевий шар, утворюючийся в результаті реакційної дифузії, є багатофазним, і його фазовий состав міняється в процесі відпалу. Автори виявили втрату алюмінію внаслідок "видавлювання" його розплаву при стиску багатошарової структури. Саме таким видавлюванням пояснюються аномальні залежності загальної товщини шару, що утвориться, продуктів від товщини фольги.

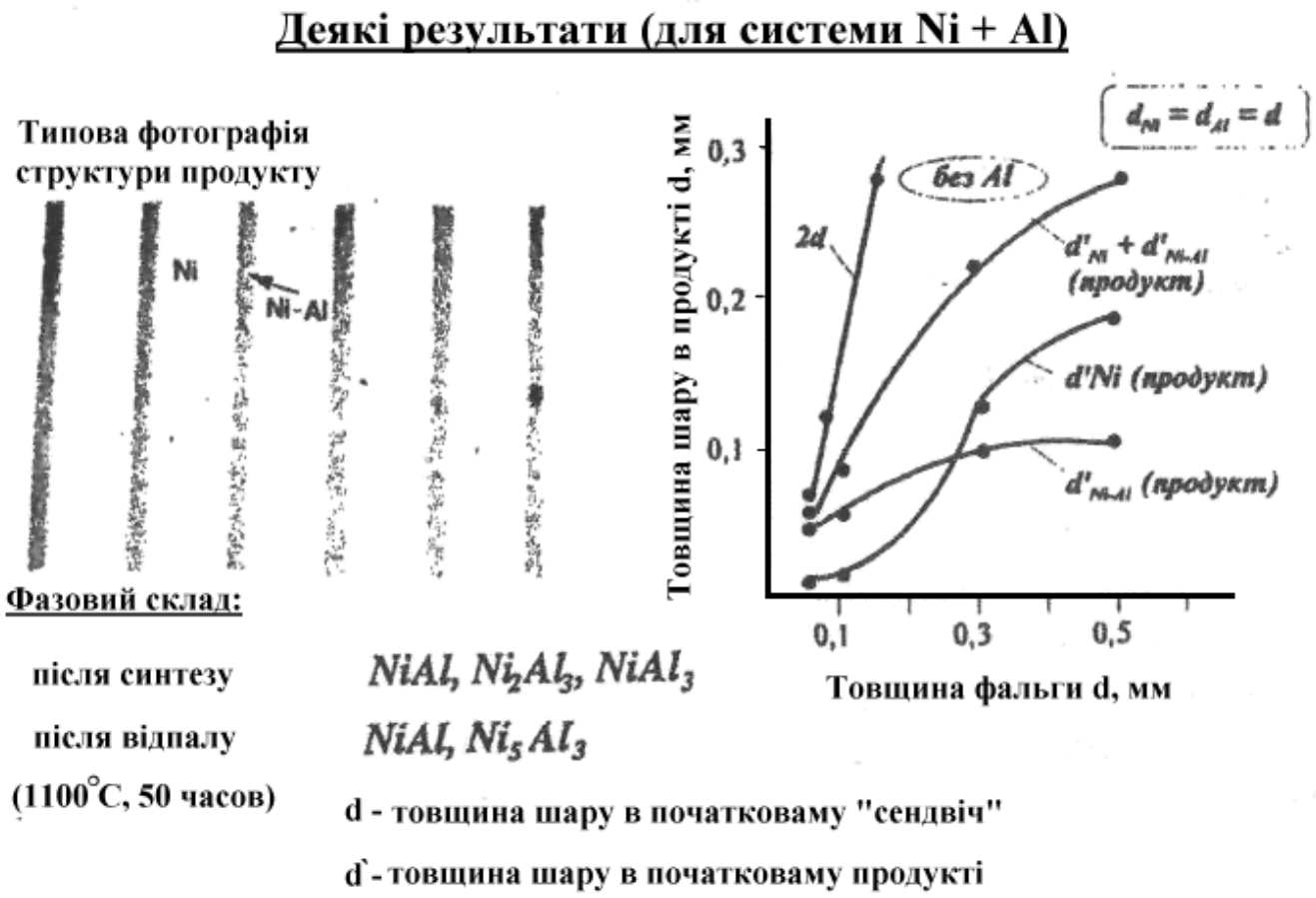


Рис. 7.30. Приготування багатошарових композитів типу метал-інтерметалід

Ohianagi зі співробітниками [67] запропонували використовувати хімічну піч із сумішшю титана й сажі, у якій методом СВС ініціюється взаємодія між вуглецевим блоком і нанесеним на нього кремнієм (рис. 7.31). Після проведення процесу й охолодження печі вуглецевий блок виявляється покритим тонким шаром карбіду кремнію (з товщиною біля 2-10 мкм). Практичною метою цієї роботи є захист вуглецю від окислювання при високих температурах. Кінетичні криві окислювання графіту підтверджують високу ефективність цього методу.

У цілому, дослідження макронеоднорідних матеріалів являють собою один із самих перспективних напрямків у розвитку СВС**.** Уже досягнуті значні успіхи, але, на мою думку (звичайно, воно може бути й помилковим), проробленa робота усе ще є недостатньою. Багато експериментів, цікаві за задумом і експериментальною методикою, не дають достатньої інформації про механізми процесів, особливо відносно масопереносу реагентів і продуктів.

Крім цього, найчастіше експерименти не мають конкретної спрямованості й не мають на увазі практичного використання, результатів.

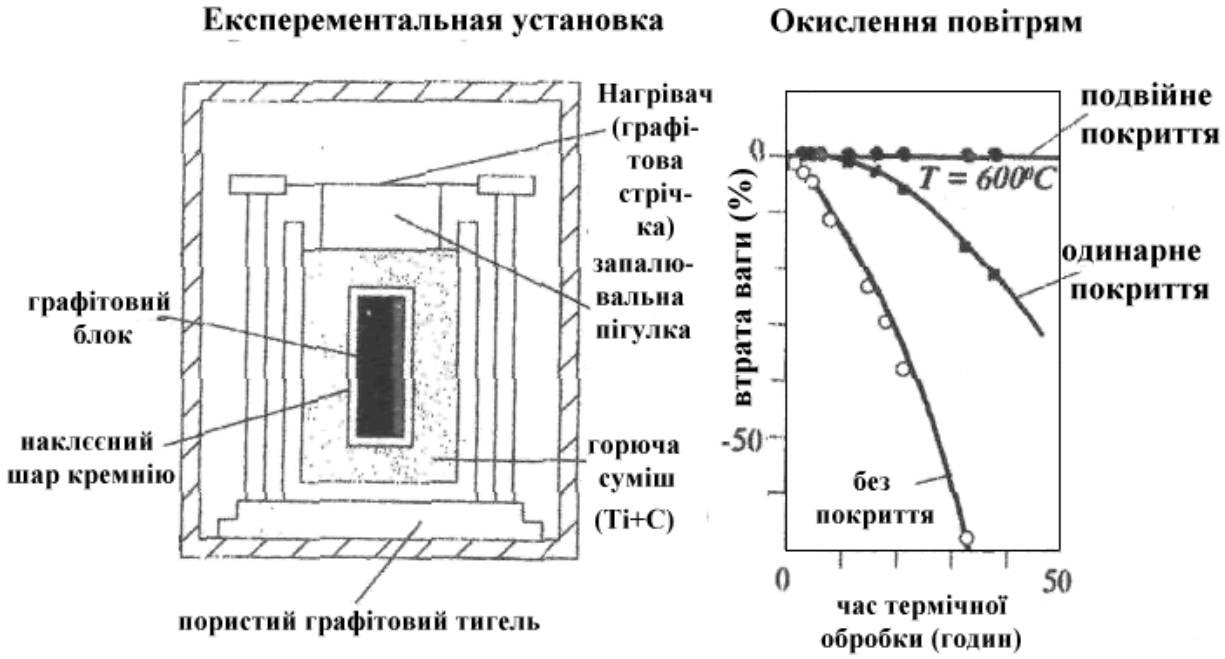


Рис. 7.31. Нанесення покриття з SiC на вуглецевий блок методом СВС

Для подальшого розвитку дослідженні макронеоднорідних структур і реалізації перспектив цього напрямку, нам необхідно, насамперед, ясне розуміння завдань і вимог сучасної техніки.

7.4. Розвиток нових матеріалів отриманих в умовах СВС.

Вище вже розглядалися деякі матеріалознавські аспекти СВС і приводилися приклади різних матеріалів, синтезованих цим методом. Однак, поза всяким сумнівом, можливості СВС не обмежуються зазначеними матеріалами, і робота в цьому напрямку триває. Зараз знімання дослідників прикуте до таких проблем, як одержання неорганічних матеріалів у вигляді нанорозмірних порошків, волокон, спінених матеріалів, монокристалів і анізотропної кераміки. У роботі [68] описані нові класи матеріалів, що мають практичну цінність, і нові типи виробів, одержуваних методом СВС.

Проблема одержання монокристалів уже давно привертала увагу дослідників в області СВС, однак дотепер ще не було публікацій, спеціально присвячених прямому синтезу монокристалів.

Otany запропонував вирощувати монокристали зі СВС-продуктів і показав, що вони мають досить високу чистоту. Цей підхід одержав розвиток. Коштовні результати були отримані Козицким і Писарськими [69] в Одеському державному університеті, які виявили більші кристали сульфіду цинку серед продуктів горіння суміші порошків цинку, і сірки (рис. 7.32). Автори пояснили цей факт догоранням, при якому за фронтом горіння забезпечуються оптимальні температурні градієнти для росту кристалів. Цілеспрямована робота з вирощування кристалів безпосередньо у хвилі горіння є досить багатообіцяючою й, безумовно, повинна бути продовжена.

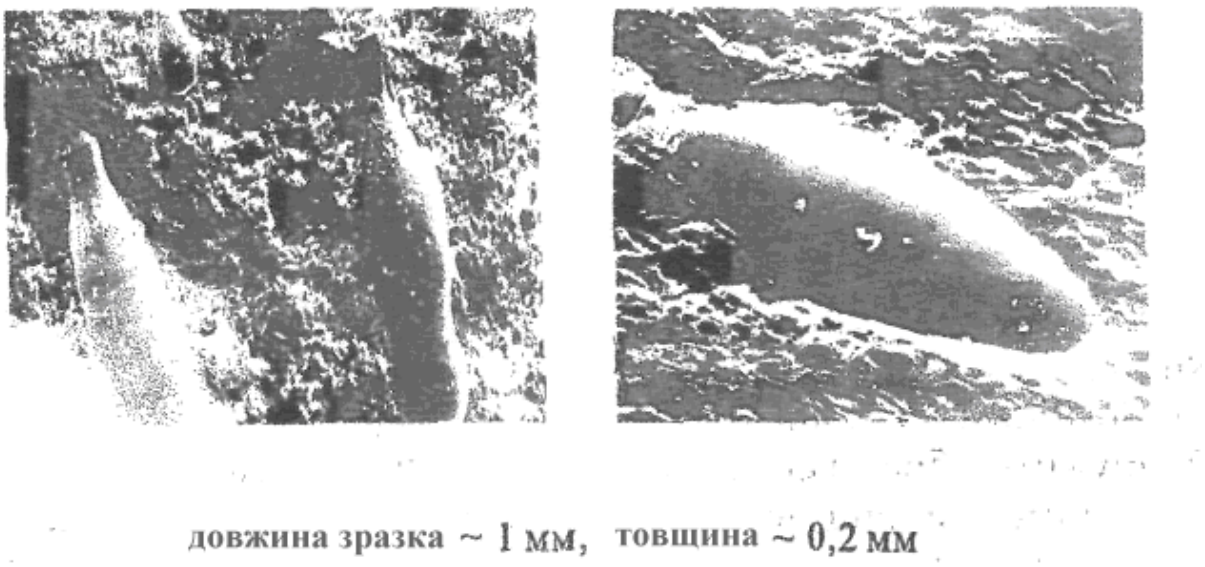


Рис. 7.32. Великі кристали ZnS, отримувані горінням в системі Zn+S.

На рисунку 7.33 приводяться фотографії волокон, виявлених серед продуктів горіння. Утворення таких волокон неодноразово спостерігалося Боровинською і її співробітниками [70] у СВС-реакторах при роботі щільної установки по виробництву порошків. Утворення волокон зв'язували з газофазними реакціями, що протікають при частковій газифікації реагентів (випар, реакції за участю домішок), однак, на жаль, не було проведене дослідження умов синтезу й морфології волокон.

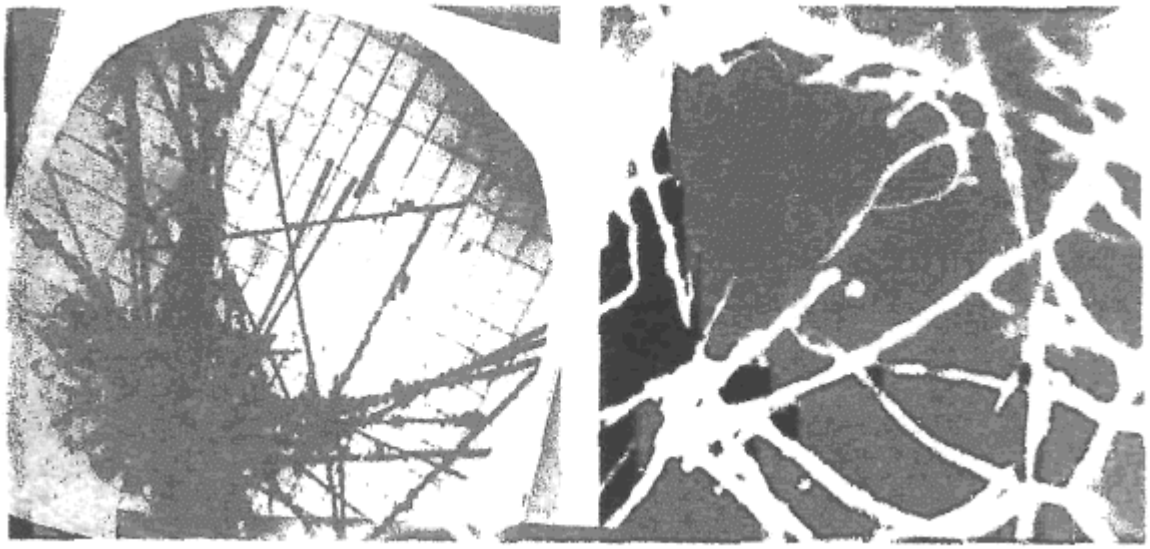


Рис. 7.33. Волокна з бескисневих тугоплавких
з'єднань, що утворюються в СВС-реакторах.

Робота в цьому напрямку була недавно продовжена Мооге [71], що здійснив алюмотермічну СВС-реакцію в атмосфері хлориду водню (рис. 7.34). У процесі реакції відбувається спочатку хлорування алюмінію» а потім

утвориться оксид алюмінію у вигляді волокон. Мооге також удалося виявити утворення дуже дрібних часток діборіда титана при взаємодії порошків титана й бору. Введення добавок хлориду водню або інших газів з аналогічною дією може стати ефективним засобом регулювання СВС-процесів.

Для регулювання розміру утворяться при СВС-процесі зерен використовуються різні прийоми. Yuan зі співробітниками [72] одержав субмікронні порошки діборіда титана й нанометричні порошки алюмініду нікелю за рахунок використання спеціальних умов (розведення шихти легкоплавким розріджувачем і тривала механічна її обробка) (рис. 7.35). Ці дані показують, що розмір часток, що утворяться при СВС-процесах, може регулюватися в широких межах.

Дуже цікавим представляється одержання СВС-композитів з наповнювачем у вигляді кристалів алмаза, оскільки комбінація твердості алмаза з більше "м'якими" характеристиками СВС-продуктів дає можливість одержувати унікальні композити, досить перспективні для використання в металообробці. Основне завдання полягає в знаходженні умов, що забезпечують збереження алмазної фази при горінні. Левашов і співавтори [73] показали, що головним фактором руйнування алмазів є хімічні реакції в зоні горіння. Їхній вплив виявляється значно сильніше, ніж дія високих температур.

Автори прийшли до виводу, що збереження алмазної фази може бути забезпечено швидким горінням бескисневих композицій, з наступним швидким охолодженням продуктів. Більш докладно був вивчений синтез композитів типу "алюмінід нікелю-алмаз". На рисунку 7.36 показана фотографія "замороженої" зони горіння системи титан-сажа-алмаз, на якій чітко простежується утворення шаруючи карбіду титана на поверхні кристалів алмаза. Було організовано спільне дослідження в цій області із групою, очолюваної Koizumi.

$$3TiO_2+3Ba_2O_3+10Al \xrightarrow{HCl(газ)} 3TiB_2+5Al_2O_3\,(вуса)$$

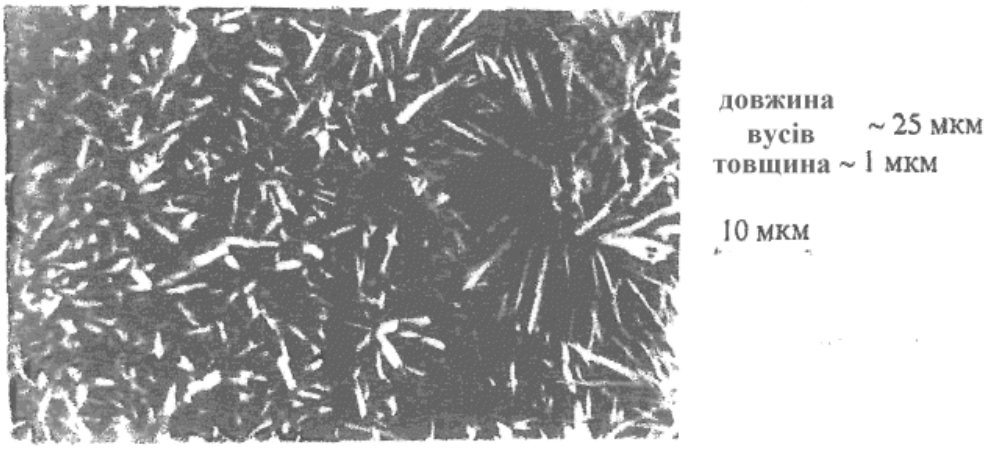


Рис. 7.34. Ниткоподібні кристали (вуса) з окислу алюмінію.

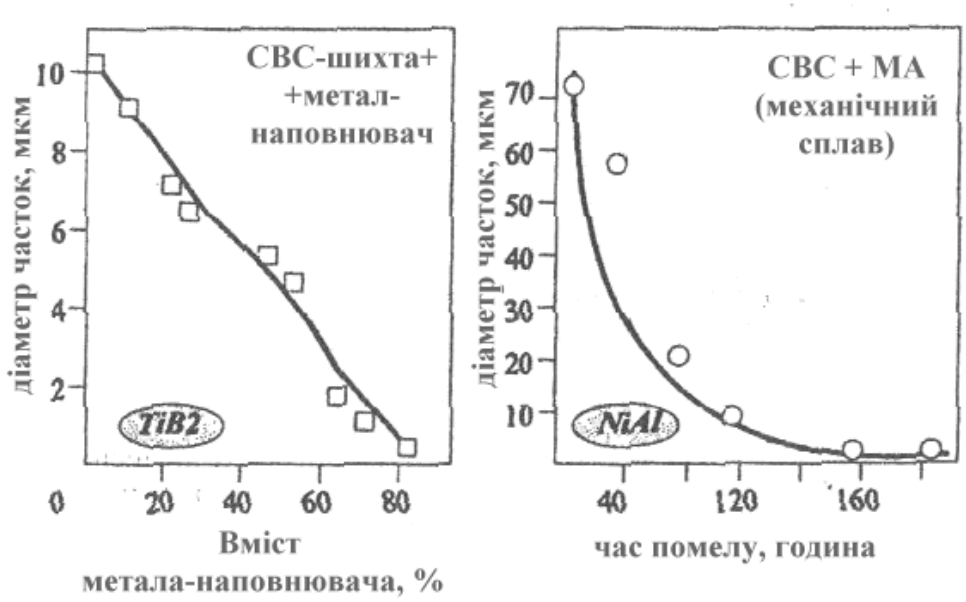


Рис. 7.35. Здобуття субмікронних і нанометричних часток методом СВС



Утворення TiC на поверхні монокристалів алмазу в зоні горіння (затриманий фронт горіння "заморожування" процесу)

Рис. 7.36. СВС-композити, що містять алмаз

За останні кілька років у Росії й Казахстані було проведено інтенсивне вивчення синтезу каталізаторів методом СВС. Існує багато експериментальних даних, що свідчать про високу каталітичну активність СВС-продуктів. Частина таких даних приводиться в таблиці 7.24. Дивними представляються результати, отримані з нікелем Ренея (кістяковий нікелевий каталізатор). При одній і тій же питомій поверхні, каталітична активність СВС-продукту виявляється в 4-5 разів вище, ніж у комерційного каталізатора з таким же хімічним складом. Причина цього, очевидно, полягає в тім, що поверхня СВС-продуктів має морфологічні особливості, що сильно впливають на каталітичну активність.

Ще більш цікаві результати отримані зі складними СВС-окси-нітридами. Було виявлено, що їхня каталітична активність стосовно

нейтралізації вихлопних газів автомобілів виявилася такий же, як і в комерційних каталізаторів, що містять благородні метали. Методом СВС удалося також синтезувати стільникові структури з формою, близької до заданого, що відкриває нові обрії для використання СВС автомобільної промисловості.

Таблиця 7.24. Нові типи СВС-каталізаторів

СВС-каталізатори	Хімічна реакція	Комерційний аналог	Переваги
Нікель Ренея	гідрування хімічних сполук $RCH=CH_2+H_2\rightarrow RCH_2CH_3$	Синтез в розплаві (пічний метод)	підвищення каталітичної активності в 2-3 рази
Купрат ітрію-барії	окислювальне скріплення метану $2Ch_4+O_2\rightarrow C_2H_4+2H_2O$	відсутні	стабільна активність не менше 100 годин, висока селективність.
Багатокомпонентний оксинітрід	нейтралізація вихлопних газів $2CO+O_2\rightarrow 2CO$ $C_nH_m+(n+m/4)O_2\rightarrow nCO_2+m/2H_2O$	благородні метали (Pt, Pd, Ru, Rh) і окисел алюмінію на підложці з кордієриту	низька вартість каталізатора, економія благородних металів

У якості ще одного приклада успішного рішення матеріалознавських проблем можна, привести. Одержання інструментів із вставками з. Надтвердого СВС-матеріалу Boronite. Набір таких інструментів показаний на рисунку 7.37. Матеріал виготовляється з нітриду бору (кубічна структура) зі СВС-Наповнювачем. Додавання СВС-продуктів підвищує ударну міцність різальних інструмент, що дає можливість широко використовувати такі надтверді матеріали в металообробних виробництвах.

На рисунку 7.38 наведена фотографія мішені, використовуваної в магнетронах і іоноплазмових напилювальных пристроях. Такі мішені виготовляються СВС-пресуванням і можуть застосовуватися в технологіях осадження резистивних плівок при виготовленні тонкошарових нагрівальних елементів, а також при нанесенні зносостійких і корозійностійких покриттів. Виробництво цих мішеней уже освоєно в промисловому масштабі на пілотній установці Московського інституту сталі й сплавів.

При бажанні можна було б привести ще дуже багато даних, що підтверджують практичну значимість СВС-процесів і одержуваних при цьому продуктів.

