# Лекція 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<br>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.

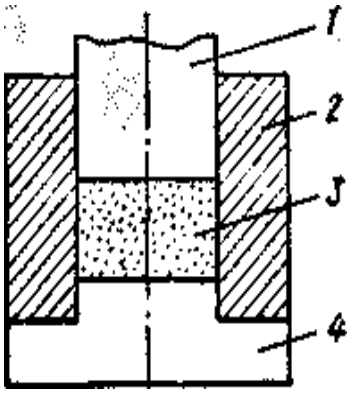


Рис. 2.1. Схема найпростішої прес – форми:
1, 4 – пуансони; 2 – матриця; 3 – порошок

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, полівиніловий 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 Ж20Д5Н3Х—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 ліквацiйною 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 штабиків 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) $T_{пл}$ 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 |
| $\sigma_{\hat{a}}$ 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 |
| $\sigma_{\hat{a}}$ 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, стали, 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.

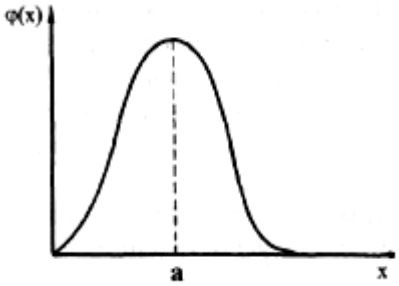


Рис. 2.2. Графік розподілу ймовірності: φ(x) - густина ймовірності; x – розмір частинки: a - середній розмір частинок

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,

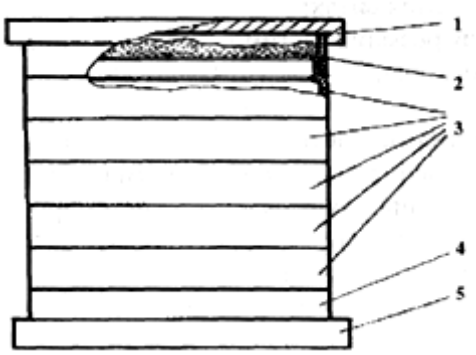


Рис. 2.3. Пристрій для розсіву металевих порошків:1 - кришка; 2 - наважка порошку; 3 - сита; 4 - корпус; 5 – піддон

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; г - 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.

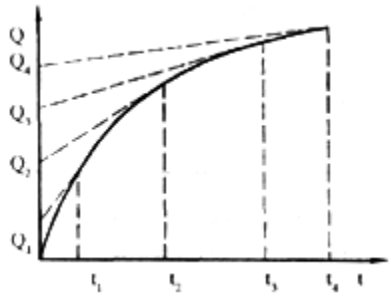


Рис. 2.4. Розподіл частинок за розмірами.

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 Р – 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 визначачається 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.

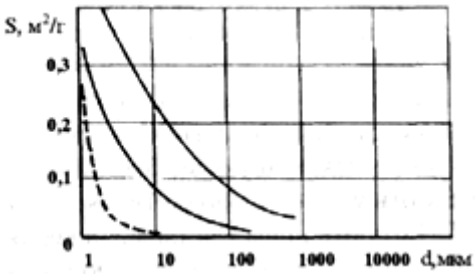


Рис. 2.5. Залежність питомої поверхні від розміру часток

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.

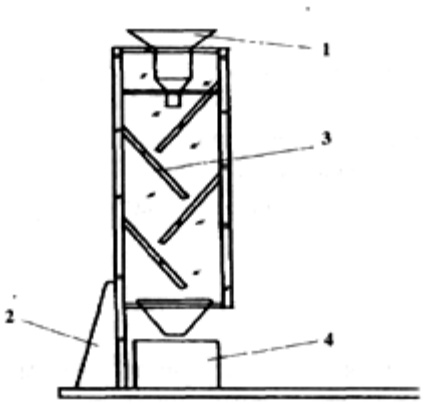


Рис. 2.6. Волюмометр: 1 - лійка; 2 - стояк; 3 - похилі скляні перегородки (кут 30°); 4 мірна посудина

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.

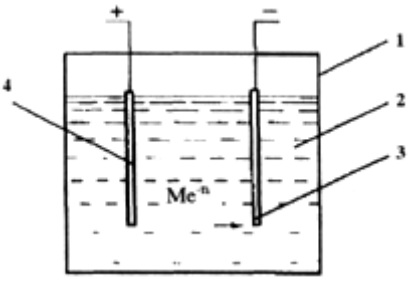


Рис. 2.7. Схема процесу електролізу: 1- ванна; 2 - розчин солей; 3 - анод; 4 - катод; $M^{-n}$ - металевий іон.

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 i - густина струму, А/см$^2$; C - 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 алюмінієвмагаієвих).

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 $\sigma\Delta S$ - енергія, що витрачається на утворення нової поверхні; $\sigma$ - питома поверхнева енергія; $\Delta S$ - приріст поверхні; $K\Delta V$ - вираз енергії деформації, що дорівнює роботі К пружної деформації на одиницю об'єму; $\Delta V$ - 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 $\sigma\Delta S < K\,\Delta V$ і витрати енергії на розкришення приблизно пропорційні об'єму тіла, що руйнується.

Для тонкого розкришення навпаки - $\sigma\Delta S > K\Delta V$, 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.