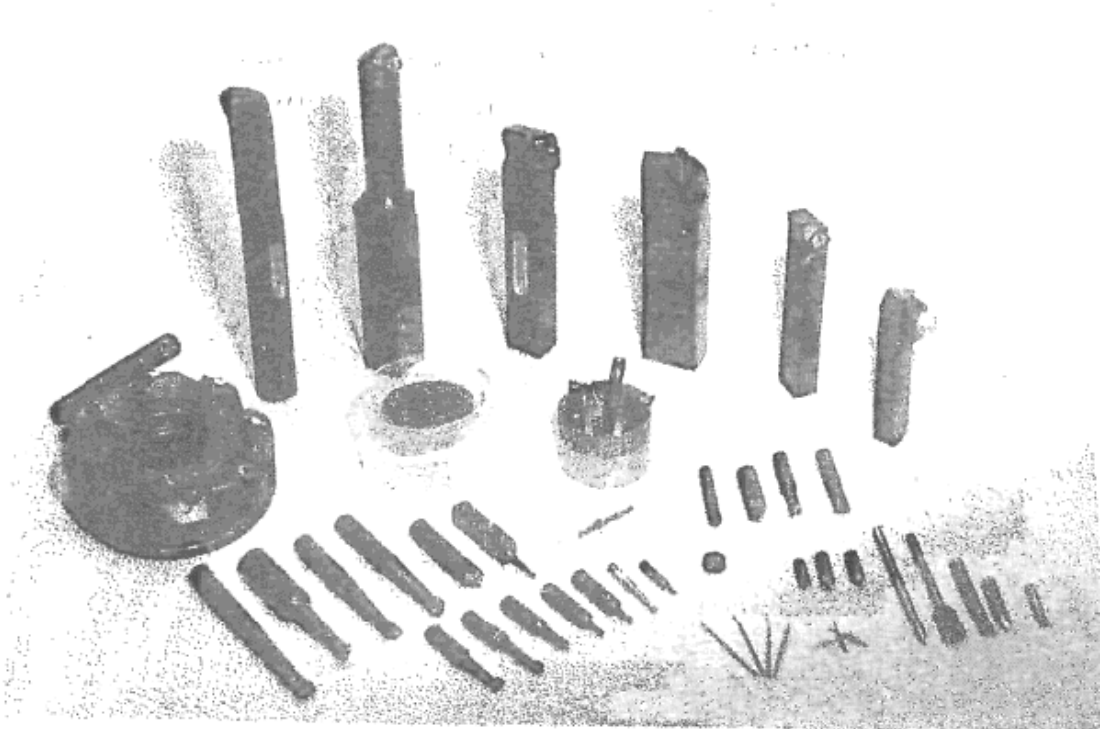


Рис. 7.37. Ріжучий інструмент зі вставками з надтвердого матеріалу «Boronite»

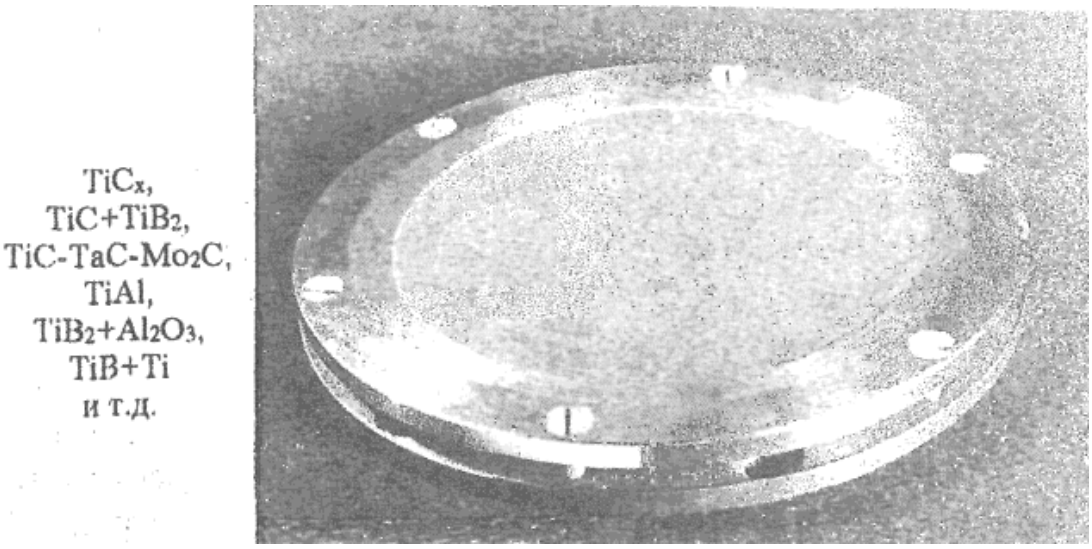


Рис. 7.38. СВС-мішень для магнетрона і іоноплазмового напилення, отримана методом СВС.

У якості ще одного приклада успішного рішення матеріалознавських проблем можна, привести. Одержання інструментів із вставками з. надтвердого СВС-матеріалу Boronite. Набір таких інструментів показаний на рисунку 7.37. Матеріал виготовляється з нітриду бору (кубічна структура) зі СВС-Наповнювачем. Додавання СВС-продуктів. Підвищує ударну міцність різальних інструмент, що дає можливість широко використовувати такі

надтверді матеріали в металообробних виробництвах ("службові" характеристики) і економічні, які варто враховувати на двох рівнях: первинному, дня виробників (вартість виробництва), і вторинному, для споживачів (економічний ефект від використання). Фізична природа використовуваних процесів така, що ефективність СВС як промисловий метод представляється очевидної. Цей висновок випливає з розгляду основних специфічних особливостей СВС: висока швидкість, саморозігрівши до високих температур (замість зовнішнього нагрівання), відсутність зовнішніх нагрівальних пристроїв і простота використовуваного встаткування. Однак необхідно ще врахувати фактори, пов'язані з вихідними матеріалами, що відразу ускладнює розгляд і вимагає більше точного економічного розрахунку в кожному окремому випадку, а також деякого аналітичного підходу. За останні кілька років у цій області був досягнутий деякий прогрес, і зараз майже кожна стаття, присвячена СВС-виробництву, крім даних про речовини, матеріали, вироби й покриттях, містить також порівняння фізичних і функціональних параметрів СВС-продуктів з існуючими аналогами. Розглядаються також і економічні аспекти. Варто підкреслити, що дослідження економічної ефективності часто дуже утруднені тим, що інформація, необхідна для порівняння, як правило, ставиться до категорії "know-now" і є малодоступною.

Таблиця 7.25. Порівняльний аналіз характеристик порошків нітриду алюмінію

Хімічний склад вага.% Питома поверхня, м/г	СВС			Пічний синтез		
	комерц. чистий	Вис. Чист	Нова марка	ART USA A-100	«Істарк» Німеччина (Grade-BC)	Японія Токуяма Soda UNF
Азот, (N)	32,7	33,9	33,9	33,0	33,3	33,4
Домішковий кисень, (O)	0,6	0,3	0,1-0,2	1,0	2,3	1,0
Домішкове залізо, (Fe)	0,12	0,07	0,007	0,005	100ppm	20ppm
Питома поверхня	1,5	2,0-20		2,5-4,0	1,0-8,0	3-4

Нижче розглянуті деякі конкретні приклади аналізу ефективності. У таблиці 7.25 рівняються параметри порошків нітриду алюмінію, отриманих методом СВС, з комерційними порошками того ж типу, виробництва провідних фірм. Всі СВС-порошки відрізняються високим змістом основної речовини (азоту) і низьким рівнем домішок кисню. Поки СВС-порошки уступають комерційним аналогам по змісту домішок заліза, що може бути знижене за рахунок використання більше чистих позовних матеріалів. Сам

факт наявності різних марок СВС-порошків показує, що методи їхнього одержання постійно поліпшуються.

У таблиці 7.26 рівняються технічні характеристики ріжучих пластин з матеріалу СТИМ-5, отриманих СВС-пресуванням, з аналогічними виробами, комерційно доступними в Росії. Порівняння показує явна перевага СВС-продуктів. Хотілося б звернути увагу па дуже широкий діапазон умов використання пластин, одержуваних методом СВС.

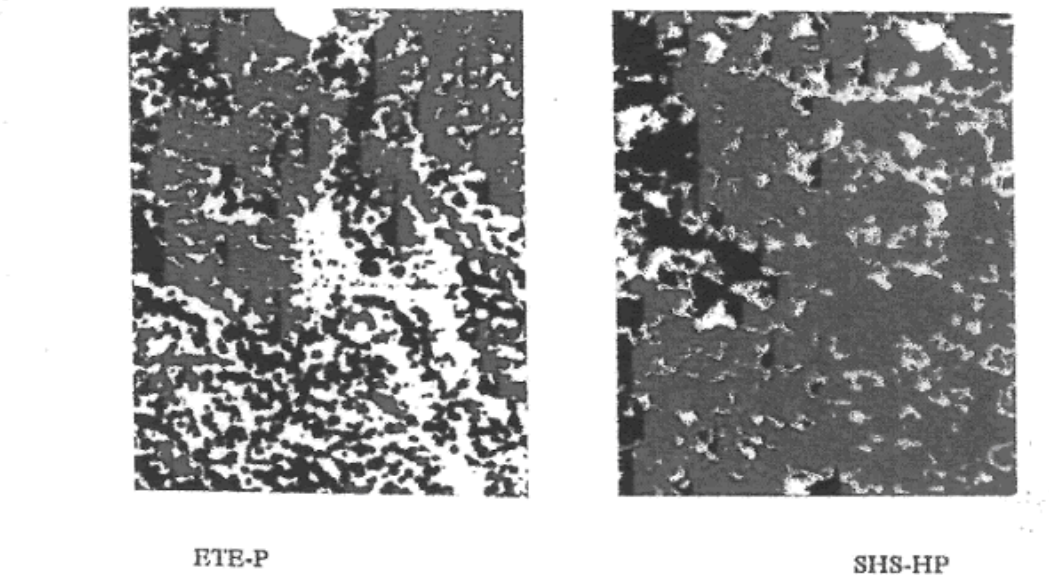
Таблиця 7.26. Ріжучі характеристики твердих СВС-сплавів СТІМ-5: порівняльний аналіз.

Оброблюваний матеріал (сорти російської сталі)	Умови обробки	Аналоги (російські тверді сплави)	Відносна стабільність різання T_{STIM-5}/T_{analog}
Сталь 40	V=120 м/мм S=0,07 мм/об t=0,15 мм	Т30К4	2,2
Сталь 45	V=150 м/мм S=0,2 мм/об t=3,0 мм	Т15К6	3,0
		КНТ-16	2,3
Сталь 40	V=176 м/мм S=0,17 мм/об t=0,2 мм	Т15К6	1,5
Сталь 2KhNM	V=118 м/мм S=0,2 мм/об t=2,0 мм	МСІІІ	1
Сталь 30KhGSN2A подрібнення	V=800 м/мм S=0,1 мм/об t=4,0 мм	Т15К6	1,7
Сталь 13Kh15N4AM3 подрібнення	V=800 м/мм S=0,1 мм/об t=4,0 мм	Т15К6	1

У цей час уже існує досить багато різновидів методу СВС, так що багато продуктів можуть бути отримані в різних СВС-процесах, і наближається час, коли виникне необхідність порівняння різних способів і продуктів усередині самого методу. Щодо цього цікаві результати роботи Yin і його співавторів, які вивчали структуру й властивості (рис. 7.39) кераміки типу "карбід титана-оксид алюмінію", отриманої двома різними способами: електротепловим вибухом і СВС. Було знайдено, що кераміка, одержувана зі СВС-порошків шляхом гарячого пресування, є більше грубозернистою й має більше однорідну структуру.

Три методи: Електротермічний вибух + пресування (ETE-P)
СВС + псевдоізостатичне пресування (SHS-PIP)
СВС-порошки, горяче пресування (SHS+HP)

характеристики	ETE-P	SHS-PIP	SHS+HP
щильныість ρ, г/см³	4.39	4.71	4.43
міцність на вигин σ, МПа	640		600±60
твердість H_v, ГПа	20	23.1±2.5	23.5±1.0
ударна в'язкість K_{ic}, МПа м$^{1/2}$	5.5	5.3±0.5	5.9±0.5



ETE-P SHS-HP

Рис. 7.39. Структура і характеристики кераміки TiC+Al_2O_3: порівняльний аналіз.

На основі виробництва різних порошків ми провели порівняльний аналіз технологічних і економічних параметрів різних методів виробництва. При цьому рівнялися технологічні операції виробництва продуктів у печах, з використанням плазмотронів і у СВС-реакторах. Дані, що ставляться до одержання порошків нітриду алюмінію, представлені в таблиці 7.27. СВС-Тсхнология виявилася краще своїх аналогів у всіх відносинах. Особливо вражаючими виявилися дані по витраті енергії й вартості. Виробництво СВС-порошків обходиться вдвічі дешевше, ніж при використанні грубного методу, і в чотири рази дешевше, ніж при використанні плазмохімічних технологій.

Протягом декількох останнього років проведена більша робота з організації промислового виробництва СВС-порошків, підготовлені технічна документація й проведені економічні розрахунки. Деякі, найбільш загальні, характеристики виробництва різних СВС-порошків декількома технологічними способами (елементний, магнійтермічний, алюмотермічний синтези) представлені в таблиці 7.28. Уперше колонці таблиці наводяться порівняльні дані за вартістю СВС-продуктів із цінами на світовому ринку.

Таблиця 7.27. Характеристики виробництва нітриду алюмінію: порівняльний аналіз

Спосіб виробництва	СВС	Пічний синтез	плазмохімічний синтез
Витрата матеріалів			
Алюміній, кг/кг	0,7	0,9	1,5
Азот $м^3$/кг	0,9	1,65	12,3
Витрата електроенергії	3,31	31	150
Трудовитрати усл.од.	1	1,4	3,5
Число технологічних стадій	8	18	5
Продуктивність установки, кг/година	4,0	1,0	0,75
Час технологічної стадії, година	0,6	2,5	0,5
Вартість порошку, проізв. од.	1	2	4

Таблиця 7.28. Узагальнені параметри ефективності.

СВС - технологія	відношення вартості СВС-продукту до світових цін	Прямі витрати			Продуктивність праці год/1кг продукта.	Витрата енергії Квт * год/ 1 кг продукту
		матеріали	Електро енергія	Раб. Сила.		
Литі порошки (карбід хлору)	0,25-0,35	40-45	0,2-0,5	13-18	0,15-0,25	0,6-0,7
елементні порошкип з нітриду неметалів (Al, Si)	0,13-0,25	25-30	0,8-1,0	11-15	0,06-0,09	0,8-1,2
Композитні порошки (TiC – Cr_3C_2)+Ni	0,27- 0,32	65	0,4	9,7	1,3	0,65
магнійтермічні порошки діборіт тітана	0,4-0,45	60-80	1,6-1,8	1,5-1,7	0,88-0,93	5,6-6,2

Рентабельність виробництва СВС-порошків є досить високої, і організація їхнього виробництва обіцяє бути прибуткової.

Приємно відзначити, що фахівці *в* області СВС всі частіше обертають свою увагу на економічні аспекти виробництва й починають ставитися до цієї проблеми більш професійно.

7.5. Використання процесів саморосповсюджуючогося високотемпературного синтезу в технології газотермічного напилення покриттів

Одним із направлень наукової школи, заснованою Григорієм Валентиновичем Самсоновим, являється вияснення механізму і закономірностей взаємодії речовин в твердій фазі [74]. Перші роботи по контактній взаємодії тугоплавких сполук з тугоплавкими металами і перші десертаційні роботи, присвячені цим процесам і виконані під управлінням Г.В.Самсонова, відносяться до початку 60-х років минулого століття. Надалі з дослідженням твердо фазної взаємодії були пов'язані роботи по створенню методів з'єднання різновидних матеріалів в твердій фазі (дифузійного зварювання), нанесенню захисних покриттів та експлуатації деталей з покриттями в умовах високих температур і навантажень, а також роботи, пов'язані з появою критеріїв сумісності різнорідних матеріалів, які працюють при високих температурах та навантаженнях (у тому числі з видаленням зчеплень при терті), а також сумісності компонентів композиційних матеріалів (матриці з армованими волокнами або включеннями).

В 1967 р. А. Г. Мерженов з співробітниками відкрили один із різновидів контактної твердо фазної взаємодії - саморосповсюджуючийся високотемпературного синтезу (СВС). Суть процесу СВС полягає в тому, що після локальної інстиляції взаємодії в тонкому шарі висхідної суміші реагентів фронт реакції, що протікає в режимі безгазового горіння, самовільно розподіляється по всій системі завдяки теплопередачі від гарячих продуктів взаємодії до найближчої висхідної суміші. При цьому термічна активність реакції достатня подальшої інсцеляції процесу Утворення продуктів реакції в цьому випадку являється як результатом процесу, так і причиною його подальшого розвитку. Таким чином СВС являє собою сильно екзотермічну взаємодію хімічних елементів (або сполук) в конденсованій фазі, які протікають в режимі горіння. Специфічними характеристиками технологій , основаних на використанні ефекту СВС, являються високі температури і малий час синтезу нових матеріалів, можливість керування процесом, невисока затрата енергії, чистота отриманих продуктів і інше.

На даний час виділяють наступні типи технологій, основаних на реалізації процесів само поширювального високотемпературного синтезу; СВС-технологія виготовлення заготовок та виробництва порошків, СВС-компактування, СВС-металургія, СВС-зварювання, нанесення газотранспортних СВС-покриттів

В першу чергу метод СВС був використаний для отримання порошків тугоплавких неорганічних сполук (карбідів, боридів, нітридів, силіцидів, інтерметалідів та ін.). Загальна схема технології отримання порошків як продуктів СВС представлена на рисунку 7.40 [74].

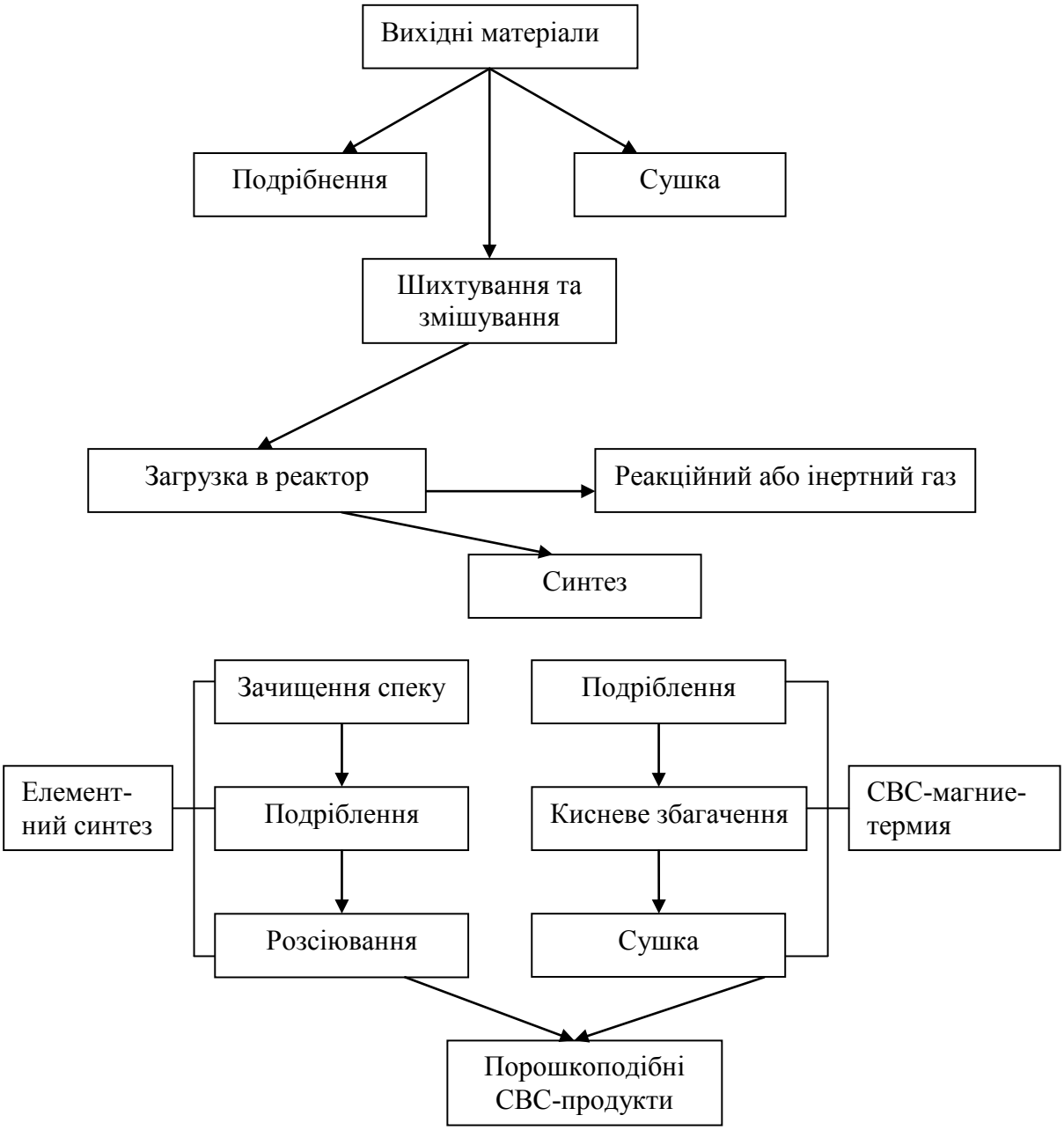


Рис. 7.40. Схема СВС-технології виробництва порошку

Такі порошки відрізняються малим вмістом домішок, можуть мати як стехіометричний, так рівноважний склад. При цьому відкриваються широкі можливості виникнення різноманітних композиційних порошків наприклад, оксикарбідних і карбідосиліцидних. Була розроблена технологія отримання методом СВС порошків карбідів бору, кремнію, титану, TiCr, ніобію; бориду титану ;силіцидів, гідридів титану і молібдену, нітридів кремнію, титану, танталу, гафнію, алюмінію, гідридів титану, танталу, дисульфідів молібдену і

вольфраму, алюмідів нікелю і титану. Метод дозволяє виготовляти також компактні і пористі матеріали в сполучені з гарячою обробкою і тиском. Таким шляхом були виготовленні пористі матеріали з пам'яттю форми на основі нікеліну титану [4]. Виконуються роботи по використанню СВС в металургії, в тому числі, в ливарному виробництві і в галузі зварювання.

До числа галузей техніки , де реалізація СВС дозволяє розширити їх можливості, відносячи нанесення покриття шляхом газотермічного напилення (ГТН) і наплавлення. [5, 6, 8, 9].В цих технологіях існує можливість двох різних по суті шляхів прикладення СВС. Перший – застосування різного виду порошків в тому числі композиційних, отриманих за допомогою СВС і володіють певними перевагами в порівнянні з виготовленими іншими методами (склад, структура, вартість та ін.), другий – зіставлення процесу нанесення покриттів з синтезом матеріалу покриття шляхом СВС використання тепла реакції, що виділяється, для покращення якості формованого шару

Порошки для газотермічного напилення покриттів отриманих методом СВС

Технологія СВС володіє великими можливостями отримання композиційних порошків з широким діапазоном складу. Вона дозволяє з'єднати в одній частки пороку розміром 10-100 мкм декілька різних за своєю природою компонентів (металів, оксидів, силіцидів та ін.). Це дає можливість сформувати покриття із композиції "тугоплавка сполука – металічна зв'язка" без використання механічних сумішей. При цьому забезпечується більш рівномірний розподіл компонентів в об'ємі покриття в порівнянні з механічною сумішшю у зв'язку з тим, що обидва компоненти знаходяться в об'ємі кожної частки. Крім того СВС забезпечує можливість отримання ряду композиційних порошків та більш складного складу, таких як карбооксидні, карбосиліцидні, боросиліцидні і т.п. Газотермічне напилення таких порошків дозволяє формувати композиційні покриття з заданим комплексом властивостей.

Слід зазначити, що завдяки особливостям СВС (високі температури процесу, відсутність контакту зі стінками тигля) забезпечує отримання більш чистих та однорідних матеріалів, які не містять побічних продуктів та компонентів, які не прореагували. Крихкість отриманих зпечень полегшує їх подрібнення, знижуючи небезпеку забруднення продуктами зносу розмелюваних тіл. У зв'язку з цим в порівнянні з порошками, отриманими шляхом спікання чи оплавлення з наступним подрібненням, рівень забруднення значно зменшується.

Не малозначною техніко-економічною перевагою СВС в виробництві порошків для газо термічного. Так заміна методу виробництва карбіда-хрома шляхом синтезу в печі насос призводить до зростання произвидительности в 3,5 рази, зниженню затрат енергії в 25 разів, зменшенню затрат сировини в 1,2 рази, затрат праці – в 2рази. Процес СВС порошку алюмида нікелю в

порівнянні з кальцій-гідридним методом потребує в 20 разів менших затрат енергії і сировини і вдвічі менших затрат праці.

Таблиця 7.29. СВС-порошки для газо термічного напилення та властивості покриттів

Склад порошку	Метод нанесення	Властивості та призначення
$Ni - Al$	ПН	Покриття складається із $NiAl$ і Ni_3Al і наслідує фазовий склад вихідного СВС-порошку
$Ti - Al$	ПН	Покриття складається із алюмідів титану ($TiAl$ і Ti_3Al) і наслідує фазовий склад холодного порошку
$Fe - Al$	СГПН,ДН	Перспективні в якості зносостійких та корозійностійких покриттів
$Al_2O_3 - TiC$	ПН	Захист від зносу
$Al_2O_3 - Cr_3C_2$	ВГПН	Висока зносостійкість в середовищі рідкого палива
Cr_3C_2; $Ti_xCr_{1-x}C_y$	ПН	Захист від зносу
$TiC - Cr_3C_2$(Плакірування порошком)	ПН	Довгочасна жаростійкість при 500˚С, втрата захисних властивостей при 1000˚С
$(Ti, Cr)C \cdot Ni$, $Ti_xCr_{1-x}C_y \cdot Ni$	ПН	Захист від зносу
$Ti_xCr_{1-x}C_y \cdot Ni$	ПН	Захист від зносу
TiC; $Cr_3C_2 \cdot NiMo$	ПН	Захист від зносу
$MoSi_2$, $MoSi_2 - SiC$	ПН,ВПН, СГПН	Висока жаростійкість
$Al_2O_3 \cdot NiAl$, $Al_2O_3 \cdot FeAl$	ПН,СВГПН	Покриття із $FeAl$ - зв'язки в порівнянні з $NiAl$ володіють більш високою зносостійкістю в умовах сухого тертя
$Al_2O_3 \cdot NiAl$	ГПН,ВГПН,СВГПН	Зносостійкістю в умовах сухого тертя
$Al_2O_3 \cdot FeAl$	ПН	Проміжний шар для теплозахисних покриттів
	ГПН,ВГПН,СВГПН	Зносостійкістю в умовах сухого тертя
$Al_2O_3 \cdot Cr$	ПН	HV=1,5-2,5ГПа $\sigma_{си} = 20МПа$
$TiC \cdot TiAl$, $TiC - TiAl - Si$, $TiC - Fe_3C - Fe$, $TiC - FeCr$	ПН,ППН, СГПН, ПНПД	Зносостійке покриття
$TiC \cdot Fe$, $TiC - FeCr$, $TiC - FeCr$, $TiC - FeCr$	ПН,ВПН, СГПН	Введення Cr в зв'язки дозволяє в 1,5 раз підвищити абразивну зносостійкість покриттів ВПН-покриття володіють більш високою щільністю і твердістю, ніж ПН. Інтенсивність зношення в 7-9 разів, а лінійне зношення в 3-5 разів менше, ніж у Ст.45. Захист підшипникового ковзання, гальмівних колодок мостових кранів.

$TiC \cdot NiT$, $(Ti, W)C \cdot Ni$	ПН,СГПН	Захист від корозії і зносу. Корозійна швидкість покриття вище ніж покриттів $WC-Co, WC-Ni$
$TiGFeC$, $TiCNiTiC$	ВПН	Висока твердість, зносостійкість, низький коефіцієнттертя
$TiG NiA$	ГТН	Захист від окислення, зносу в сірковмісних середовищах
$TiCeCiM$	ДН, СВГПН,ПН	Антифракційні покриття (μ=0,45-0,60)
$TiG NiC$	СГПН	По зносостійкості переважають покриття із $WC-Co$
$TiCNiCr$	СГПН	Захист від абразивного сносу
$TiGFeC$	ВПН	Покриття, що містить 20% Cu , відрізняються більш високою корозійною стійкістю
$TiC \cdot Co$, $TiG NiC$, $TiGFeC$	СГПН	Покриття із TiC/Co і $TiC NiC$ по зносостійкості не поступається $WCCoC$, а із $TiC NiC$ володіють більш високою корозійною стійкістю в сірковмісних середовищах
$TiCNiCr$	ПН, ВПН	ВПН-покриття випробувані в умовах тертя ковзання μ=0,45-0,60
$TiG NiC$, $TiGFeC$, $C_3C_2 \cdot NiC$	ПНПД,СГПН	Захист від ерозії при температурах 400˚С для C_3C_2/NiC - до 600˚С по абразивній зносостійкості СВС-покриття із C_3C_2/NiCперевершує покриття із механічної суміші порошків в 3 рази, а із агломерованих і спечених – в 1,5 разів.
$TiGFeC$, $TiG NiC$, $(Mo, Ti)C \cdot NiCr$, $(W, Ti)C \cdot NiCr$, $TiB_2 \cdot FeC$	СГПН	Найменша швидкість абразивного зносу – у покриття TiB_2/FeC
$C_3C_2 \cdot NiC$	СГПН	Висока стійкість в продуктах згорання палива
$C_3C_2 \cdot TiCNi$	ГПН	Антифракційне покриття. Висока стійкість до ерозії і корозії труб поверхонь нагріву котлів
$TiG NiC$, $C_3C_2 \cdot NiC$, $(Cr_3C_2, TiCr)NiCr$	СГПН	Висока стійкість до газо абразивного зносу при Т=1500˚С, Р=3,75Н, швидкість абразиву – 30 м/с при
$Al_2O_3 \cdot B_4CSi$, $Al_2O_3TiB_4CSi$, $Ti_2SiAl_2O_5CrB$, $Ti_2SiAl_2O_5NaCa$, $CaCrAlO_3N_2Si_3Al_2$	ПН ДН	Покриття перспективні в будуванні двигунів, енергетиці, металургії та нафтогазової промисловості для захисту деталей від окислення і газо абразивного зносу при 400 – 700 ˚С
$TiCNiCrMo_2$, $TiCNiCrC_2$	ГТН	Покриття перспективні в якості зносостійкості і антифракційних покриттів
$Ti_2O_3C \cdot C_2$	ДН, СВГПН, ПН	Антифракційні покриття

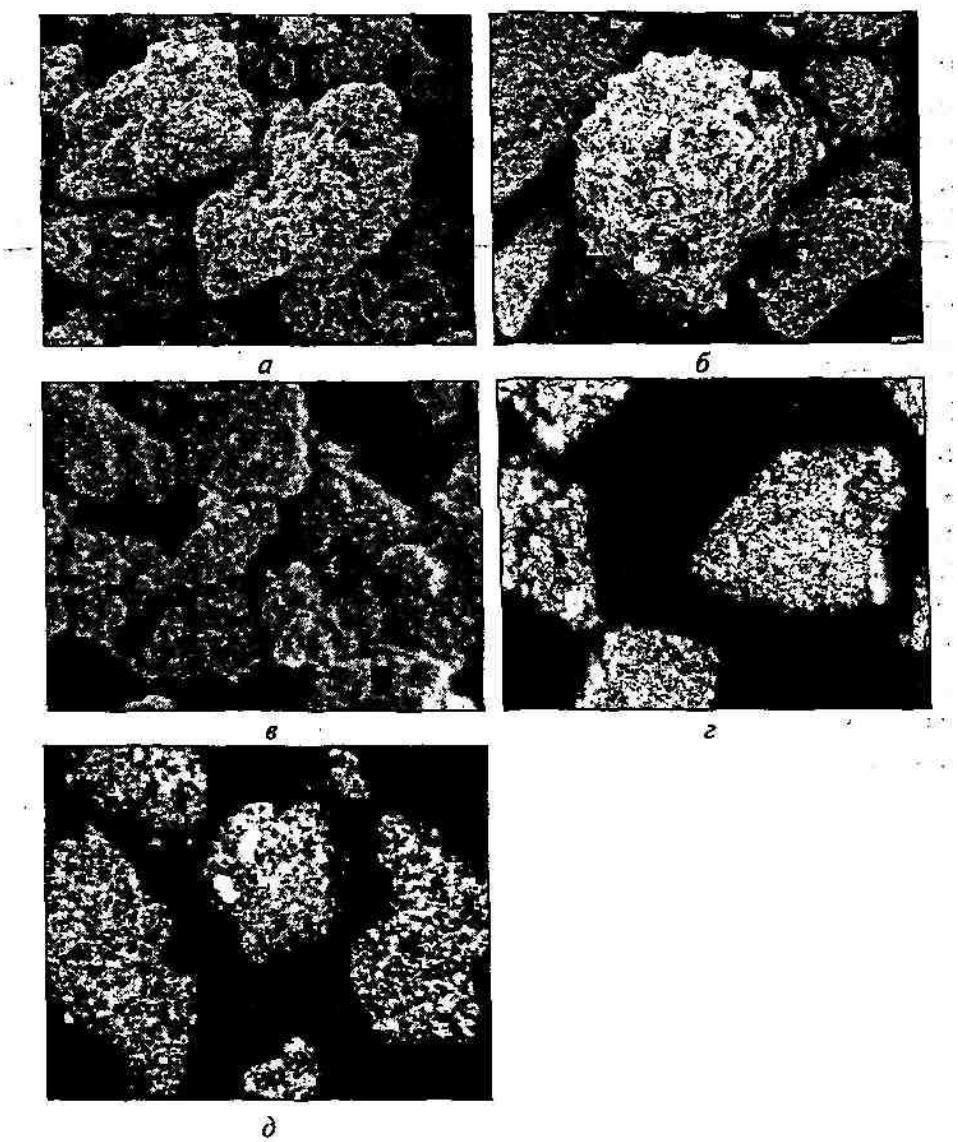


Рис. 7.41. Зовнішній вигляд та мікроструктура СВС-порошків

Серед покриттів із тугоплавких сполук без металічної зв'язки можна відзначити плазмові покриття із дисиліциду молібдену, який володіє високою жаростійкістю при температурі 1200°С, зносостійкі покриття із СВС-композиції TiC • $A1_2O_3$, подвійного карбіду титану хрому ($Ti_{xr}Cr_{1-x}$-C_y). Найбільша кількість робіт, присвячених отриманню покриттів із СВС-порошків , які стосуються композицій за участю металів. При цьому метал вводять як безпосередньо в процесі отримання композиту методом СВС (наприклад, TiC • Cr_3C_2·Ni), так і шляхом плакірування СВС-часток тугоплавкої сполуки (наприклад, (Ti, Cr)C або $Ti_{xr}Cr_{1-x}$-C_y) електролітичним або автоклав ним методом. При цьому оптимальним є плакірування в автоклаві, що надає найбільш щільне покриття. Легування нікелевого плакіруючого шару фосфором або молібденом дозволяє підвищити щільність, міцність зчеплення з основою та зносостійкість плазмових покриттів.

Разом з тим створення композиційного порошку із введенням металічної зв'язки в шихту забезпечує більш рівномірний розподіл дисперсних включень тугоплавкої сполуки металічній матриці. У випадку композицій за участю TiC присутність металу групи заліза, наприклад, Ni зменшує дефектність карбіду титану по карбону. В результаті взаємодії нестехіометричного карбіду з розплавом нікелю надлишок титану розчиняється в нікелі, що сприяє формуванню дрібнодисперсної фази титану, оскільки зерна стехіометричного карбіду титану менш здібні до коалесценції. Так розмір зерна TiC в композиції 45 NiCr-55 TiC складає 1-2 мкм. Аналогічний вплив, можливо спричиняє алюміній в композиціях Al-TiC та AlSi-TiC, в яких при 50% (мас.) TiC розмір карбіду складає 0,5-2 мкм и <1 мкм в матриці A1 и $Al_{l2}Si$ відповідно. Зерна карбідної фази (Ti, Cr)C в NiCr-матриці мають розмір 0,5-1 мкм. При цьому дрібнозернистість структури порошку і підвищення прочности пов'язані між матрицею та зміцнюючою фазою у значній мірі зберігають у покритті, що забезпечує високий рівень його зносостійкості в умовах високої і низької температур, за впливу вібрації, циклічних і ударних навантажень.

В роботі методом СВС отриманий порошок, TiC-Ni із суміші титану, сажі та нікелю (або сплаву $NiTi_2$), а в роботі [16р в якості металічної зв'язки в тій же композиції використали сплав NiCrMo. Детонаційні покриття із порошків на базі TiC з NiCrMo-сплавом в умовах абразивного зносу не поступались по стійкості покриттям із карбіду вольфраму. При цьому відзначено. Що частки карбіду титану в покритті мають сферичну форму. Високу зносостійкість покриттів із композиції 60% (мас.) TiC-NiCr відзначають автори робіт. При плазмовому напилені в динамічному вакуумі була сформована структура з рівномірним розподілом в металічній матриці міцно зв'язаних з нею дисперсних часток TiC.

Додаткове покращення зносостійкості газо термічних покриттів СВС-порошків може бути досягнуте методом введення в них компонентів твердих змазок — графіту, фтористого кальцію, дисульфіду молібдену. Розробкою та виготовленням СВС-порошків, в тому числі і для газо термічного напилення, разом із Інститутом макроструктурної кінетики (Росія)займались також в Білоруському НПО порошкової металургії "Exotherm" (США), "London and Scandinavian Metallurgy Co, Ltd" (Великобританія) "Xform Inc." (США).

Зіставлення процесів газотермічного напилення та СВС

Ідею зіставлення процесу напилення з синтезом напиленого матеріалу, яки супроводжується екзотермічним ефектом , вперше була реалізована фірмою "Метко" при використанні композиції Ni-Al у вигляді часток алюмінію з нікелевою оболонкою [8]. Формування внутрішнього джерела тепла за рахунок екзотермічної реакції дозволяє збільшити температурну активність часток, які напиляють, збільшити прочность зв'язків покриття з основою.

Структура плакірованих часток дозволяє здійснити взаємодію компонентів за механізмом розчинення після переходу одного з них в розплавлений стан. Однак, якщо структура частки композиційного порошку буде складатись із шарів рівномірно перемішаних екзотермічно реагуючих компонентів, це буде мікро система, в якій можна чекати протікання СВС (рис. 7.42).

Інша характеристика , яка визначає період активного розвитку процесу СВС, відноситься до зняття кінетичних ускладнень в його протіканні Багато численні експерименти, проведені як в системах "метел-метал" з утворенням інтерметалідів (Ni-Al, Cu-Al, Ni-Ti та ін.), так і в більш складних композиціях "метал - без киснева тугоплавка сполука" (Ti-SiC, Ti-Si_3N_4, Cr-SiC и др.), показали, що в момент появи різкого піку екзотермічної взаємодії в більшості випадків на диференційно-термічних кривих з моментом, коли система при нагріві досягає температури плавлення легкоплавкого компонента або продукту взаємодії(наприклад,легкоплавкої евтектики). Так, в системах, які містять алюміній, активна взаємодія починається при 600-630ºС (плавлення А1 та евтектик); в системах, які містять кремній, — при 1 110 - 1 325 °С у зв'язку з плавленням евтектик Ti-Ti_5Si_3, $TiSi_2$-Si.

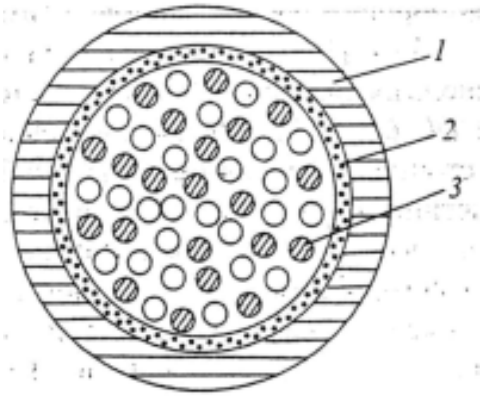


Рис. 7.42. схема протікання СВС в сферичній частці порошку:
1-продукт СВС, 2 – зона горіння, 3 – початкова композиція.

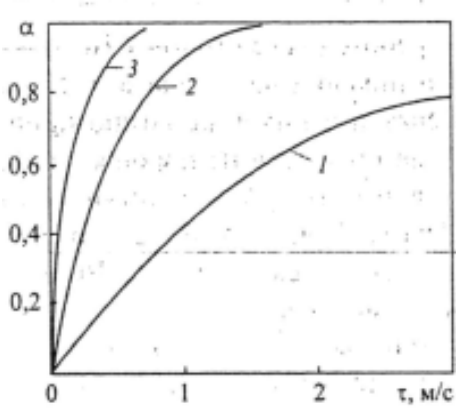


Рис. 7.43. Кінетика взаємодії компонентів композиції 80 Ni - 20 Al в режимі розчинення (1), а також горіння із швидкістю 2,35 (2) і 4,70 м/с (3)

Вивчення впливу різних факторів на лінійну швидкість горіння при СВС показало, що пов'язана в основному з екзотермічністю реакції і розміром часток компонентів суміші. Для композиції 80 Ni-20 A1 швидкість горіння може бути прийнята в межах 2,35-4,70 см/с. Використовуючи рівняння (2) і дані, приведені в [54], можна порівняти характер розвитку внутрішнього джерела тепла в композиційних частках при газотермічному напилені в залежності від типу взаємодії (розчинення або СВС) та складу композиції (рис. 7.43). Перехід типу взаємодії в режим СВС істотно інтенсифікує реакцію, а виділення тепла проходить в більш короткий проміжок часу,що призводить до збільшення рівня абсолютного приросту температури частки за рахунок дії внутрішнього джерела тепла.

Таким чином, термічний ефект СВС забезпечує розвиток внутрішнього джерела тепла в частці, яку напиляють, для якого накладається використання само поширювального високотемпературного синтезу на процес зовнішнього тепло обміну між високо температурною газових потоків та поверхнями часток.

Таблиця 7.30. Термічна активність екзотермічних сумішей металів з неметалічними тугоплавкими з'єднаннями

Система	Схема взаємодії	Тепловий ефект			Me^*		$\Delta T_{акт.}$, град.
		кДж/г ат Ме	кДж/кг суміші	10^6 кДж/$м^3$	% (мас.)	% (об.)	
$Ti-SiC$		151,3	2028	7,978	64,2	56,1	1935
$Ti-Si_3N_4$		145,7	1984	7,854	65,2	57,0	1914
$Ti-B_4C$		229,3	3459	14,448	72,2	59,2	2567
$Ti-BN$		153,2	2376	8,432	74,3	58,6	1960
$Ti-AlN$		44,7	653	2,594	70,0	61,0	667
$Cr-SiC$		33,1	513	2,957	80,4	64,8	606
$Cr-B_4C$		65,5	967	4,835	76,7	53,6	805
$Zr-Si_3N_4$	$19Cr+6SiC=2Cr_5Si_3+3Cr_3C$	147,4	1380	7,786	85,4	74,3	2475
$Mo-SiC$		29,7	278	2,317	89,8	73,4	574
$W-SiC$		19,2	-96,3	1,354	92,4	67,1	328
$Zr-SiC$		148,7	1261	6,643	77,3	62,8	1902
$Hf-SiC$		192,7	939	8,7773	87,0	62,1	2465

Таблиця 7.31. Характеристика покриттів отриманих зіставленням ГТН і СВС

Вихідний порошок	Метод нанесення	Властивості та призначення покриття
КП $Ti+BN$ конгломерований на органічній зв'язці	ПН	Металічна матриця (твердий розчин B і N в Ti) зміцнена частками TiB_2, TiN та залишковим BN .Висока зносостійкість та низький коефіцієнт тертя μ (~0,1) в умовах сухого тертя $\sigma_{сц}$=30-45МПа
КП $Ti+Si_3N_4$	ПН	Силіцидна матриця зміцнена дрібнодисперсними (1-5 мкм) частками нітриду титану $\sigma_{сц}$=13-15МПа
КП $Ti+SiC$ конгломерований на органічній зв'язці	ПН СВГПН	Силіцидна матриця ($TiSi_2$) зміцнення частками Ti_2SiC_2, $Ti_5Si_{3-x}C_x$ і Ti_2SiC_2	$\sigma_{сц}$=28-30МПа. Високий опір зносу, μ ≤ 0,1, висока корозійна стійкість в середовищі дизельного палива по зносостійкості покриття $Ti+SiC$ в чотири рази перевищує Cr_2C_3/NiC і не поступається WC/Ni
КП $Ti+B_4C$ конгломерований на фенольній зв'зці отриманою прокаткою МС, спікання при 1200°С з наступним подрібненням і виділенням потрібної фракції	ПН	Покриття складається із TiB_2+TiC_{1-x} володіє високою твердістю та зносостійкістю . Покриття складається із $Ti_2B+Ti_{1-x}C+B_4C$ володіє високою твердістю та зносостійкістю .
КП $Cr+SiC$, отриманий прокаткою МС подрібненням та виділенням потрібної фракції	ПН	Покриття складається із Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, $Cr_5Si_{3-x}C_x$, володіє високою твердістю та міцністю зчеплення із сталлю ($\sigma_{сц}$=26-28МПа), по зносостійкості перевершує молібденове покриття в масляно-абразивному середовищі і (в 2 рази) гальванічне хромове покриття в умовах сухого тертя
КП $Cr+B_4C$	ПН	Покриття складається із Cr_3C_2, Cr_7C_3, CrB_2, $\sigma_{сц}$=33МПа
МС $NiCrBSi$+ КП ($Ti+SiC$)	СВГПН	Аморфно-кристалічна матриця на основі нікелю зміцнена частками TiC_{s-1} і $Ti_5Si_{3-x}C_x$, HV=6,0-6,6ГПа
С $FeCrMo$+КП ($Ti+SiC$)	СВГПН	Атмосферно-кристалічна матриця на основі заліза зміцнена TiC_{1-x} і $Ti_5Si_{3-x}C_x$ HV=6,0-8,2ГПа
КП Ni/Al (Al плакірований Ni)	ПН	При нанесенні покриття за рахунок реакції СВС та утворення інтерметалідів (Ni_3Al, $NiAl$) збільшується $\sigma_{сц}$, рекомендується в якості підшару для керамічних покриттів
КП Ni/Al (плакірування	ПН	Утворюється твердий розчин Al в Ni, зміцнений

алюмінію нікелем із вводом Co,Cr,Mo,W)		інтерметалідами складного складу. Захист теплонавантажених конструкцій.
КП Ni/Al, Ti/Ni, Al/Co (отриманий методом плакірування)	ПН	Покриття багатоцільового призначення ,що складається із суміші інтерметалідів і окислів.
МС $FeTiFeC$	ГТН, ПН	Матриця (твердий розчин на основі α-Fe) зміцнений округлими частками TiC_{1-x}. Висока зносостійкість.
КП $AlZrTiRlY$ - сплав плакірований NiP	ПН	Жаростійкість покриття до температури 900°С
КП ZrO_2/Al (ZrO_2 плакірований Al) ZrO_2AlN (ZrO_2 плакірований алюмінієм і нікелем)	ПН	Наносять багатошарові покриття перемінного складу для захисту алюмінієвих поршнів дизелів.
КП $(Cr_2O_3+Al)N$ (прокатка МС Cr_2O_3+Al, подрібнення і виділення потрібної фракції, плакірування алюмінієм і нікелем)	ПН	Покриття складається із суміші інтерметалідів і окислів складного складу, мають низьку пористість (~5%) і високу міцність зчеплення зі сталлю (до 40МПа)
КП $(WO_3+Al)N$ (прокатка МС WO_3+Al, подрібнення і виділення потрібної фракції, плакірування алюмінієм і нікелем)	ПН	Напилення покриттів супроводжується екзотермічною реакцією з утворення інтерметалідів, окислів, шинелей різного складу. Низька пористість (~5%) HV=6-8ГПа, $\sigma_{сц}$=40МПа

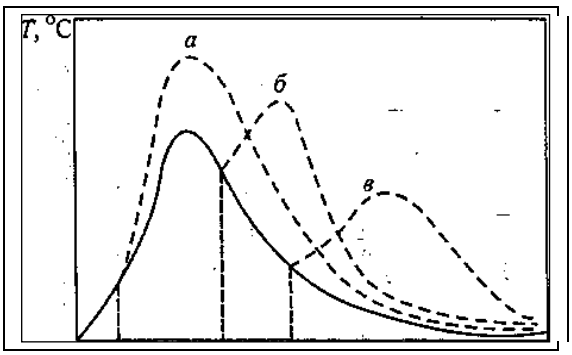


Рис. 7.44. Вплив моменту початку процесу СВС в направлених композиційних порошках на температура нагріву часток

Вказані факти визначають характер теплового ефекту СВС на криву нагріву часток порошку газовим потоком. Можна виділити три принципово різних типи такого накладання (рис. 7.44). При дуже швидкому розвитку джерела внутрішньої енергії (екзотермічного ефекту СВС) з включенням його вже на початковій ділянці руху частки основним результатом є

зростання максимальної температури її нагріву (рис. 7.44, кривая а). Зміщення початку реакції в середню частину траєкторії руху частки забезпечує її підігрів з підтриманням температури поблизу максимальної на достатньо протяжній дистанції (рис. 7.44, кривая б); і, нарешті, при значному запізненні моменту активного розвитку СВС-процес взаємодії може бути перенесений частково або повністю в об'ємі покриття, яке формується (рис. 7.44, кривая *в*)

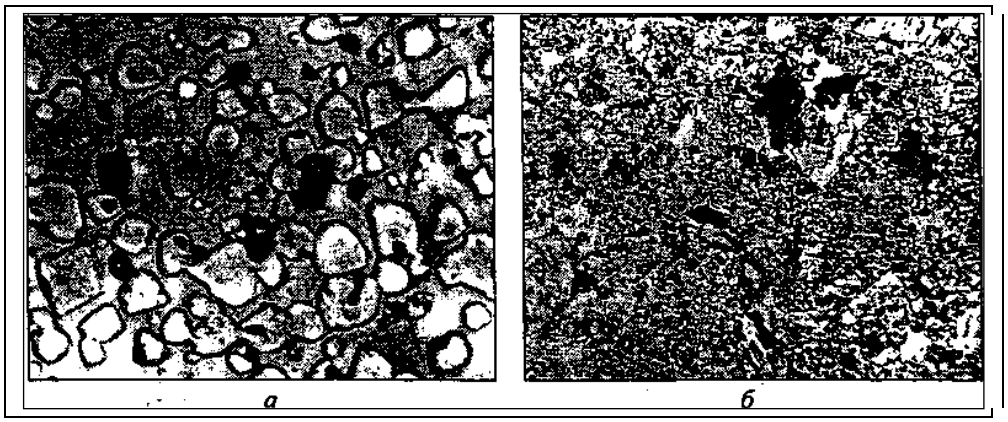


Рис. 7.45. Мікроструктура продуктів СВС в композиціях Ti + Si_3N_4 (а) и Cr + SiC (б) (х500)

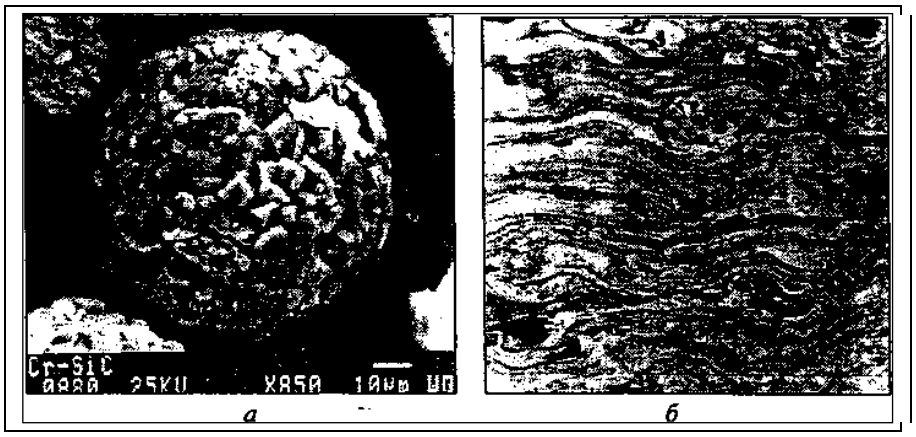


Рис. 7.46. Зовнішній вигляд часток композиційного порошку Cr + SiC, отриманого конгломерацією на органічній зв'язці (а), та мікроструктура плазмового покриття із цього ж порошку (б) (х800)

Щоб оцінити як впливає наявність внутрішнього джерела тепла в частках композиційного екзотермічно реагуючого порошку на процес ГТН, розробили математичну модель, яка дозволяє проводити чисельний експеримент з метою визначення динаміки нагріву і руху часток подібних матеріалів в умовах плазмового напилення.

З допомогою вказаної моделі були розраховані траєкторія, швидкість руху та температурне поле часток композиційного порошку Ni-Al (69/31).

РОЗДІЛ 8. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

8.1. Руйнування металів: загальні уявлення

Одна з найважливіших властивостей металевих конструкційних матеріалів - їх міцність, тобто здатність чинити опір дії зовнішніх навантажень і руйнуванню. Руйнування - процес утворення та поширення тріщин, що призводить до часткового або повного розділення твердого тіла (матеріалу, елемента конструкції, зразка) на частини. Розрізняють *первинну* тріщину - таку, що поширюється з осередку руйнування і утворює поверхню злому; *вторинну* - що поширюється з окремих центрів руйнування поперечно до площини руйнування; *магістральну* - що призводить до повного розділення на частини твердого тіла, деталі, зразка. Утворення тріщини (несуцільності) та подальше її просування у твердому тілі з утворенням *поверхонь руйнування (зломів)* залежить від кристалічної будови і фазово-структурного стану металу, умов навантаження та деформації, впливу робочого середовища, концентраторів напружень та деяких інших чинників.

Доцільно відзначити, що більшість технічних металевих матеріалів полікристалічні і складаються з великої кількості кристалів (зерен), кристалічні ґратки яких розорієнтовані за кристалографічними напрямами на кути до кількох десятків градусів. Тому межі між зернами називають великокутовими. Кожне зерно складається з фрагментів - субзерен, розорієнтованих одне від одного на один або кілька градусів. Межі між ними називають *малокутовими*. Межі зерен мають порушення закономірності розташування атомів, скупчення дислокацій, домішкові атоми та інші дефекти структури. Всередині зерен також відбуваються порушення регулярності розташування атомів у кристалічній ґратці - крайові та гвинтові дислокації, вакансії, домішкові та міжвузлові атоми (рис. 8.1). Вони створюють локальні напруження і викривлення кристалічної ґратки металу.

Більшість реальних сплавів є багатофазовими матеріалами. Різні фази утворюються у процесі охолодження розплаву або внаслідок термічної обробки. Якщо кристалічна ґратка металу містить до-мішкових атомів більше, ніж їх може розчинитись до певної температури, то з такого пересиченого твердого розчину виділяються частинки різного ступеня дисперсності - *фази виділення*. Когерентні фази характеризує спряженість їх кристалічної ґратки з ґраткою основного металу (матриці). Некогерентні виділення утворюють з основним металом міжфазні межі. Найчастіше місцем утворення фаз виділення слугують межі зерен. Виділення фаз на межах зерен можуть утворювати суцільні оболонки або розташовуватись у цих місцях переривчасто. Тугоплавкі фази (тверді частинки в розплаві) у процесі кристалізації і утворення зернистої структури розміщуються у ній довільно (безсистемно).

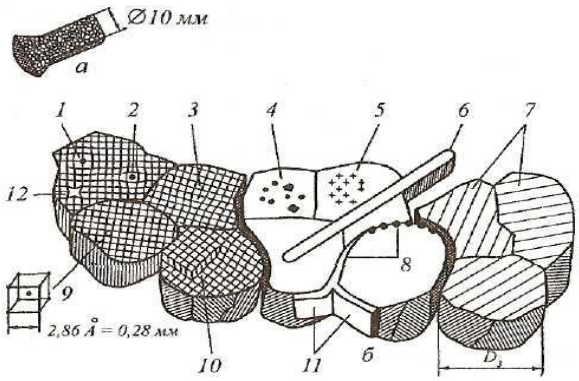


Рис. 8.1**.** Схематичне зображення структури полікристалічного металевого сплаву: *а* - металографічний шліф (на площі 1 мм^2 - декілька сотень зерен); *б* - структура металу (схема); *1,2*- домішкові (чужорідні) атоми заміщення і втілення відповідно; 3 - крайова дислокація; *4* - некогерентні виділення; *5* - когерентні виділення; *6* - тугоплавкі домішкові вкраплення; *7* - лінії ковзання; *8* - виділення вздовж меж зерен; *9* - елементарний осередок α-заліза; *10* - гвинтова дислокація; *11* - плівкові виділення вздовж меж зерен; *12* - вакансія; $D_з$ - діаметр зерна (наприклад, *50* мкм ≈ 50000 нм ≈ 500000 А)

Руйнування матеріалів, позбавлених дефектів кристалічної структури, зумовлює розрив зв'язків між атомами, що відбувається за двома основними елементарними схемами. Перша - реалізується, коли поверхня розділу утворюється внаслідок розриву атомних зв'язків, розміщених перпендикулярно до поверхні руйнування. Такий процес порушення суцільності називають *відривом* (рис. 8.2, а).

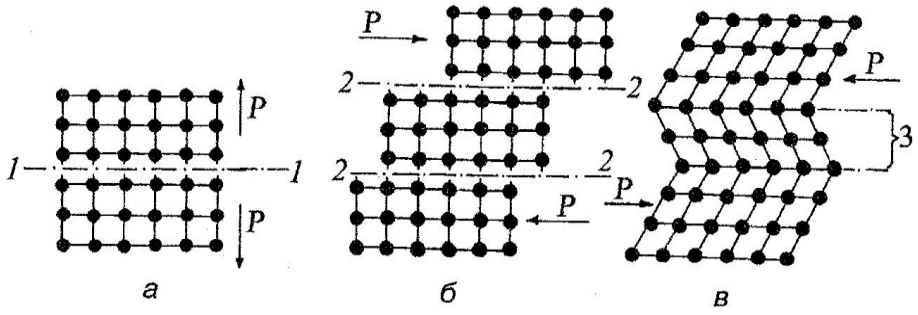


Рис. 8.2. Основні схеми розриву атомних зв'язків під час руйнування твердого тіла: *а* - відрив; *б* - зсув; *в* - двійникування; *1* - лінія розриву; *2* - площина ковзання; *3* - двійниковий прошарок

За другою схемою розрив зв'язків між атомами відбувається вздовж поверхні руйнування, що утворюється під дією прикладених сил у площині руйнування або паралельних з нею площинах. Тобто процес руйнування зумовлюється *зсувом* однієї частини кристала паралельно іншій уздовж *площини зсуву* (з найщільнішим пакуванням атомів), де опір зсуву найменший (рис. 8.2, б).

Окрім ковзання, процес руйнування може реалізуватись також через зсув однієї частини кристала у положення, симетричне відносно другої частини кристала по площині, яку називають *площиною двійникування*. При цьому утворюється двійниковий прошарок, кристалічна ґратка якого є дзеркальним відображенням ґратки іншої частини кристала (рис. 8.2, в).

У реальних матеріалах, що мають елементарні точкові та лінійні дефекти кристалічної ґратки, а також об'ємно-поверхневі дефекти, пов'язані з не гомогенністю будови полікристалічних металів і сплавів, незалежно від природи первинного чинника, відповідального за руйнування, процеси поширення та розкриття тріщини, незважаючи на різноманітність комбінацій навантаження, зводяться до розглянутих основних схем (рис. 8.3).

Залежно від схеми розподілу зусиль, що прикладаються до елементів конструкцій, виробів та зразків і призводять до руйнування, розрізняють навантаження розтягуванням, згином, стискуванням, крученням та ін. Ці види навантажень покладено в основу видів лабораторних випробувань спеціальних зразків для визначення механічних властивостей несучої здатності конструкційних металевих матеріалів.

Багатофакторний вплив структурних, фазових і силових чинників на процеси деформації, зародження та розвитку тріщин зумовлює реалізацію тих чи інших механізмів руйнування металевих матеріалів з утворенням зломів відповідної будови.

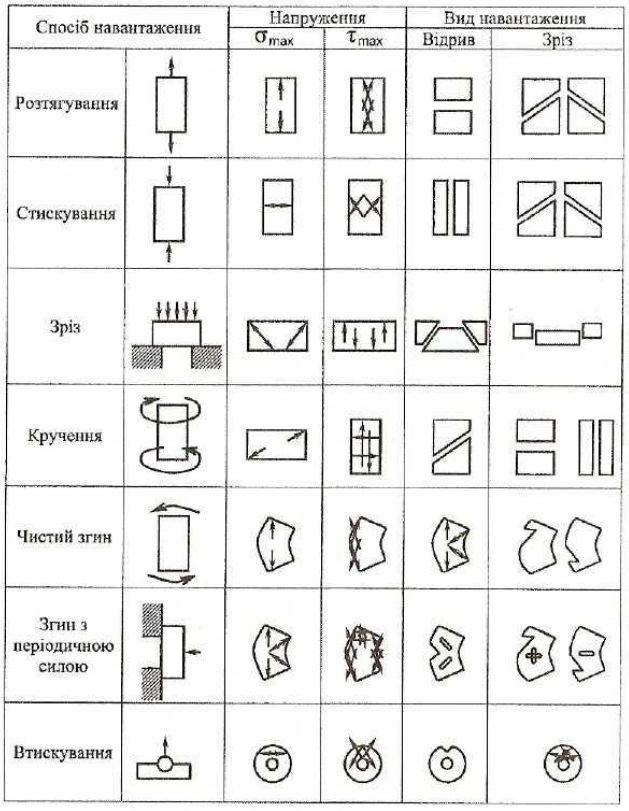


Рис. 8.3**.** Схема початкових напрямів в'язкого та крихкого руйнування за різних видів короткочасного навантаження (показано напрями максимального видовження)

Вид злому слугує критерієм оцінювання якості металу і засобом діагностики руйнування металевих виробів та конструкцій.

Здавна існує зручний для практики (досить умовний) поділ зломів на крихкі та в'язкі. Основна ознака такого поділу - ступінь макропластичної деформації, що супроводжує руйнування. У сучасній системі класифікації зломів використано декілька класифікаційних ознак і враховано, окрім ступеня пластичної деформації, мікромеханізм руйнування, характер силової дії (тип навантаження), енергію руйнування, геометрію зломів та ін. Таку класифікацію основних видів поверхонь руйнування (зломів) металів показано на рис. 8.1. Аналіз зломів за запропонованими в класифікації основними ознаками дозволяє досить повно і достовірно охарактеризувати процес руйнування матеріалів.

Відповідно до чинної класифікації за ступенем пластичної деформації, мікромеханізмом та енергією руйнування зломи поділяють на крихкі, квазікрихкі і в'язкі.

1. *Крихкий злом* - утворюється внаслідок відколу та поширення тріщини у певних кристалографічних площинах або вздовж меж зерен без помітних ознак макропластичної деформації (відносне звуження площі поперечного перерізу зразка не більше 1,5 %) з малою умовною роботою руйнування ($A \leq 5$ Дж).

2. *Квазікрихкий злом* - поряд з ознаками крихкого руйнування має ознаки локальної пластичної деформації (відносне звуження площі поперечного перерізу зразка підчас його руйнування не більше 15%) з умовною роботою руйнування (А = 5 – 20 Дж).

3.*В'язкий злом* - утворюється внаслідок локальної пластичної деформації, появи, росту та об'єднання мікропорожнин, які формують характерний ямковий мікрорельєф (відносне звуження площі поперечного перерізу під час руйнування зразка більше 15 %) з умовною роботою руйнування ($A > 20$ Дж).

За характером силової дії зломи поділяють на три основні групи.

1. Зломи короткочасного однократного статичного та динамічного навантаження. Їх утворення характеризується монотонною зміною навантаження, відсутністю періоду постійного навантаження або його малим значенням порівняно із загальною тривалістю навантаження. Зломи такого типу утворюються під час експлуатації деталей або руйнування зразків на випробувальних машинах із застосуванням простих видів навантаження - розтягування, стискування, згину, кручення.

2. Зломи тривалого статичного навантаження. Утворюються такі зломи за умови, коли період незмінного (постійного) навантаження сумірний з періодом процесу розвитку пошкоджень, що призводять до руйнування. При цьому суттєвий вплив чинять температура і дія активних (корозійних) робочих середовищ. З урахуванням цього в межах групи зломів, що розглядається, слід розрізняти такі.

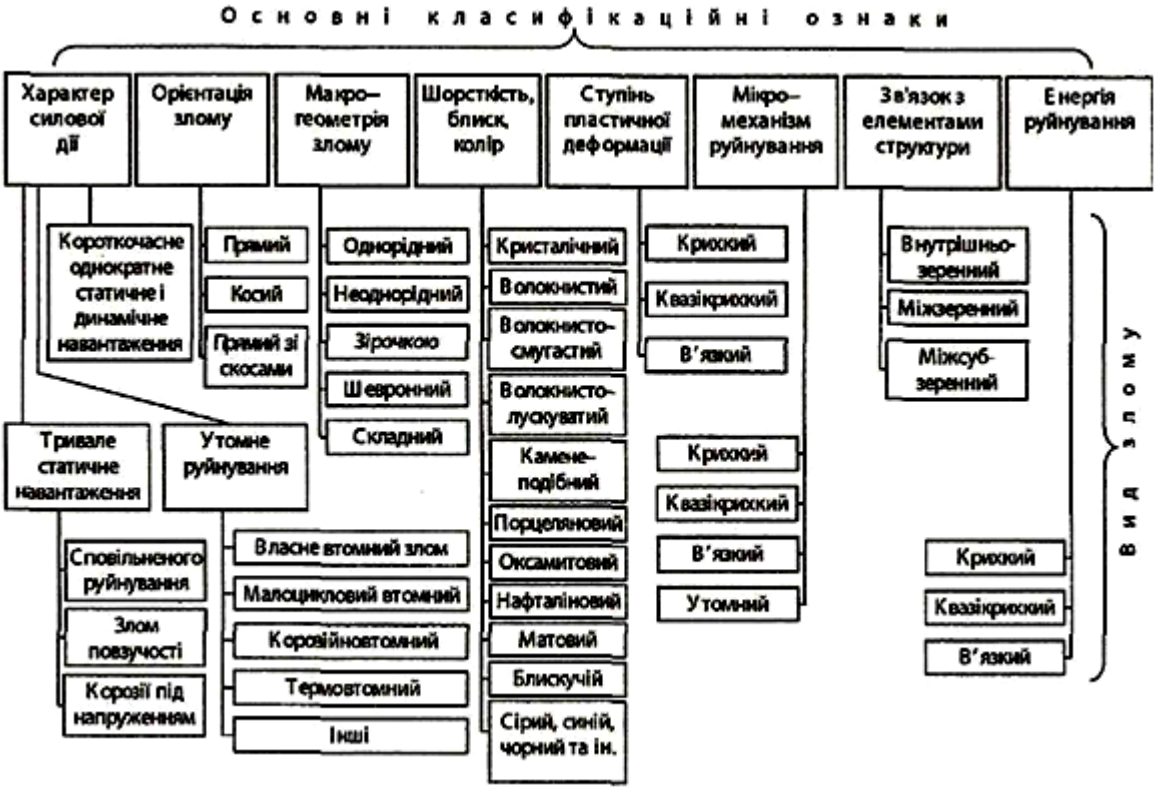


Рис. 8.4**.** Схема класифікації зломів

Зломи сповільненого руйнування утворюються від тривалої дії статичного навантаження за нормальних температур без впливу корозійного середовища. Таке руйнування може бути наслідком дії постійних зовнішніх навантажень або залишкових напружень. Часто спостерігається у загартованих сталях, що не пройшли пом'якшувального відпуску, а також після технологічних операцій, які сприяють наводнюванню.

Зломи повзучості утворюються внаслідок тривалої дії статичного навантаження та високих температур за умов повзучості.

Зломи корозії під напруженням (корозійного розтріскування) утворюються під час руйнування твердого тіла (зразка) внаслідок тривалого статичного навантаження за нормальних температур у разі одночасного впливу статичного навантаження та корозійного середовища.

*3. Зломи втомного руйнування (зломи втоми)***.** Утворюються внаслідок виникнення та розвитку втомної тріщини під дією періодичного та багаторазового змінювання навантаження в широкому інтервалі температур без впливу корозійного середовища. У свою чергу їх поділяють на зломи багатоциклового (власне втомні) і малоциклового навантажень в інтервалі температур.

За умов впливу корозійного середовища розрізняють *корозійно-втомний злом,* що утворюється в широкому інтервалі температур за умов періодичного багаторазового змінювання навантаження та впливу корозійного середовища. За умов багаторазового змінювання навантаження внаслідок періодичної зміни температури утворюється *термовтомний злом.*

Досліджувані поверхні зломів не завжди дозволяють однозначно судити про характер силової дії. Так, наприклад, малоциклові зломи втоми можуть бути зовнішньо схожими з власне втомними зломами або зі зломами короткочасного одноразового навантаження.

Проте, виконуючи фрактографічний аналіз, потрібно насамперед ураховувати характер силової дії.

Чинна система класифікації зломів передбачає використання й інших класифікаційних ознак руйнування за:

- мікромеханізмом руйнування;
- макрогеометрією поверхні руйнування;
- орієнтацією поверхні руйнування до осі зразка або деталі;
- станом поверхні, блиском, кольором;
- зв'язком з елементами структури матеріалу.

Питання класифікації зломів за цими й іншими ознаками, що характеризують макро- і мікроскопічні аспекти руйнування, розглянуто далі у відповідних розділах.

8.2. Зломи одноразового навантаження

Наведена на рисунку 8.5 схема дозволяє уявити напрями початку в'язкого та крихкого руйнування за різних видів короткочасного одноразового навантаження. Отже, залежно від характеру навантаження, напруженого стану, дії нормальних і дотичних напружень, що спричиняють руйнування, утворюються зломи з різною орієнтацією поверхні розділу.

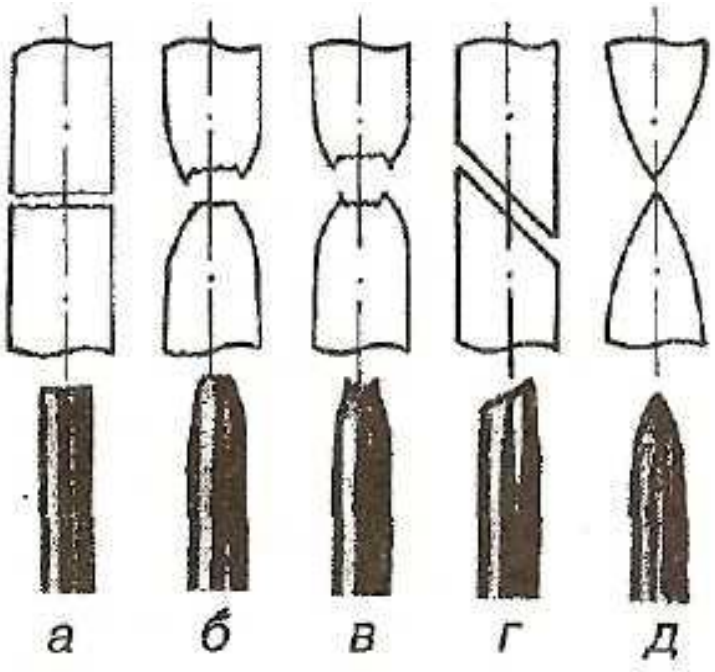


Рис. 8.5**.** Характерні види орієнтації поверхні макрозломів під час розтягування: *а* - злом; *б* - прямий зі скосами типу «чаша-конус»; *в* - прямий зі скосами типу «подвійна чаша»; *г* - косий; *д* – конічний

Класифікуючи зломи за *орієнтацією поверхні руйнування,* їх поділяють на прямі, косі та прямі зі скосами (чашеподібні).

Прямим називають злом, поверхня якого зорієнтована нормально до осі зразка або деталі, тобто перпендикулярно до напряму найбільших зусиль розтягування (рис. 9.5, *а*). Така орієнтація злому є характерною ознакою макрокрихкого руйнування.

Прямий злом зі скосами утворюється в процесі випробування на розтяг циліндричних та призматичних зразків із гладкою поверхнею. Складається із двох зон: центральної, перпендикулярної до напряму максимальних напружень розтягу, та периферійної, розташованої під кутом 30°-60° до основної поверхні руйнування (рис. 8.5, *б*). Такий злом часто утворюється під час випробувань конструкційних легованих сталей. Формування «чаші» злому пов'язане з утворення шийки внаслідок деформації зразка під час розтягування, що зумовлює виникнення значних осьових і бокових напружень у центральній частині зразка. Саме тут розпочинається руйнування, що спочатку поширюється у площині, зорієнтованій нормально до осі зразка. Унаслідок змінювання напружено-деформованого стану в міру наближення тріщини до поверхні зразка вона змінює свій напрям у бік максимальних дотичних напружень з утворенням бокових скосів, іноді кінцева стадія руйнування підчас розтягування супроводжується утворенням «чаші» на обох зустрічних половинках зразка (рис. 8.5, *в*).

Косий злом (рис. 8.5, *г*) спричинюється зрізом у площині максимальних дотичних напружень. Поверхня такого злому зорієнтована нахилом (під кутом) до осі зразка або деталі. Найчастіше спостерігається під час руйнування анізотропних матеріалів з обмеженою пластичністю і низьким опором руйнуванню зрізом, наприклад, магнієвих і алюмінієвих сплавів.

Наявність бічних скосів уздовж країв злому (чаші), як і косий злом, є ознакою макров'язкого руйнування. Зі збільшенням зони пластичної деформації, що супроводжує руйнування, розміри скосів збільшуються.

У разі максимальної реалізації пластичності матеріалу в зоні руйнування підчас розтягування можуть утворюватись *конічні зломи* (рис. 8.5, *д*), характерні для дуже пластичних матеріалів (свинцю, чистого алюмінію, електролітичної міді тощо).

Зломи тривалого статичного одноразового навантаження за кімнатної температури утворюють характерні поверхні, перпендикулярні до максимальних напружень розтягу, типові для макрокрихкого руйнування. Дуже крихкі матеріали можуть піддаватись сповільненому руйнуванню навіть під дією стискувальних напружень з утворенням злому, орієнтованого перпендикулярно до лінії максимальних поперечних деформацій.

Оцінка макрозломів за *геометричними ознаками поверхні* руйнування передбачає їх класифікацію на однорідні та неоднорідні, а також зірчасті, шевронні, шиферні зломи та складної форми.

Однорідний злом має морфологічно однакову поверхню без будь-яких розрізнюваних зон. Спостерігається досить рідко, наприклад, унаслідок руйнування крихких матеріалів, вуглецевих сталей за різних температур.

Для більшості зломів характерна неоднорідність будови, наявність геометричних зон з різним макрорельєфом, макроорієнтованістю, кристалічністю, шорсткістю тощо. Такі зломи класифікують як *неоднорідні.*

Неоднорідність будови зломів може бути зумовлена двома основними причинами:

- неоднорідністю досліджуваного матеріалу за хімічним складом, структурою і властивостями;
- особливостями процесу руйнування, пов'язаними з вихідною неоднорідністю напруженого та деформованого стану або його змінами.

Так, у випадку одноразового згину на зломах спостерігають різні за станом поверхні зони (кристалічної або волокнистої будови в центральній частині зразка і тоншої дисперсної волокнистої будови на бокових кромках зрізу (скосах, утяжках)). *Утяжка* злому характеризує рівень максимальної деформації ударного зразка вздовж двох бічних площин, паралельних напряму навантаження під час випробування (вимірюють у міліметрах). Неоднорідність будови зломів виявляється також у наявності зони *стабільного розвитку тріщини* та зони швидкого руйнування – *долому*.

Для поверхонь неоднорідних зломів гладких циліндричних зразків під час випробувань на розтяг характерне формування трьох основних зон (рис. 8.6) - волокнистої, радіальної та зони зрізу.

Зломи, що мають лише одну зону (однорідні), утворюються за умови дуже високої крихкості або в'язкості. На більшості ж поверхонь злому розрізняють дві або всі три зони, які можуть розміщуватись в одній з таких послідовностей відносно центра зразка:

- волокниста зона та зона зрізу;
- волокниста, радіальна зона та зона зрізу;
- радіальна зона та зона зрізу.

Волокниста зона відповідає повільному росту тріщини. Вона розміщується у центральній частині злому й оточує осередок руйнування, який зазвичай знаходиться на осі розтягу або поряд з нею. Ця зона може складатись з випадково розміщених волокон або із серії тонких кругових борозенок, перпендикулярних до напряму поширення тріщини - від осередку до периферії зразка. Волокна типові для заліза промислової чистоти і звичайних вуглецевих сталей. Борозенки частіше спостерігаються у зломах низьколегованих сталей, титанових сплавів та інших металів промислової чистоти.

Осередок руйнування, що відповідає макроскопічному місцю зародження руйнування, розміщений за цією схемою навантаження в центрі волокнистої зони. Його можна розрізнити за несуцільністю - часто за вкрапленнями або їх скупченням. В окремих випадках осередок руйнування спостерігається під час руйнування високопластичних матеріалів у вершині конуса за невеликих збільшень (близько х5).

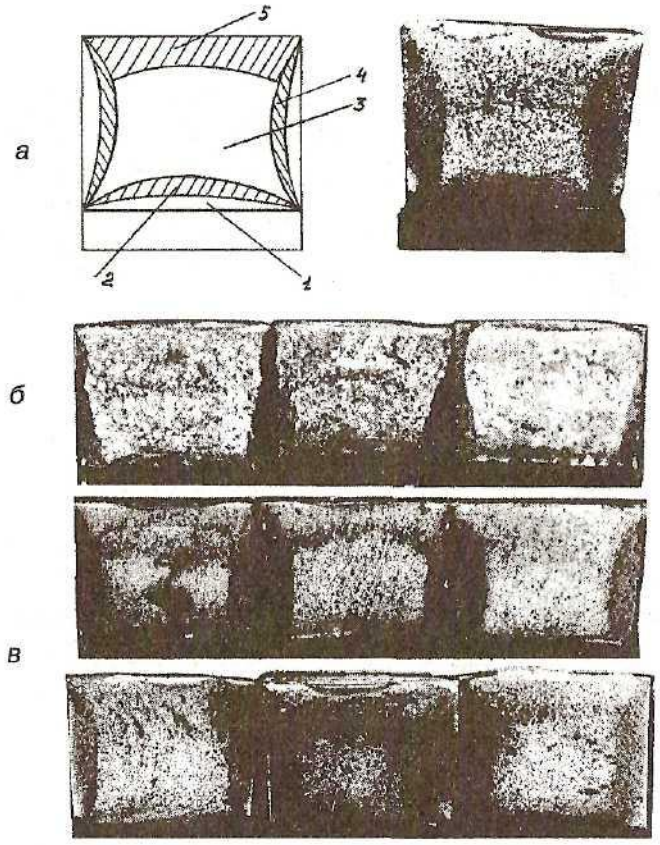


Рис. 8.6. Схема елементів будови макрозлому зразка ударного згину (*а*), вид зломів кристалічної (*б*) і волокнистої (*в*) будови: 1 - зона зародження тріщини; *2* - зона стабільного росту тріщини; 3 - зона долому; 4 - бокові скоси; 5 - зона поширення тріщини

Радіальна зона формується під час переходу тріщини від повільного росту до швидкого або нестабільного її поширення. За таких умов утворюються радіальні рубці, які збігаються із загальним напрямом просування тріщини. Такі радіальні рубці (промені) починаються або від периферії волокнистої зони або, якщо її немає (повністю нестабільний розвиток тріщини), - від самого осередку руйнування, іноді радіальна зона може становити поверхню злому без макроскопічних деталей, що свідчить про надзвичайну крихкість матеріалу.

Система радіальних рубців на поверхні руйнування циліндричних зразків, що формується за умов розтягу матеріалу зі зниженою пластичністю у поперечному напрямі відносно напряму розтягу у вигляді зірки з похилими радіальними ділянками, утворює злом, який класифікують як зірчастий (рис. 8.7, *д*). Ці рубці можуть бути тонкими, грубими, викривленими залежно від складу, структури й умов руйнування матеріалу. Утворення зірчастого макрорельєфу зломів пов'язують із виникненням у центрі зразка фокуса руйнування та зі зміною об'ємно-напруженого стану на першій стадії руйнування (формування шийки), за якого кільцеві об'ємні напруження стають майже однаковими з осьовими.

Зона зрізу має вигляд рівної кільцеподібної ділянки злому, суміжної з вільною поверхнею зразка. її розмір залежить від умов напруженого стану і властивостей металу. Можливі такі варіанти її утворення і розташування на макроповерхні руйнування:

- зона зрізу;
- волокниста зона, що переходить у зону зрізу;
- волокниста зона, що переходить у радіальну (далі переходить у зону зрізу);
- радіальна зона, що переходить у зону зрізу.

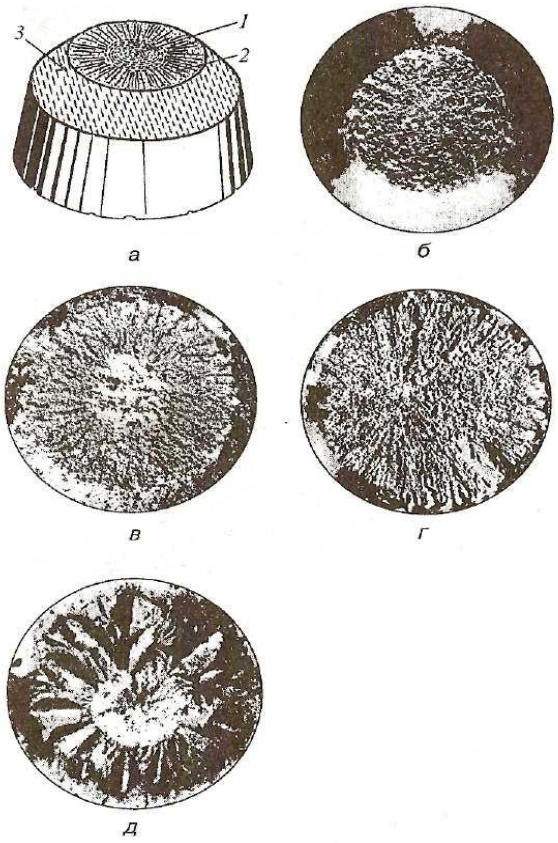


Рис. 8.7. Схематичне зображення (*а*) і макробудова зломів (*б, в, г, д*), що утворюються під час розтягування гладкого циліндричного зразка, х12; *1* – волокниста зона; *2* – радіальна зона; *3* – зона зрізу

Кожен з наведених варіантів макрозлому можна одержати, використовуючи зразки певного діаметра і відповідного напруженого стану. Ширина зони зрізу зазвичай майже не змінюється, але значно змінюється її частка (у відсотках) відносно загальної площі злому.

Під час випробування гладких зразків може не бути зони зрізу лише в разі переходу в зону зрізу від радіальної зони (обмежені випадки) і тільки за умови дуже крихкого стану металу. У разі випробування на розтяг зразків з кільцевим надрізом (рис. 8.8) макрозлом не має зони зрізу і складається з радіальної, волокнистої зони та зони долому в центрі зразка.

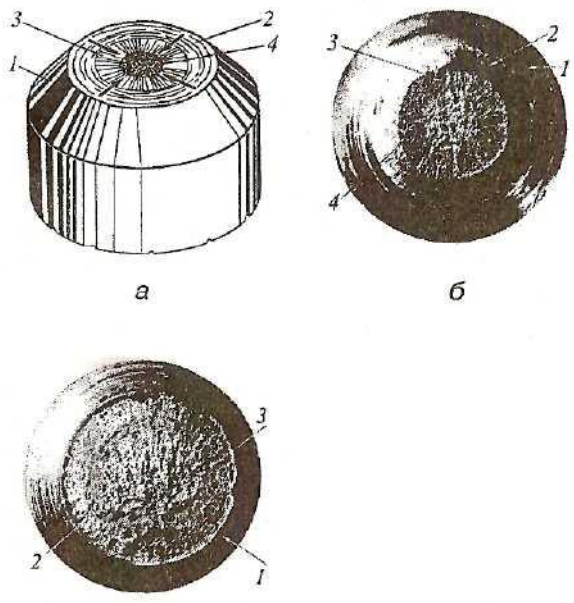


Рис 8.8. Схема будови (*а*) і вид зломів циліндричних зразків з кільцевим надрізом радіусом 2,54 мм (*б*) і 0,254 мм (*в*), х 8; *1* – надріз; *2* – волокниста зона; *3* – радіальна зона; *4* – зона долому

Наявність надрізів або спеціально наведених тріщин суттєво впливає на розміщення, напрями розвитку тріщини та послідовність розміщення зон у макрорельєфі зломів.

Для формування виду макрорельєфу злому важливі також розміри і форма зразків для випробувань або деталей руйнування. Від них залежить напружений стан зразка, співвідношення зон злому (у квадратних, прямокутних і циліндричних зразках) та їх форма. Так, наприклад, у прямокутних зразках волокниста зона може бути еліптичною за формою з більшою віссю, паралельною довгим сторонам прямокутника. У зломах прямокутних зразків (деталей) тонких перерізів ця зона може суттєво змінюватись (скорочуватись) або в разі реалізації плосконапруженого стану зовсім зникати (рис. 8.9).

Під час руйнування розтягом зі згином зразків і деталей прямокутного перерізу утворюється злом, рельєф якого утворює систему сходинок (рубців) у вигляді «ялинки» або шеврона, вершини яких зорієнтовані до зони початку руйнування (рис. 8.9). *Шевронний* злом є ознакою невеликої пластичної деформації під час руйнування. Утворення шевронних зломів часто пов'язують з нестабільним, відносно швидким, розвитком тріщини, незбігом напряму поширення тріщини і найкоротшої відстані від фронту тріщини до вільної поверхні зразка. Коли ці напрями збігаються, утворюються прямі радіальні рубці (у циліндричних зразках). У разі їх збігу у плоских прямокутних зразках радіальні рубці втрачають прямолінійність і орієнтуються в напрямі найближчої вільної поверхні. Шевронний макрорельєф спостерігається на змішаних (квазікрихких) зломах і майже не помітний на кристалічних.

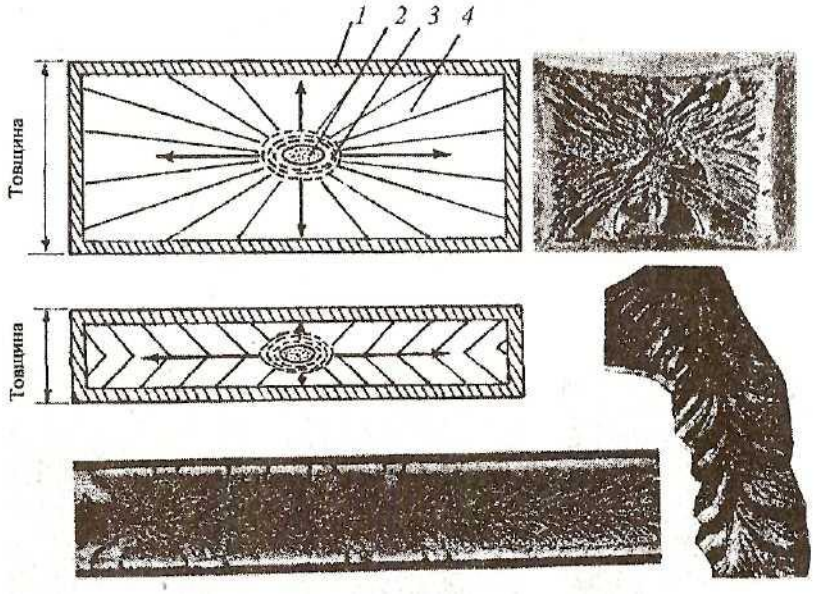


Рис. 8.9. Вплив товщини прямокутних зразків на формування структурних зон макрозломів і елементів шевронного візерунка: *1* - зона зрізу; *2* - осередок руйнування; *3* - волокниста зона; 4 - радіальна зона (шевронний візерунок)

Окрім розмірів і форми зразків (деталей), на будову макрозломів значно впливає структура металу й анізотропія його механічних властивостей, що обумовлено технологічними особливостями виробництва, ліквацією, рядковістю структури, великою кількістю неметалевих вкраплень, підвищеним умістом газів (H_2, CO) тощо. Зазначені причини зумовлюють формування злому з груборозшарованим (деревиноподібним) рельєфом, який утворюється внаслідок відривання груп однаково зорієнтованих волокон (рис. 8.10). Такий вид злому класифікують як *шиферний* (шаруватий) і розглядають як ознаку структурної неоднорідності й анізотропії металу.

Інколи поверхня шиферного злому може мати дрібнозернисту будову, суцільність якої порушується смугами та сходинками.

Злом, що фрактографічно не має подібності з фігурами певної геометричної форми, класифікують як *злом складної форми.*

На поверхні зломів дуже крихких матеріалів іноді спостерігають специфічні нерівності у вигляді однієї або кількох концентричних ліній навколо центра руйнування (рис. 8.11). їх формування є наслідком взаємодії фронту поширення тріщини з фронтом пружної хвилі, утвореної внаслідок відбиття її від дефекту або перешкоди розвитку руйнування. Такі лінії називають *лініями Вальнера.* Вони можуть перетинатись між собою, на відміну від утомних борозенок, які ніколи не перетинаються в межах однієї площини поверхні злому (плато, тераси).

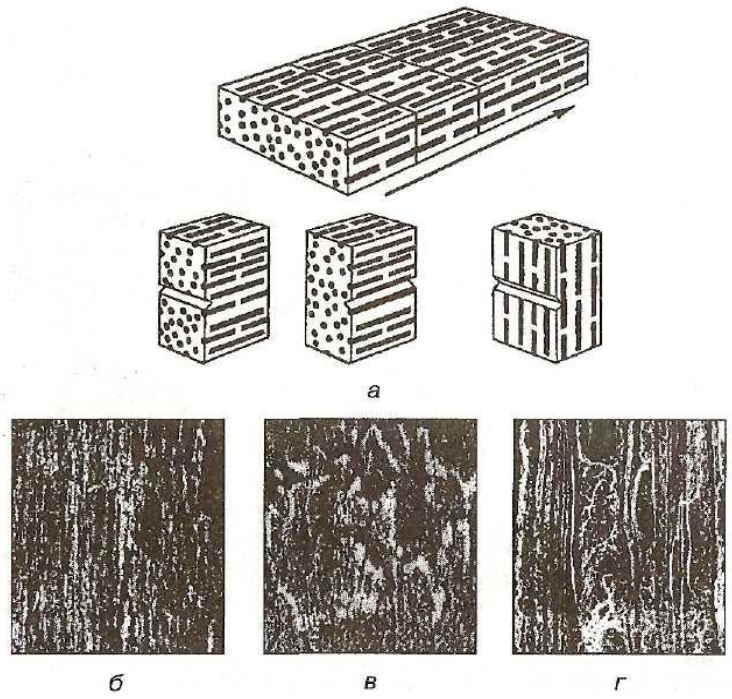


Рис. 8.10. Схема утворення (*а*) і вигляд шиферного злому за різного збільшення (*б, в, г*); *б* – х3; *в* – х10; *г* - 150 РЕМ

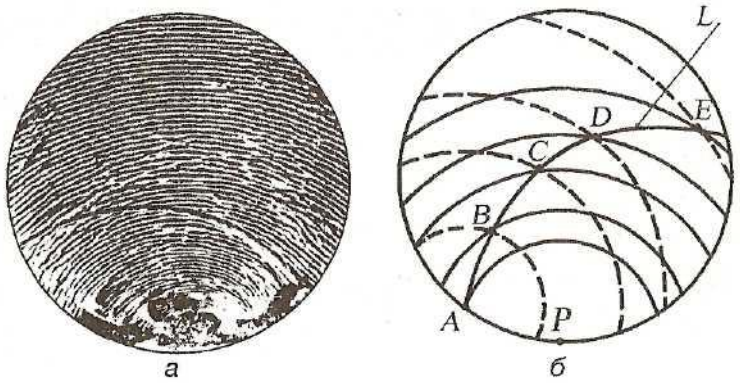


Рис. 8.11. Лінії Вальнера у зломі скла (*а*) і схема їх утворення (*б*): *L* - лінія Вальнера; *P* - осередок руйнування; *A* - дефект на поверхні скляного стрижня; *B, C, D, E* - точки перетину фронту руйнування з фронтом пружної хвилі

Макрозломи класифікують також за станом поверхні руйнування, блиском і кольором.

Так, злом, що утворюється за умов руйнування з малою пластичною деформацією з формуванням на поверхні руйнування розорієнтованих блискучих ділянок (фасеток) з металічним блиском, класифікують як *кристалічний.* Залежно від розміру (дисперсності) фасеток розрізняють грубокристалічні та тонкокристалічні зломи (рис. 8.12).

Кристалічний злом може утворюватись під час руйнування вздовж меж зерен (міжзеренний або інтеркристалітний) або вздовж кристалографічних площин зерен (внутрішньозеренний або транскристалітний). Це зумовлює

значну здатність до віддзеркалення світла, надаючи кристалічним зломам характерного металічного блиску.

На кристалічних макрозломах утяжин немає або вони дуже малі, що свідчить про незначну пластичну деформацію під час руйнування металу. За значних збільшень на поверхні кристалічного злому спостерігають фасетки відколу, квазівідколу або інтеркристалітного руйнування.

Сталі з кристалічним зломом за нормальних температур експлуатації мають нижчу ударну в'язкість порівняно з такою ж сталлю з волокнистою будовою злому. Підвищенню крихкості сталі відповідає більший розмір зерна в зломі.

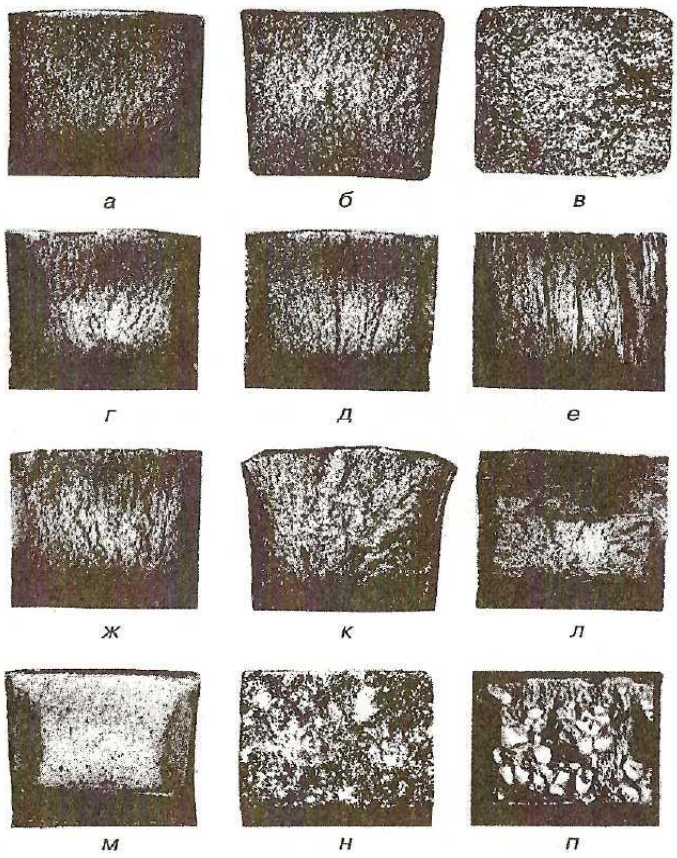


Рис. 8.12. Види макрозломів зразків для випробування на ударний згин: *а, б, в* - кристалічний; *г, д* - волокнистий; *е, ж* - волокнисто-смугастий; *к* - волокнисто-лускуватий; *л* - шиферний; *м* - фарфороподібний; *н* - нафталіновий; *п* – каменеподібний

Різновидом грубокристалічного злому є *нафталіновий* злом (рис. 8.12, *н*). Це злом з однорідною поверхнею розділення, яке проходить уздовж кристалографічних площин грубозернистого аустеніту і не має явних ознак макропластичної деформації. Фасетки у зломі мають характерний селективний блиск, що змінюється залежно від кута освітлення і нагадує блиск нафталіну. Такий вид злому утворюється в інструментальних, головним чином швидкорізальних сталях, у результаті повторних нагрівань без проміжного відпалювання, або гарячого деформування зі значними (близькими до критичних) ступенями обтискування перегрітих сталей.

Формуванню нафталінового злому відповідає підвищена крихкість і значне (у кілька разів) зниження стійкості інструменту. Нафталіновий злом - це майже невиправний дефект, зумовлений порушенням технологічних режимів термічної і гарячої механічної обробок.

Каменеподібний (бутовий) злом (рис. 8.12, *п*) має цілком або частково міжзереннy горбкувату грубозернисту будову без металічного блиску, а зерна обмежені криволінійною поверхнею, що нагадує оплавлену поверхню грубого каменя (буту).

Розрізняють каменоподібні зломи:

- первинний - утворюється під час руйнування виливків або заготовок, що не піддаються термічному обробленню вище верхньої критичної температури крихкості;

- стійкий вторинний - утворюється під час руйнування перегрітої або литої і потім термічно обробленої сталі.

Утворення каменеподібного злому зумовлено значним зниженням механічних властивостей, особливо ударної в'язкості та пластичності сталі. Загальною причиною формування каменеподібного злому сталей вважають виділення надлишкових, обмежено розчинних у γ-фазі частинок (сульфідів, нітридів, карбідів, боридів) або оплавлення евтектик у зернограничних об'ємах.

Первинний каменеподібний злом можна виправити короткочасним нагріванням сталі до 1 050 – 1 110 °С, під час якого відбувається рекристалізація аустеніту. Виправлення стійкого каменеподібного злому пов'язано з проведенням тривалих обробок за високих температур (типу гомогенізаційного відпалювання) у поєднанні з інтенсивною деформацією. Виправлення вторинного стійкого каменеподібного злому може бути рекомендовано лише для випадків незначного перегріву, що не супроводжується значним зниженням механічних властивостей.

Різновидом каменеподібного злому вздовж меж стовпчастих первинних зерен аустеніту є *жердиноподібний* злом, який характерний для ливарних сталей.

Кристалічні зломи дрібнозернистої будови спостерігають під час руйнування високоміцних низьковідпущених конструкційних литих і деформованих сталей із дрібнозернистою структурою за підвищеного вмісту вуглецю.

Поверхня дрібнокристалічних зломів - матова, без ознак пластичної деформації і без металічного блиску. Кристалічну будову таких зломів візуально розрізнити важко. Ділянки дрібнокристалічного (приховано-кристалічного) злому часто спостерігають на тлі злому волокнистої будови.

Класифікуючи дрібнокристалічні макрозломи однократного навантаження, розрізняють *фарфороподібний* (порцеляновий) злом із гладкою матовою (майже непомітною) кристалічною будовою, подібною до поверхні злому порцеляни, а також *оксамитовий* із гладкою поверхнею без кристалічного блиску, який нагадує оксамит.

Сталі з дрібнокристалічною будовою зломів характеризують знижена пластичність і ударна в'язкість за високого рівня показників міцності.

Злом у вигляді однорідної поверхні (подібно до будови волокна), утворений за механізмом в'язкого внутрішньозеренного руйнування з очевидними ознаками пластичної деформації в межах всієї поверхні злому, класифікують як *волокнистий* (рис. 8.12, *г, д*). Такий злом має однорідну поверхню внутрішньозеренного в'язкого руйнування зі значною пластичною деформацією. При цьому деформується майже кожне зерно, що прилягає до поверхні розділення зразка.

Назва «волокнистий злом» умовна, оскільки зі збільшенням понад 30-50 крат у волокнистому зломі спостерігається ямковий мікрорельєф.

Утворення макрозломів волокнистої будови характерне для руйнування в'язких литих і деформованих металевих матеріалів. Так, сталі з волокнистим зломом мають найвищі показники ударної в'язкості, пластичності та холодостійкості за однакових значень порога розтяжної міцності порівняно зі сталями з іншою будовою макрозлому. Поверхня руйнування типової волокнистої будови не має металічного блиску, темно-сірого кольору. На бокових ділянках злому часто наявні утяжки, розмір яких збільшується із підвищенням в’язкості металу.

Окрім розглянутого основного виду волокнистого злому розрізняють також сухий волокнистий та неоднорідно-волокнистий зломи.

Сухий волокнистий злом характеризує матова світло-сіра поверхня в'язкого внутрішньозеренного руйнування з меншим проявом ознак пластичної деформації. Утворюється він під час руйнування переважно високоміцних конструкційних сталей. Величина утяжок зразків незначна. Під час формування сухого волокнистого злому забезпечується належна конструкційна міцність низьковідпущеної сталі. Сталі з таким зломом мають дещо меншу пластичність порівняно зі сталями після високого відпуску з волокнистою будовою зломів.

Неоднорідно-волокнистий злом - різновид волокнистого злому. Його характеризує неоднорідна поверхня в'язкого руйнування з волокнистим макрорельєфом і явними ознаками пластичної деформації. Неоднорідний волокнистий злом утворюється переважно у деформованих сталях з макронеоднорідною структурою. Залежно від розміщення поверхні злому відносно напряму деформації сталі неоднорідно-волокнисті зломи поділяють на волокнисто-смугасті та волокнисто-лускуваті.

Волокнисто-смугастий злом (рис. 8.12, *е, ж*) утворюється під час руйнування металу в площині, паралельній напряму деформації і перпендикулярній до поверхні деформації (поперечна проба). Його характеризує шаруватість рельєфу у вигляді паралельно зорієнтованих волокон різної довжини, які закінчуються уступами. Це пов'язано зі структурною неоднорідністю заздалегідь деформованого матеріалу (наприклад, прокатуванням) і є ознакою анізотропії механічних властивостей. Волокнисто-смугастий злом - ознака одного з недоліків сталі - шиферності.

Руйнування металу вздовж перпендикулярної до напряму площини деформації (поздовжня проба) на поверхні злому спричиняє вириви у волокнах, виступи і западини з гладкими стінками, паралельними напряму деформації.

Волокнисто-лускуватий злом (рис. 8.12, *к, л*) утворюється під час руйнування металів вздовж площини, паралельної площині деформації (вертикальна проба). На поверхні злому спостерігають лусочки з гладкою рівною поверхнею, видовжені у напрямі деформації.

Неоднорідно-волокнистим зломам на макрошліфах відповідають структури з наявністю смуг ліквацийного походження, які розрізняються за механічними властивостями.

Утворення неоднорідно-волокнистого злому в деформованій сталі пов'язують з неоднорідністю вихідної литої сталі, зокрема підвищеним умістом вкраплень сульфідів у міждендритних ділянках з дендритною ліквацією. У сталях зі зниженим умістом сірки утворення такого злому може бути зумовлено розвинутою первинною дендритною структурою, ліквацією фосфору та інших шкідливих домішок. Неоднорідно-волокнистий злом типовий для високо-відпущених сталей відкритої виплавки. Неоднорідність зменшують модифікуванням сталі, вакуум-рафінувальним переплавленням тощо. За виробничих умов деформовану сталь, що утворює неоднорідний волокнистий злом, не можна виправити. Поява цього виду злому супроводжується підвищенням анізотропії механічних властивостей, особливо ударної в'язкості.

Розрізняють також зломи з однорідним матовим полиском - *матовий злом* і зломи, поверхня яких має характерний металічний блиск - *блискучий злом*.

Одна з характерних ознак зломів, пов'язаних зі структурою, умовами випробування та, головним чином, легуванням сталей, - їх відмінність за кольором. Злом певного кольорового забарвлення чи кольорового відблиску (сірого, чорного, синього тощо) називають *кольоровим.* Вуглецеві сталі мають сріблястий злом, нікелеві - специфічне світло-жовте забарвлення, хромисті - світло-сіре. Марганець надає злому сталі характерне тьмяне, сіре забарвлення. У складнолегованих сталях переважний вплив на колір злому мають марганець і нікель.

Залежно від зв'язку з елементами структури матеріалу поверхні зломів бувають внутрішньозеренного, міжзеренного і міжсубзеренного руйнування.

Внутрішньозеренний (транскристалітний) злом утворюється внаслідок поширення магістральної та інших тріщин через тіло зерна металу.

Міжзеренний (інтеркристалітний) злом утворюється внаслідок поширення магістральної та інших тріщин уздовж меж зерен.

Міжсубзеренний злом утворюється під час поширення магістральної та інших тріщин уздовж меж субзерен.

8.3. Зломи циклічного навантаження

Будова зломів циклічного навантаження (зломів втоми) характеризується значною різноманітністю і залежить від значення і виду навантаження, температури, структури та властивостей матеріалу, навколишнього середовища тощо.

Зломи втоми класифікують за такими ознаками:

- характером прикладеного навантаження (розтяг, стискування, односторонній або двосторонній згин, кручення);
- тривалістю навантаження (малоциклова та багатоциклова втоми);
- станом поверхні (наявність концентраторів напружень і зміцнених шарів);
- умовами навантаження (звичайна, корозійна, термічна втоми за високих температур).

Розрізняють також утомні зломи в інтервалі короткочасної та обмеженої довговічності, а також зломи за напружень, близьких до порога втоми.

На типових зломах втоми добре спостерігається неоднорідність їх будови. Поверхня втомного руйнування розміщується перпендикулярно до напряму максимального видовження. Щодо елементів конструкцій з різними надрізами, то тут можливі локальні відхилення орієнтації злому. Поверхня втомних зломів не має ділянок макропластичної деформації і (за винятком зломів короткочасної довговічності) подібна до зломів крихкого руйнування. Проте вона вирізняється певними макроскопічними ознаками, специфічною будовою, існуванням характерних зон. При цьому розрізняють осередок руйнування, зони втомного руйнування і долому.

Осередок руйнування - відносно невелика ділянка макрозлому, що відповідає місцю зародження руйнування, включаючи фокус злому (мікроскопічне місце зародження тріщини). Від осередку руйнування починаються мікротріщини, які, об'єднуючись, дають початок магістральній тріщині втоми. Осередки руйнування розміщуються переважно на поверхні деталі чи зразка у місцях концентрації напружень або різних дефектів (рис. 8.13). Це можуть бути, наприклад, неметалеві вкраплення, тріщини гартування, наслідки обробки різанням тощо. За наявності кількох дефектів або за високої концентрації напружень можливе зародження тріщини з кількох осередків руйнування.

У зоні розвитку втомної тріщини розрізняють: ділянки біля осередку руйнування і ділянку власне втомного руйнування, а також зону прискореного розвитку тріщини перед остаточним руйнуванням (доломом). *Зона біля осередку* блискуча і характеризується дрібнозернистою структурою та малою шорсткістю. Із неї зі збільшенням кількості циклів навантаження тріщини розвиваються послідовно вглиб матеріалу, утворюючи ділянку *власне втомного руйнування.*

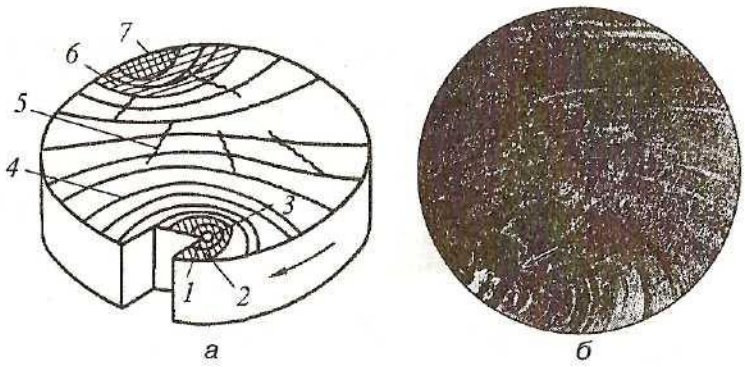


Рис. 8.13. Схема (*а*) будови втомного макрозлому (*б*)*: 1* - осередок; *2* - зона біля осередку; *3* - первинні сходинки складу; *4* - лінії втоми; *5* - вторинні сходинки скиду; *6* - перехідна зона; *7* - зона долому

Ділянка втомного руйнування характеризується дисперсністю будови, гладкою матовою поверхнею, на якій зосереджуються втомні лінії. Втомні лінії - це геометрично чіткий слід фронту втомної тріщини, яка розходиться концентрично від осередку руйнування, утвореного внаслідок зміни напруженого стану у вершині тріщини, що розвивається. Такі лінії є макроскопічною ознакою втомного руйнування. їх утворення зумовлено зупинкою фронту або зниженням швидкості розповсюдження тріщини. Регулярність розміщення втомної лінії пов'язують з періодичністю зміни умов навантаження. У місцях розташування лінії втоми спостерігається зміцнення металу.

Ділянку злому, на якій спостерігається збільшення відстані між втомними лініями у напрямі поширення тріщини, називають *зоною прискореного розвитку втомної тріщини.* Вона відображує перехід від зони власне втомного руйнування до *зони долому* і має більш шорсткий рельєф відповідно до зростання швидкості розвитку тріщини. Це супроводжується також зростанням кількості та глибини вторинних тріщин з утворенням досить великих сходинок скиду, а також локальним відхиленням напряму руйнуванням.

Заключну (швидку) стадію руйнування, пов'язану зі зменшенням перерізу зразка в разі збільшення тріщини, характеризує *зона долому.* У крихких матеріалах вона має здебільшого кристалічну будову, у в'язких - волокнисту.

На макробудову втомних зломів суттєво впливає наявність концентраторів напружень на поверхні зразків, вид і рівень номінальних напружень циклічних навантажень, а також макродефектів структури.

Вплив цих чинників на макробудову втомних зломів з урахуванням видута циклічного навантаження, форми зразків і концентраторів напружень (надрізів) схематично показано на рис. 8.14.

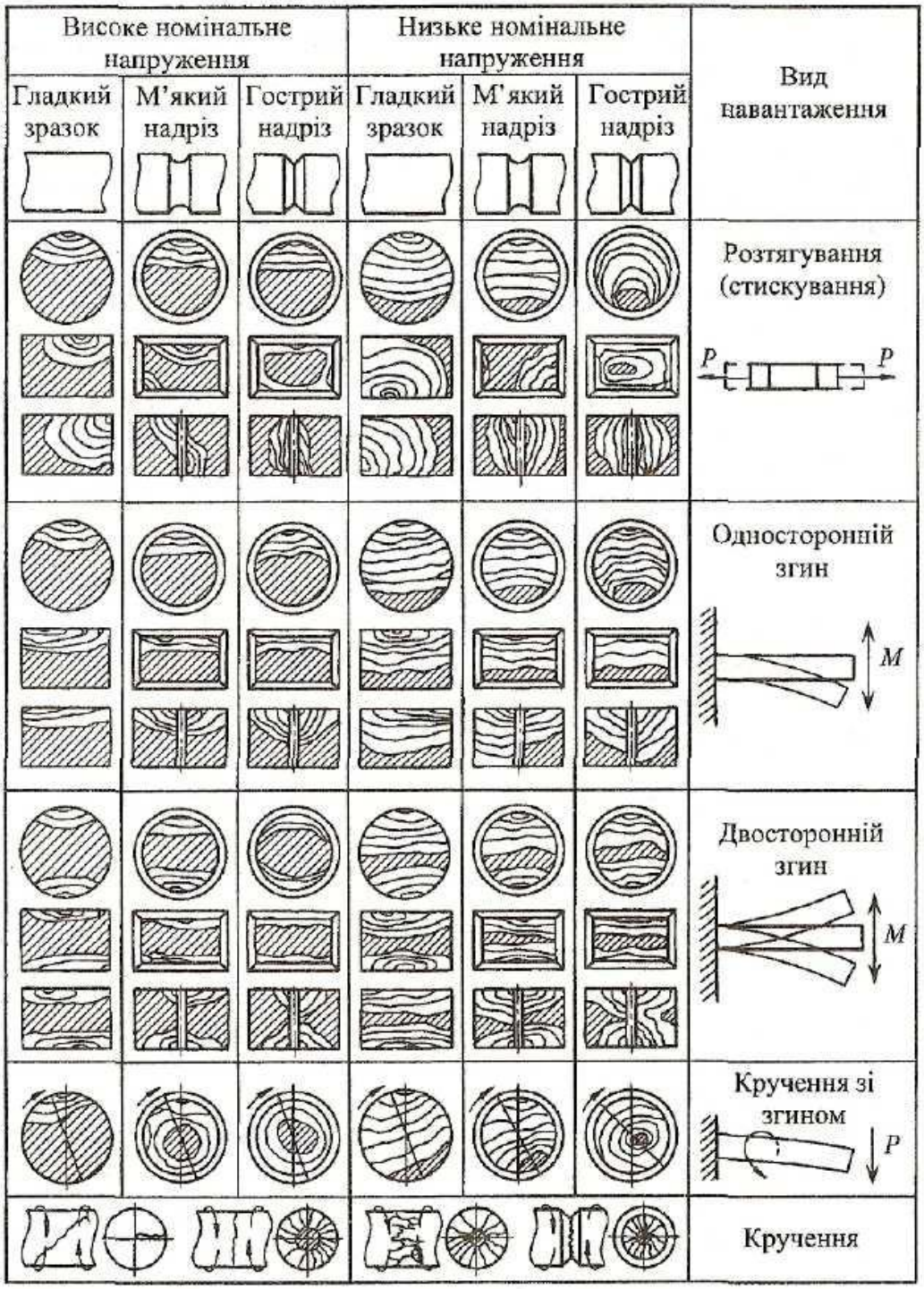


Рис. 8.14. Схеми будови втомних макрозломів зразків за різних видів навантаження (зони долому заштриховано)

Одна з характерних макроскопічних особливостей втомних зломів - це наявність так званого *храпового рельєфу* у вигляді серії маленьких сходинок на зовнішніх поверхнях зразків або деталей (рис. 8.15). У зломах втоми він є результатом одночасного утворення кількох утомних тріщин, Храповий рельєф виникає внаслідок високих напружень, наявності концентраторів напружень (корозійних пітингів або шліфувальних підпалин).

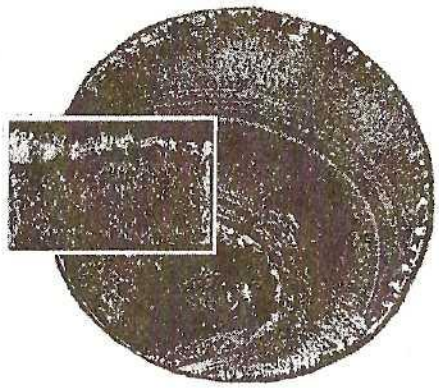


Рис. 8.15. Храповий рельєф у макрозломах утомного руйнування

Аналізуючи зломи, підчас випробування зразків (наприклад, на ударний згин) із втомною тріщиною розрізняють зону стартового розвитку тріщини і зону витягування.

Зона стартового розвитку тріщини (початкова зона злому), що формується за фронтом заздалегідь наведеної тріщини, передуючи крихкому руйнуванню, охоплює зону витягування та зону в'язкого (ямкового) руйнування.

Зона витягування - це ділянка злому в перехідній зоні, обмежена з одного боку фронтом наперед наведеної втомної тріщини, а з другого - зоною крихкого або в'язкого руйнування.

8.4. Світлова мікрофрактографія

Дослідження зломів методом світлової мікроскопії ставить за мету виявлення таких елементів будови поверхонь руйнування, що не виявляються за невеликих збільшень макроаналізу, а також визначення певних ділянок зломів, які слід ґрунтовно дослідити за значних збільшень.

Світлова мікрофрактографія - це здебільшого засіб попереднього огляду поверхонь руйнування і вибору ділянок злому для подальшого ґрунтовного дослідження. При цьому за мінімально можливого збільшення виявляються елементи мікрорельєфу, що потребують вивчення за значних збільшень: фасетки, виділення вздовж меж зерен, різного виду вкраплень, мікронесуцільності тощо.

Для досліджень використовують металографічні мікроскопи, які дозволяють одержувати збільшення від 40-50 до 700-900 крат. Основна методична складність при цьому - мала глибина різкості та пов'язана з цим потреба ретельного орієнтування досліджуваної поверхні зломів відносно оптичної осі мікроскопа. Для цього використовують пристрої, що дозволяють утримувати зразок на столику мікроскопа і повертати його для змінювання орієнтації досліджуваної поверхні злому. Так, наприклад, для зручності вивчення зломів використовують гоніометри, що випускають серійно як приставку до мікроскопа МІМ-9. Простим і досить зручним пристосуванням для дослідження зломів у світловому мікроскопі є також столик Е. С. Федорова (рис. 8.16, *а*). В. С. Коваленко запропонував приставку до

мікроскопа (рис. 8.16, *б*), основні деталі якої входять в отвір предметного столика мікроскопа. Н. Н. Попова використовувала поворотний вузол кріплення фотоапарата до штатива (рис. 8.16, *в*), а Г. К. Зеленський запропонував фрактографічну голівку, що дозволяє зорієнтувати поверхню злому в потрібній площині і вимірювати мікротвердість на обраних ділянках злому (рис. 8.16, *г*).

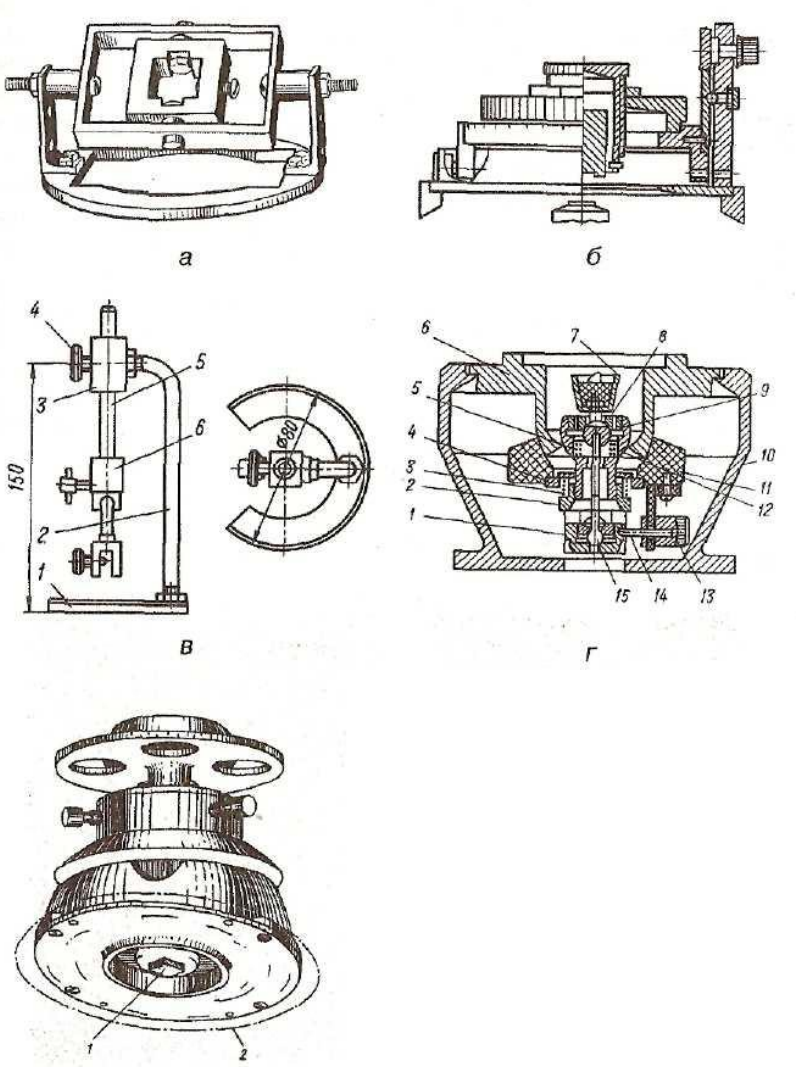


Рис. 8.16**.** Пристосування для дослідження зломів за допомогою світлового мікроскопа: *а* - столик Є. С. Федорова; *б* - приставка В. С. Коваленка; *в* - пристосування Н. Н. Попової (*1* - шайба столика мікроскопа, *2* - штатив, *3* - гніздо для піднімання держака, *4* - гвинт, *5* - держак, *6* - поворотний вузол; *г* - голівка Г. К. Зеленського; *д* - пристосування А. С. Цапфе з концентричними сферами *1* - зразок, *2* - столик металографічного мікроскопа)

Зразок прикріплюють до обойми *7* пластиліном. Голівку *6* розміщують на предметному столику мікроскопа *11.* Під час повороту столика рух передається через стакан *4* і гайку *2* у сфері *12,* Після грубого настроювання у діапазоні кутів ±30° настроювання виконують за допомогою гайки *13* і гвинта *14.* Їх переміщення передається на кришку *1*, стрижень *15* та обойму *7* зі зразком. Підтискувач голівки *6* зі столиком регулюють притискуванням

пружини *3* гайкою *2*. Аналогічне призначення мають також пружини *9* і *5* та гайка *8*. Для вимірювання мікротвердості фрактографічну голівку знімають з мікроскопа, повертають на 180° і встановлюють на упорі *10*, яку разом з голівкою встановлюють на столику мікротвердоміра. А.С. Цапфе для зміни орієнтації поверхні зломів використовував конструкцію у вигляді концентричних сфер (рис. 8.16, *д*). Це дозволяє переміщувати зразок *7* в горизонтальній площині за допомогою столика мікроскопа *2*, а також нахиляти його для потрібного орієнтування відносно оптичної осі мікроскопа.

Якщо немає пристосування для зміни кута нахилу зразка, злом розміщують на металографічному столику, який дозволяє його горизонтально переміщувати таким чином, щоб одержати «відблиск» від оптимально зорієнтованої поверхні (фасетки) злому. Фасеткою називають елемент обмеженої поверхні злому, зорієнтований в одній або кількох близько зорієнтованих площинах, у межах яких відбувається руйнування у певному напрямі (рис. 8.17).

Мікробудову ділянок злому вивчають з використанням прямого, косого і темнопольного освітлення. Для дослідження зломів у прямому освітленні для підсилення контрасту зображення за рахунок чергування світла і тіні рекомендують трохи змінювати нахил зразка. Застосування косого освітлення дозволяє підсилити Контрастність зображення у зв'язку з утворенням тіней від рельєфу поверхні злому. Темнопольне освітлення дає змогу освітлювати окремі площини зломів (фасетки), що важливо для визначення їх розмірів. Освітлення окремих ділянок поверхні злому при цьому може бути нерівномірним.

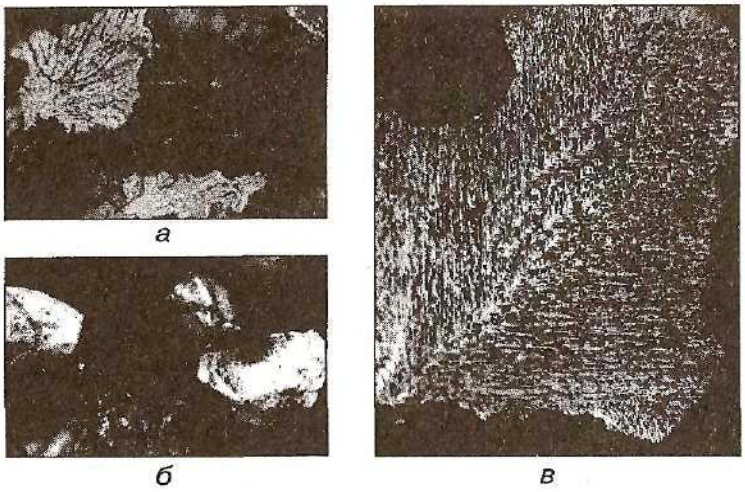


Рис. 8.17. Фасетки внутрішньозеренного (*а, б*) і міжзеренного (*в*) руйнування. х150

За значних збільшень і наявності глибокого рельєфу поверхні руйнування зручно здійснювати спостереження, поступово змінюючи фокусування. Для одержання фотознімків таких зломів можна застосувати

послідовне фотографування їх поверхні на різній глибині, після чого фотографії монтують, суміщуючи ділянки з різким зображенням злому.

В окремих випадках використовують метод вирівнювання поверхні, за якого спочатку вивчають виступні елементи злому, потім їх сточують і таким чином здійснюють пошарове дослідження злому. Суттєвий недолік цього методу - псування поверхні злому.

Світлова мікрофрактографія дозволяє визначити такі основні характеристики зломів: лінійний розмір фасетки, її одно- або багатоплощинність, ступінчастість; геометрію її периметра (прямолінійні, криволінійні, змішані межі). Зовнішній контур фасетки можна класифікувати як прямокутний, трапецеподібний, пелюстковий або папоротеподібний. Крім цього, визначають наявність смугастості, штрихуватості, зсувів, кількість та розмір систем цих ліній (прямих, звивистих, що переходять у розщілини, дрібних типу штрихів тощо); наявність тріщин, шпарин та інших порушень суцільності кристалічної ділянки (тріщини розколу, розшарування фасетки на блоки); стан поверхні фасетки (гладка, шорстка, ряба тощо) та її будову (пакетна, що характеризує розташування макроблоків у вигляді пакетів; голкоподібна, ялинково-дендритна або пелюсткова та ін.). Можуть також бути два або більше видів будови в одній кристалічній ділянці злому.

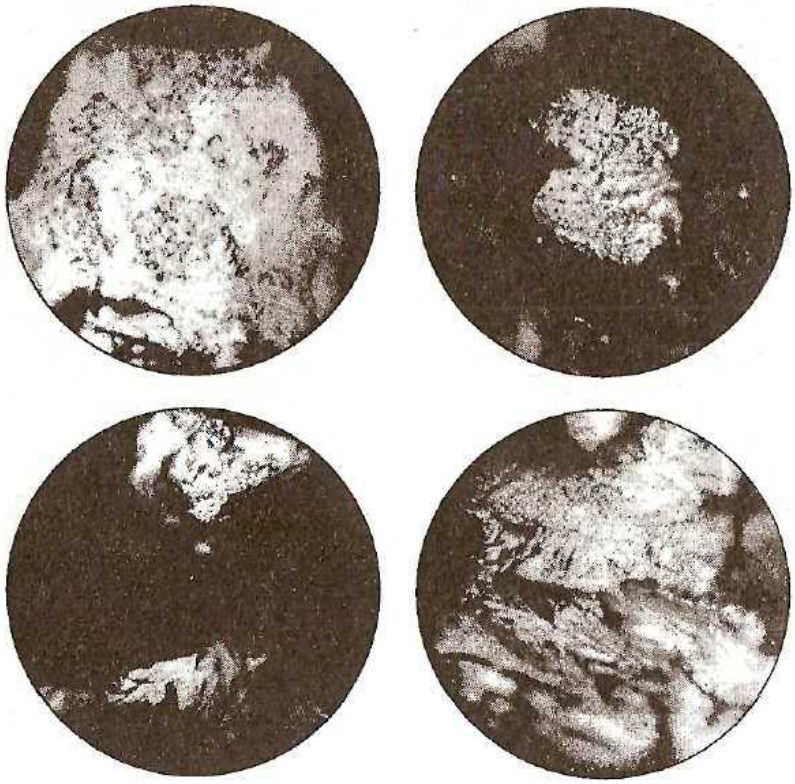


Рис. 8.18. Фасетки міжзеренного руйнування сталі 40Х (гартування від 900 °С; відпуск за температури 600 °С). х340

Досліджуючи зломи з використанням світлового мікроскопа, досить легко розрізняють поверхні міжзеренного (інтеркристалітного) і внутрішньозеренного (транскристалітного) руйнування (рис. 8.18). За умов

міжзеренного руйнування видно обриси граней зерна, фасетки мають матову поверхню. Внутрішньозеренний злом характеризує наявність блискучих фасеток, часто різної форми і дисперсності. У разі розвитку руйнування без помітної пластичної деформації певних кристалографічних площин транскристалітний злом має вигляд блискучих гладких фасеток, що часто утворюють систему мікроповерхонь. Під час руйнування зі значною пластичною деформацією спостерігається тонка волокниста будова злому без рельєфної огранки зерен.

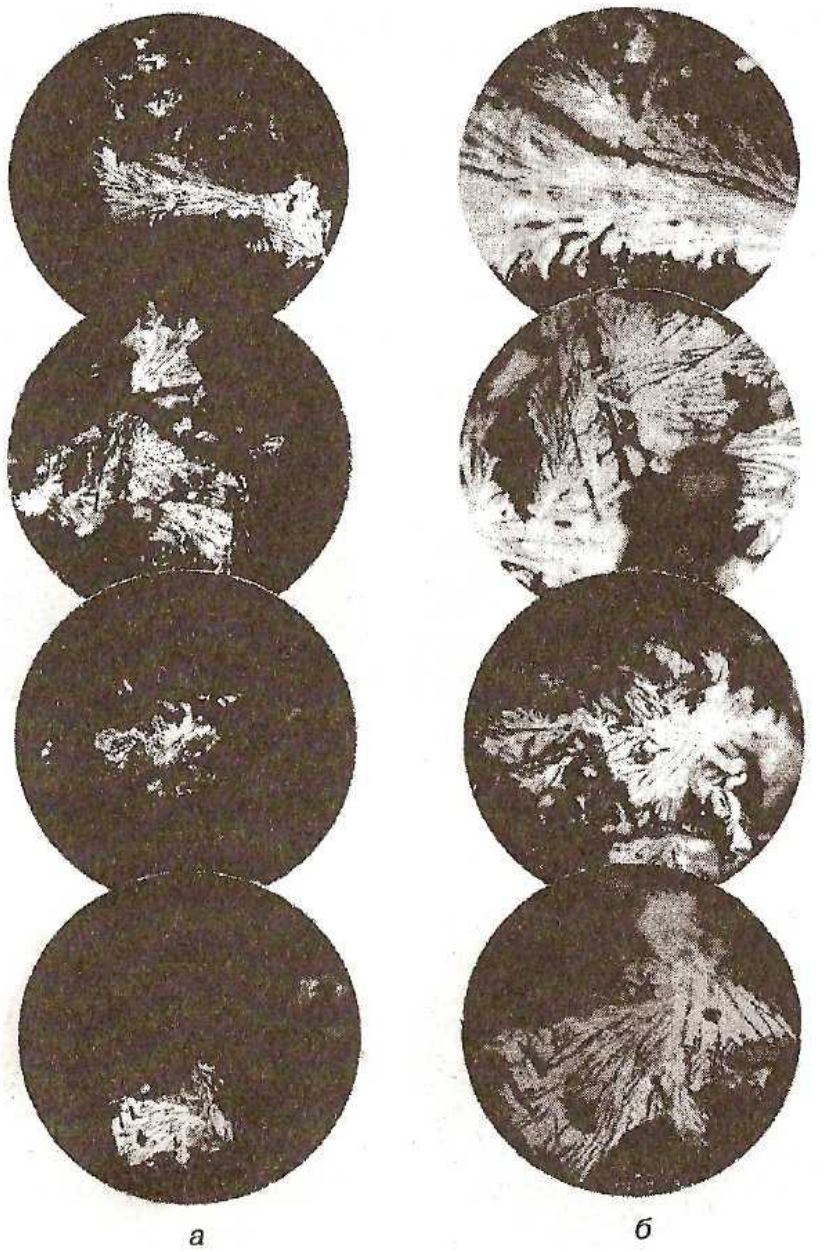


Рис. 8.18. Фрактограми внутрішньозеренного руйнування сталі 40Х (гартування від 850 °С, відпуск 600 °С): *а* - х340; *б* - х800

Зниження температури випробувань призводить до порушення суцільності фасеток, подрібнення їх на блоки і руйнування структури зерна вздовж меж блоків (рис. 8.19). За підвищених температур випробування

руйнування розвивається здебільшого вздовж меж зерен або площин спайності.

Інформаційні можливості світлової мікрофрактографії досить обмежені малою глибиною різкості зображення і роздільною здатністю мікроскопа. При цьому вдається спостерігати і досліджувати лише невеликі ділянки злому (фасетки) без глибокого рельєфу. Тому на сьогодні світлова мікрофрактографія слугує здебільшого для попереднього огляду і вибору ділянок злому з метою ґрунтовнішого дослідження.

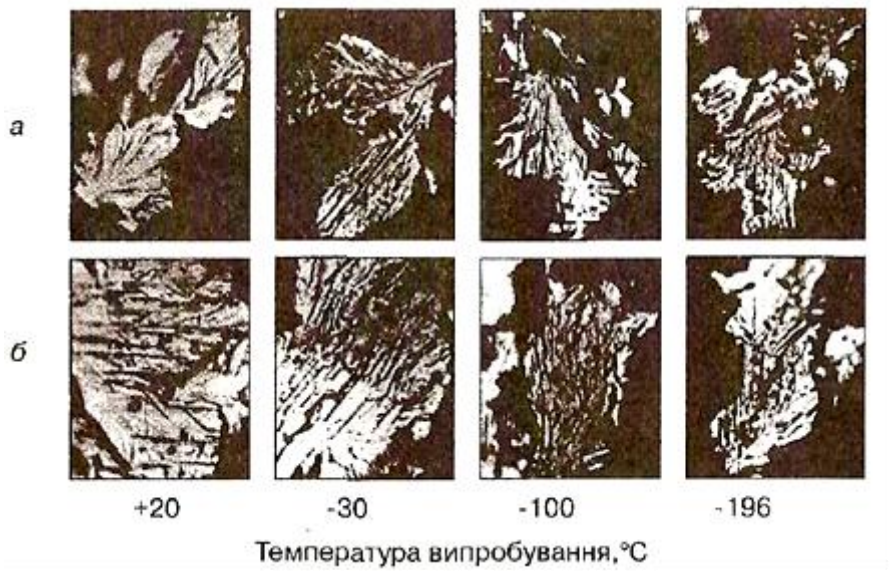


Рис. 8.19. Фрактограми сталі 20Л, легованої 0,46 % Cu (*а*) і 0,003 % B (б) залежно від температури випробування, х480 (В. Л. Пілюшенко)

8.5. Електронно-мікроскопічна фрактографія

Методи електронної мікроскопії значно розширюють і доповнюють відомості про будову зломів та причини руйнування порівняно з макро- і мікросвітловою фрактографією. Дослідження зломів за допомогою електронних мікроскопів з високою роздільною здатністю і значною глибиною різкості дозволяє одержувати досить точне зображення мікрорельєфу за значних збільшень, вивчати характерні особливості тонкої будови зломів і елементи, потрібні для визначення механізмів руйнування та їх зв'язку зі структурою металу.

Метод електронно-мікроскопічної фрактографії ґрунтується на використанні просвічувальних (ПЕМ) і растрових (РЕМ) електронних мікроскопів.

Оптимальними збільшеннями для електронно-фрактографічних досліджень вважають 2 000 - 10 000 крат, а для дослідження розподілу вторинних фаз і процесу пластичної деформації - до 30 000 крат. Збільшення вибирають залежно від конкретних завдань дослідження.

Просвічувальний електронний мікроскоп дозволяє вивчати будову зломів непрямим методом з використанням копій-відбитків (одно- або двоступінчастих реплік), відтінених важкими металами.

Копіювання рельєфу поверхні руйнування з виготовленням двоступінчастих реплік виконують методами:

- нанесення або формування на поверхні злому пластикової плівки;
- вакуумного напилення вуглецевої плівки;
- створення оксидної плівки із застосуванням хімічної або хімічної і термічної обробки злому,

Одноступінчасті репліки вивчають безпосередньо або після відтінення їх напиленням важких металів (хромом, сріблом, вольфрамом). Певний кут нахилу зразка для напилення забезпечує потрібну нерівномірність нанесення металу залежно від рельєфу злому. Це підвищує контрастність зображення для перегляду репліки під мікроскопом.

Розрізняють тонкі і товсті одноступінчасті репліки. Для виготовлення тонких (1000-1500 або 0,0001-0,00015мм) одноступінчастих пластикових реплік використовують розчини пластиків у відповідних розчинниках. Найпоширеніші такі поєднання: пластик - розчинник: ацетилцелюлоза - ацетон; нітроцелюлоза -амілетил; полівінілформал - етилендихлорид; полістирол - бензол. Концентрацію розчину пластика залежно від потрібної товщини плівки можна змінювати від одного до декількох відсотків.

Відділяють репліки від поверхні злому механічним способом з використанням капілярної дії води, або через видалення тонкого шару металу злому під реплікою хімічним протравлюванням чи електрополіруванням.

Використання тонких одноступінчастих пластикових реплік для фрактографічних досліджень обмежене І може бути доцільним лише для випадків вивчення відносно гладких рельєфів. Широкого застосування набули товсті одноступінчасті репліки (0,025 - 0,300 мм). їх товщина у 250 разів більша і відповідає товщині промислових пластикових стрічок та використовуваних для реплікації листів.

Для виготовлення товстої репліки пластикову смужку з одного боку розм'якшують кількома краплями розчинника (ацетону, етилацетату тощо), надлишок якого видаляють через кілька секунд, а пластикову смужку притискають до поверхні злому на 10-15 с і залишають у зафіксованому стані до повного тверднення плівки (10-80 хв.). Після відділення репліку відтінюють і а разі потреби (під час перегляду в РЕМ) покривають електропровідною плівкою. Товсті пластикові одноступінчасті репліки використовують як першу стадію виготовлення двоступінчастих реплік для безпосереднього спостереження у ПЕМ. Товсті пластикові репліки міцніші та довговічніші, ніж тонкі, і дозволяють досліджувати глибокі рельєфи зломів, забезпечуючи високу роздільну здатність.

Значного поширення набули також вуглецеві одноступінчасті репліки завдяки їх міцності, хімічній інертності, електронно-графічній безструктурності та стійкості під дією електронного променя.

Вуглецеві прямі репліки мають переваги перед пластиковими для роботи з ПЕМ. їх виготовляють безпосередньо на поверхні злому вакуумним напиленням у лабораторних установках за тиску, що не вищий за 10^{-4} мм рт. ст. Щоб запобігти нагріванню зразка відстань між джерелом вуглецю (вуглецеві стрижні, що нагрівають пропусканням через них електроструму) і зразком має бути не меншою ніж 10 см. Товщину плівки контролюють тривалістю напилення. Відділяють вуглецеву репліку хімічним або електролітичним травленням. За певних режимів травлення у разі відділення плівки можливе перенесення з поверхні злому і збереження у плівці (рис. 8.20) різних вкраплень (метод екстракційних реплік). Екстракційний метод виготовлення реплік дозволяє за допомогою мікродифракції проводити кристало-структурне дослідження вкраплень і оцінювати їх роль у процесах руйнування. Суттєвий недолік хімічного і електролітичного травлення - розчинення поверхневих шарів металу у зломі та пошкодження рельєфу, що виключає можливість повторного його дослідження.

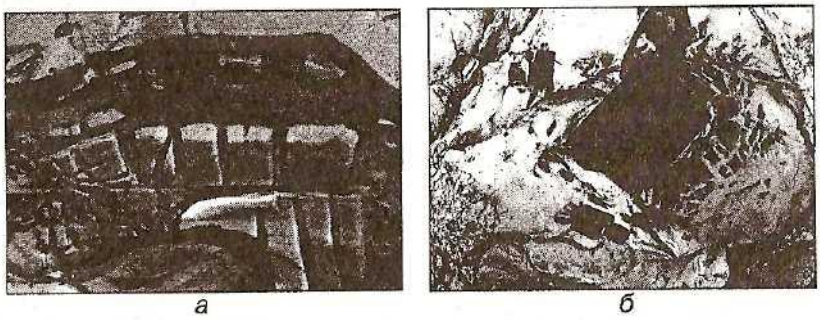


Рис. 8.20. Неметалеві фази у структурі мікрозломів сталей 18ХГНТ (*а*) і сталі 38ХМЮА *(б*), ПЕМ, х4000

Найбільшого поширення у фрактографічних дослідженнях набули *двоступінчасті репліки* типу целулоїд-вуглець. Виготовляючи їх, первинний відбиток одержують на целулоїді або іншому пластику, розм'якшеному ацетоном або іншим розчинником, після чого на первинний відбиток напилюють вуглець і відтінювальний метал, одержуючи таким чином вторинний відбиток. Після цього його відділяють розчиненням целулоїду в ацетоні, а в разі використання іншого пластика - у відповідному розчиннику.

Цей метод також не позбавлений певних недоліків, зумовлених пошкодженням відбитків у разі їх відділення, а також можливим спотворенням (згладжуванням) рельєфу злому на відбитку.

Суттєва перевага використання двоступінчастих реплік - можливість попереднього вибору і вирізання разом з пластиковою підкладкою потрібних ділянок репліки та проведення прицільного макро- і мікроаналізу певних локальних зон великих поверхонь руйнування.

Застосування ПЕМ дозволяє також досліджувати тонкі фольги з поверхні злому і зіставляти субструктуру шару поверхні руйнування з мікрофрактографічними характеристиками.

За допомогою растрових сканувальних електронних мікроскопів вивчають поверхню зломів безпосередньо (без виготовлення реплік). Це суттєво розширює можливості мікрофрактографії, скорочує час і спрощує проведення досліджень. Растровий (сканувальний) електронний мікроскоп, поряд з великою глибиною різкості і достатньою роздільною здатністю, забезпечує можливість неперервного спостереження злому за постійного збільшення у широкому діапазоні - від 5-50 до 10 000 крат. Приставки до растрового мікроскопа дозволяють одночасно визначати хімічний склад поверхні злому, ідентифікувати різні вкраплення і виділення, досліджувати зломи в режимі катодолюмінесценції під час бомбардування металу електронами.

Основні вимоги до зразків, які досліджують методом РЕМ, - геометричні розміри мають бути співвідносними розмірам камери приладу, а також чистота поверхні злому (без продуктів корозії та забруднення). Якщо розміри зразків зломів великі, з них вирізують потрібні для дослідження фрагменти.

Застосування РЕМ дозволяє також досліджувати товсті двошарові пластикові репліки з відповідним напиленням (замість вуглецю) суцільного електропровідного покриття, наприклад, із суміші вуглецю з платиною (товщина близько 10 нм).

Обираючи метод дослідження (ПЕМ або РЕМ), слід ураховувати відмінності між підготовкою об'єктів дослідження та інформаційними можливостями кожного з них. Так, за допомогою РЕМ вивчають безпосередньо поверхню руйнування, а ПЕМ - репліки зломів. Растровий електронний мікроскоп дозволяє досліджувати зразки з площею злому до 20х70 мм, а максимальний розмір реплік для ПЕМ - 3х3 мм. Однак ПЕМ дає змогу вивчати окремі ділянки масивних зломів, не розрізаючи їх, а також виконувати структурний аналіз окремих інтерметалідних і неметалевих вкраплень та карбідів з використанням екстракційних реплік.

Недоліки методу РЕМ - це спотворення розмірів елементів злому, розміщених під великими кутами до потоку електронів, складність вивчення зломів з неглибоким пласким рельєфом, а недоліки ПЕМ - можливості пошкодження поверхні злому і репліки в разі відділення, складності зняття реплік зі зломів з грубим і глибоким рельєфом.

Метод мікрофрактографічного аналізу з використанням електронної мікроскопії дозволяє класифікувати досліджувані поверхні руйнування виходячи з їх зв'язку з елементами структури матеріалу та за механізмом руйнування. У першому випадку розрізняють внутрішньозеренний (транскристалітний) злом, що утворюється внаслідок проходження тріщини по тілу зерна, у другому - міжзеренний (інтеркристалітний), коли місцем утворення і розповсюдження тріщини слугують переважно межі зерен. Поверхні міжсубзеренного руйнування відповідають поверхням меж субзерен. Розрізняють крихкий, в'язкий, квазікрихкий і втомний зломи. Поверхні з утвореними внутрішньозеренним і міжзеренним зломами мають характерні морфологічні особливості.

Основні елементи мікробудови зломів, що виявляються методами електронної мікроскопії, значно легше класифікувати порівняно з макроскопічною картиною зломів і зводяться до відносно невеликої кількості елементів мікрорельєфу відповідно до умов поширення руйнування.

Структурні елементи мікрозлому внутрішньозеренного руйнування

Крихке руйнування. Цей вид руйнування може проходити по тілу зерна (внутрішньозеренний злом) або по межах зерен чи субзерен (відповідно міжзеренний або субзеренний зломи).

Крихке внутрішньозеренне руйнування супроводжується формуванням у зломі поверхонь *відколу* у вигляді кристалічних ділянок (фасеток) унаслідок проходження тріщини по певних кристалографічних площинах з мінімальною пластичною деформацією. Руйнування відколом типове для металів з об'ємоцентрованою кубічною ґраткою (заліза, хрому, молібдену, танталу) та гексагнональних металів щільного пакування (цинку, титану, магнію). Для більшості металів з об'ємоцентрованою кубічною ґраткою напрям руйнування відколом відповідає кристалографічній площині {100}. Фасетки відколу реальних полікристалічних металів не мають ідеально гладкої поверхні, як це спостерігається в разі руйнування монокристалу, а характеризуються певною структурою. Площина руйнування змінює свою орієнтацію під час проходження тріщини від одного зерна до іншого. У процесі крихкого руйнування, залежно від кількості місць зародження тріщини, відкол поширюється одночасно на кілька близько розміщені площини (площини спайності). Розрив проміжків між цими площинами в разі об'єднання двох поверхонь відколу на різних рівнях зумовлює утворення *сходинок.* Система меж сходинок набуває вигляду *річкового (струмкового) візерунка* (рис. 8.21). Сходинки річкового мікрорельєфу злому є результатом відколу вздовж площин відколу другого порядку. Прагнучи до мінімальної енергії руйнування, вони об'єднуються подібно до струмків у напрямі поширення тріщини. Паралельна орієнтація сходинок на всіх фасетках відколу вказує на безперервний хід фронту тріщини. Межі зерен можуть не тільки змінювати напрям руйнування відколом, а й слугувати осередком утворення нових тріщин. Перетинання тріщиною субмежі або межі зерен з малим кутом розорієнтації кристалографічних площин характеризується появою численних струмків (рис. 8.22). Вигляд і розгалуженість річкового мікрорельєфу може змінюватись залежно від структури металу, наявності вкраплень і дисперсних виділень.

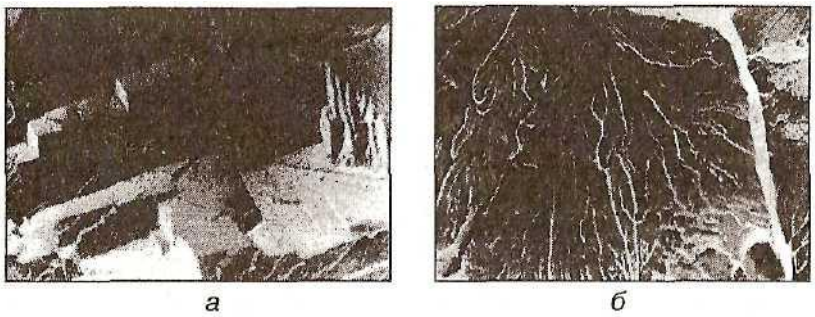


Рис. 8.21. Мікрорельєф злому крихкого внутрішньозеренного руйнування сталі 4Х5МФС. ПЕМ, х4000

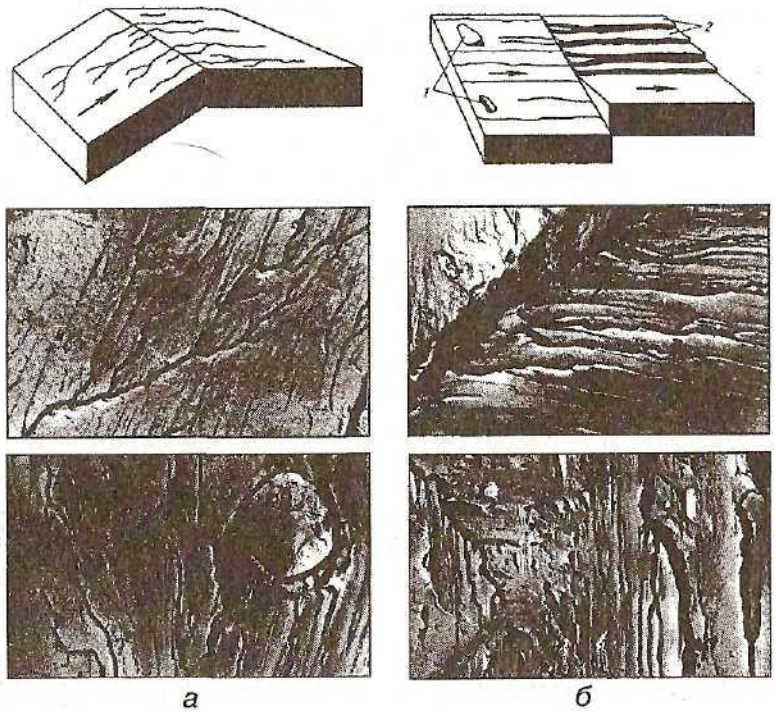


Рис. 8.22. Схеми поширення відколу підчас переходу через симетричну межу (*а*) та межу кручення (*б*); мікрофрактограми крихкого внутрішньозеренного руйнування (річковий візерунок): *1* - двійники; *2* - сходинки відколу, ПЕМ, х7000

Сходинки відколу можуть з'являтись у мікрорельєфі злому також унаслідок руйнування вздовж меж двійників, утворених у результаті мікропластичної деформації у вершині тріщини. При цьому формується другий типовий елемент мікрорельєфу злому - *язички*. Вони мають характерну трикутну або трапецеподібну форму (рис. 8.23) і є тонкими відщепленнями металу з чітко вираженою кристалографічною спрямованістю. Площина мікродвійників відповідає площині {112}, утворюючи кут 35° з площиною відколу {100} основного напряму руйнування, Правильність (регулярність) розташування язичків, що перетинають площину відколу у двох взаємно перпендикулярних напрямах, свідчить про їх зв'язок з певними кристалографічними площинами. Язички і сходинки рельєфу мікрозлому входять одне в одне на двох спряжених поверхнях руйнування. Кількість язичків збільшується за інтенсивного

зростання тріщини в умовах високих швидкостей навантаження, низьких температур тощо.

Як основні елементи будови мікрозлому під час проведення електронно-мікроскопічних досліджень поверхонь крихкого руйнування вирізняють також осередок зародження магістральної тріщини, осередки вторинних тріщин і локальні напрями розвитку.

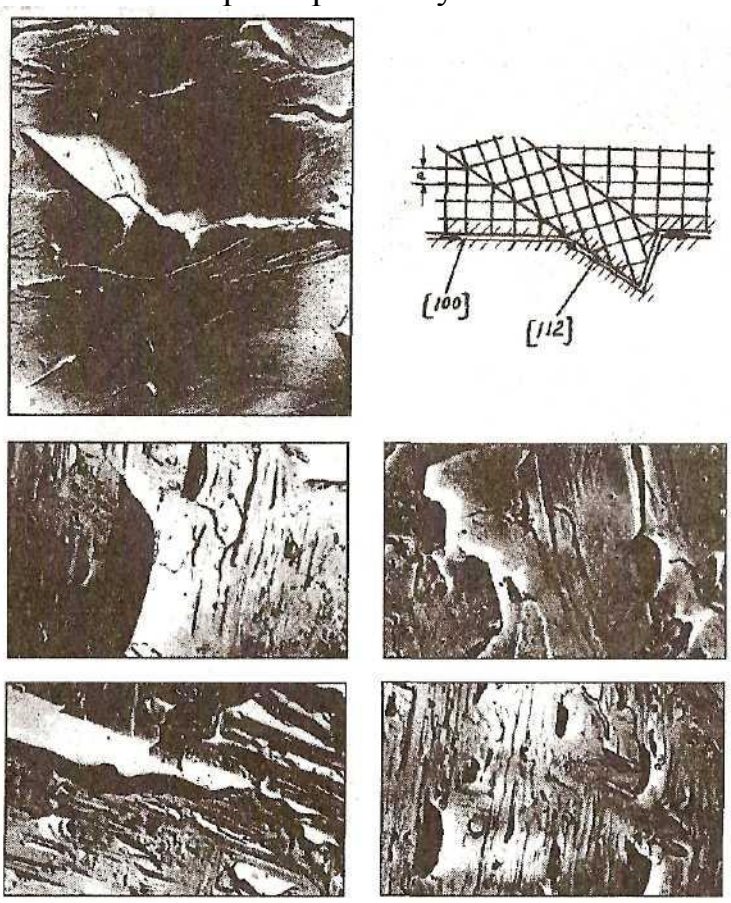


Рис. 8.23. Схема двійникування і мікрорельєф злому в разі руйнування відколом з утворенням язичків, ПЕМ, х7000

*В'язке руйнування***.** Елементи мікрорельєфу в'язкого руйнування з використанням електронного мікроскопа ідентифікуються досить просто, оскільки основним елементом в'язкого мікрозлому є *ямки.* Мікроскопічно в'язке руйнування спостерігається у разі значної деформації перед руйнуванням, що відбувається у значному об'ємі. Ямковий мікрорельєф зломів у вигляді мікрозаглибин на поверхні розділу характеризує повільне зростання тріщини і значну пластичну деформацію під час руйнування матеріалу процесу руйнування (рис. 8.24). Утворення ямок зумовлено виникненням локальних осередків руйнування (мікропорожнин), їх ростом і злиттям (коалесценцією) за нормальним, зсувним і позацентровим механізмами. За умов тривісного напруженого стану перед вершиною тріщини ці мікропорожнини зростають і розширюються до моменту злиття, лишаючи на зустрічних поверхнях руйнування напівсферичні заглиблення - ямки. Різним умовам коалесценції мікропорожнин відповідають різні морфологічні типи ямок: рівновісні, ямки зсуву і відриву (рис. 8.25).

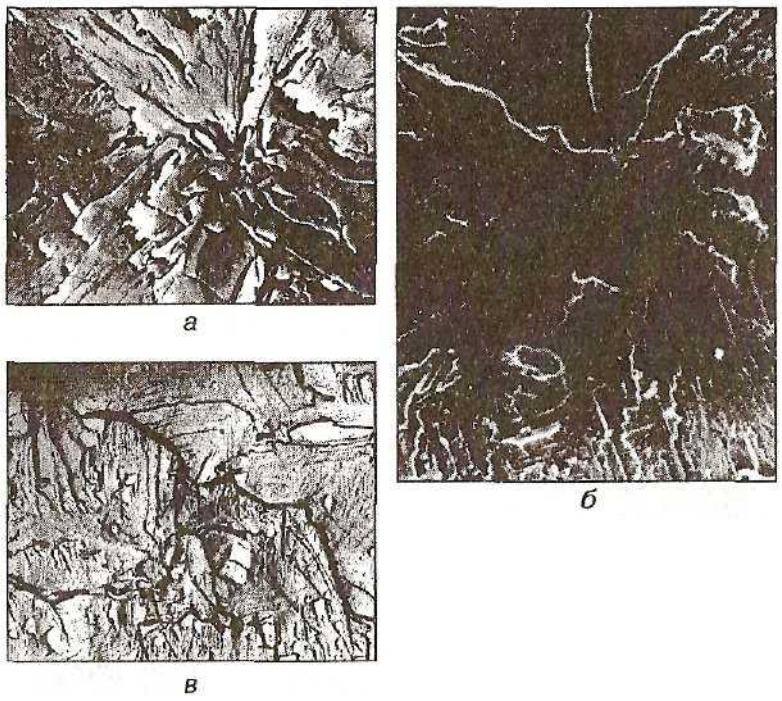


Рис. 8.24. Локальний осередок крихкого руйнування (*а*) і змінювання напрямів поширення відколу (*б, в*), зумовлене структурою матеріалу, ПЕМ, х6000

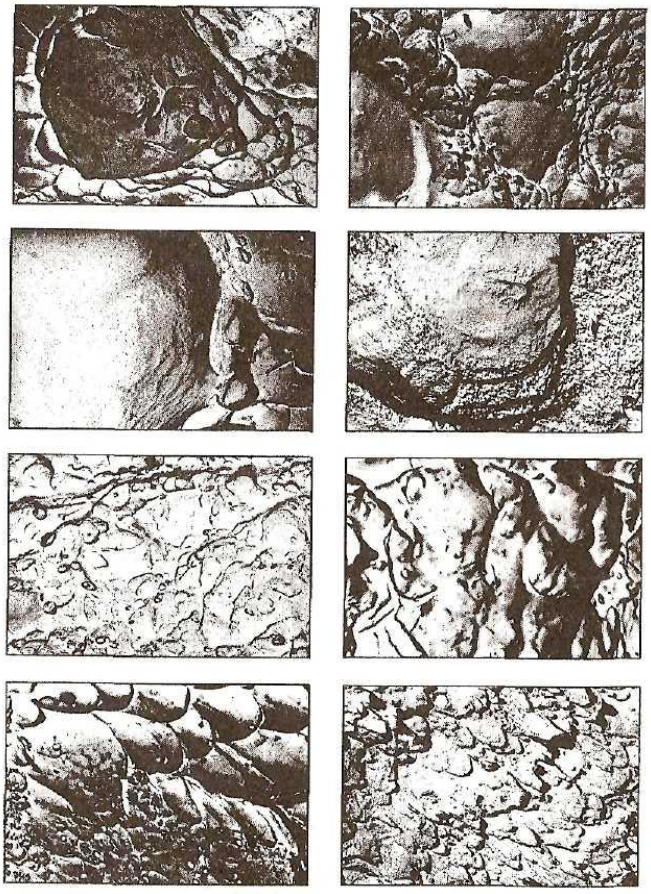


Рис. 8.25. Різні морфологічні форми ямкового рельєфу мікрозламів, ПЕМ, х6000

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Середа Б.П. Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини. Навчальний посібник. – Запоріжжя: Видавництво Запорізької державної інженерної академії, 2008. – 238 с.
2. Середа Б.П. Металознавство і термічна обробка чорних і кольорових металів. Підручник. – Запоріжжя: Видавництво Запорізької державної інженерної академії, 2008. – 302 с.
3. Алемасов В.С. Теория ракетных двигателей. - М.: Машиностроение, 1980. – 310 с.
4. Фахрутдинов И.Х. Ракетные двигатели твердого топлива. - М.: Машиностроение, 1981. – 234 с.
5. Композиционные материалы: Справочник. - М.: Машиностроение, 1990.
6. Фридляндер И. Н. II Вестн. АН СССР. 1991. № 2. – с. 78-80.
7. Брацыхин Е. А., Шульгина Э. С. Технология пластических масс. Л.: Химия, 1982. – 277 с.
8. Радченко И. В. Молекулярная физика. - М.: Наука, 1965. – 456 с.
9. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. Д. М. Карпиноса. К.: Наук, думка, 1985. – 478 с.
10. Справочник по пластическим массам / Под ред. В. М. Катчева, В. А. Попова, В. М. Сажина. - М.: Химия, 1975. – 355 с.
11. Поляков В. Л., Смыслов В. И. Высокопрочные намоточные ком позиционные материалы. - М.: Машиностроение, 1983. – 322 с.
12. Особенности конструкций и проектирование корпусов РДТТ из композиционных материалов / Под ред. акад. Б. П. Жукова. - М.: Машиностроение, 1981. Ч. 1. – 278 с.
13. Фахрутдинов И. Х, Котельников А. В. Конструкция и проектирование двигателей твердого топлива. - М.: Машиностроение, 1987. – 245 с.
14. Душин Ю. А. Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках. Л.: Химия, 1968. – 198 с.
15. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В. В. Васильева, Д. М. Тарнопольского. - М.: Машиностроение, 1990. – 214 с.
16. Назаров Г. Н., Сушко В. В. Конструкционные пластмассы. - М.: Машиностроение, 1983. – 264 с.
17. Технология намоточных изделий. ОСТ-92-901, ОСТ-92-902.
18. Композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. Т. 7, ч. 1; Анализ и проектирование конструкций / Под ред. К. Чамиса; Пер. с англ. - М.: Машиностроение, 1978. – 411 с.
19. Популярная библиотека химических элементов / Отв. ред. И. В. Петряков-Соколов. - М.: Наука, 1983. – 298 с.
20. Гнесин Г. Г., Осипова И И., Сартиклея Л. А. Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение. - К.: АН УССР, ИПМ, 1991. – 261 с.

21. Стрижало В. А., Добровольский Ю. В. и др. Прочность и акустическая эмиссия материалов и элементов конструкций. - К.: Наук. думка, 1991. – 123 с.
22. Углеродные волокна: Обзор // Mater. Eng. 1990. Vol. 109, № 8. P. 35 -
23. Гнесин Г. Г., Осипова И. И., Рокталь Г. Д. Бескислородная керамика / Под ред. Г. Г. Гнесина. К.: Техника, 1991. – 159 с.
24. Верещагин В. А., Журавлев В. В. Алмазосодержащие КМ и покрытия. - Минск: Наука и техника, 1991. – 285 с.
25. Волгин М. Е. Новые структуры углерода // Вест. РАН. 1992. Т. 10.
26. Фиалков А. С. Технология углеграфитовых материалов. - М.: Энергия, 1959. – 512 с.
27. Черныш И. Г., Карпов И. И. Физико-химические свойства графита и его соединений. К: Наука, 1990. – 315 с.
28. Санин Ф. П. Исследование графита, силицированного в глубоком вакууме: Дис. ... канд. техн. наук. Харьков, 1962. – 169 с.
29. Фичин И.Ж. Основы физической химии. - М.: Мир, 1972. – 251 с.
30. Кэмбел Д. Техника высоких температур. - М.: ИЛ, 1960. – 123 с.
31. Беляков И. П., Зернов У. А. Технология сборки и испытаний космических аппаратов. - М.: Машиностроение, 1990. – 274 с.
32. Джур Е. А., Вдовин С. И, Кучма Л. Д. и др. Технология производства космических ракет. - Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 1992. – 323 с.
33. Герметичність у ракетно-космічній техниці // Ф. П. Санін, С. О. Джур, Л. Д. Кучма, В. А. Найдьонов. - Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 1995. – 345 с.
34. Методы неразрушающих испытаний / Под ред. Р. Шарпа; Пер. с англ. - М.: Мир, 1972. – 296 с.
35. Потапов А. И., Игнатов В. М., Александров Ю. Б. Технологический неразрушающий контроль пластмасс. - Л.: Химия, 1979. – 356 с.
36. Белокур И. П., Коваленко В. А. Дефектоскопия материалов и изделий. К.: Техника, 1989. – 217 с.
37. Science News //1990. Vol. 138, № 13. P. 194.
38. Савельев И. В. Курс физики. - М.: Наука, 1989. Т. 3. – 479 с.
39. Чукова Ю. П. Тайны алмаза. - М.: Знание, 1988.
40. Желтов П. Н, Сабельникова Э. А. Получение углерод-углеродных композиционных материалов повышенной плотности: Обзор. //Библиотека ГКБЮ. 1981. – 373.
41. Горден Д., Браун Д. А. Тугоплавкие металы в новой технике. - М.: ИЛ, 1972. – 422 с.
42. Балицкий А. В. Технология изготовления вакуумной аппаратуры. - М.: Энергия, 1974. – 355.
43. Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. - М.: Металургия, 1986. – 511 с.
44. Порошковая металургия в СССР / Отв. ред. И. Н. Францевич, В. И. Трефилов; - М.: Наука, 1986. – 522 с.

45. Славянский М. П. Свойства химических элементов. М: Наука, 1963. - 491 с.
46. Технология металов и сплавов / Под ред. Б. А. Кузьмина. - М.: Машиностроение, 1989. – 321 с.
47. Котельников Р. Б., Большаков С. Н и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения: Справочник. - М.: Металургия, 1969. – 365 с.
48. Кислый П. С, Пернецев М. А. и др. Карбид бора. К.: Наук. думка., 1988. – 156 с.
49. Основы материаловедения / И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин, Н. М. Рыжов, В. И. Силаева, Н. В. Ульянов А. - М.: Машиностроение, 1976. – 561 с.
50. Вульф Б. К, Ромадин К. П. Авиационное металоведение. - М.: Оборонгиз, 1962. – 387 с.
51. Коровский Ш. Я. Летающие металлы. - М.: Машиностроение, 1967.
52. Фридляндлер И. Н. Алюминиевые сплавы. Конструкционные сплавы. - М.: Машиностроение. Вып. 5. – 132 с.
53. Белов А. Ф., Добаткин В. И., Фридляндлер И. Н. Производство полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. - М.: Металлургия, 1971. – 367 с.
54. Композиционные материалы: Справочник / М. А. Алфутов, В. В. Болотин, В. В. Васильев, В. А. Протасов, Ю.М. Тарнопольский. - М.: Машиностроение, 1990. – 239 с.
55. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. - М.: Машиностроение, 1980.
56. Зеликман А. Н, Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металургия редких металов. - М.: Металургия, 1978. – 345 с.
57. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металов. - М.: Металургия, 1980. – 516 с.
58. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. - М.: Металургия, 1974. – 362 с.
59. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металоведение и термическая обработка цветных металов и сплавов. М: Металургия, 1981. – 455 с.
60. Конструкционные материалы: Справочник / Под ред. Б. Н. Арзамасова. - М.: Машиностроение, 1990. – 548 с.
61. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. - М.: Металургия, 1969. 268 с.
62. Радомысельский И.Д, Сердюк Г. Г., Щербань Н. И. Конструкционные порошковые материалы. К.: Техника, 1985. – 357 с.
63. Бериллий: наука и технология / Пер. с англ.; Под ред. Г. Ф. Тихинского. - М.: Металургия, 1984. – 257 с.
64. Стано В. В., Черненко М. Б. Популярная библиотека химических элементов. - М.: Наука, 1983. – 381 с.
65. Зеликман А. Н, Коршунов Е. Г., Елютин А. В. Ниобий и тантал. - М.: Металургия, 1990. – 233 с.
66. Ниобий и его сплавы / Г. В. Захарова, И. А. Попов, А. П. Жорова, Б. В.

Федин. - М.: Металлургиздат, 1961. – 189 с.
67. Титц Т., Уилсон Д. Ж. Тугоплавкие металы и сплавы. - М.: Металургия, 1969. – 287 с.
68. Молибден в ядерной энергетике/ Под ред. В. Е. Емельянова, А. И. Светюхина. - М.: Атомиздат, 1977. – 165 с.
69. Киндяков П. С, Коршунов Б. Г., Федоров П. И. Химия и технология редких и рассеянных металов. - М.: Высш. шк., 1978. – 245 с.
70. Энциклопедия неорганических материалов / Отв. ред. И. Н. Федорченко. К.: Главная редакция УСЭ, 1977. – 624 с.
71. Журда А.П., Белый А.И. – В. кн.: Теоретические основы наплавки. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 1997. - 198 с.
72. Найдич Ю.В., Бугаев А.А., Адамовский А.А. и др. Алмазо-твердосплавный макрокомпозитный материал. Разработка, применение. //Порошковая металлургия, 2008, №5/6. – с. 47 – 54.
73. Костомаров А.Г., Кириченко О.В., Бродниковский Н.П. и др. Высоко пористые материалы из волокон легированных сталей: получение, структура и механические свойства. //Порошковая металлургия, 2008, № 3/4. – с. 11 – 16.
74. Борисова А.Л., Борисов Ю.С. Использование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в технологии газотермического напыления покрытий. //Порошковая металлургия, 2008, № 1/2. – с. 53 – 59.

Навчальне видання

Борис Петрович Середа
д. т. н., професор, академік академії наук вищої школи України

НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ

Навчальний посібник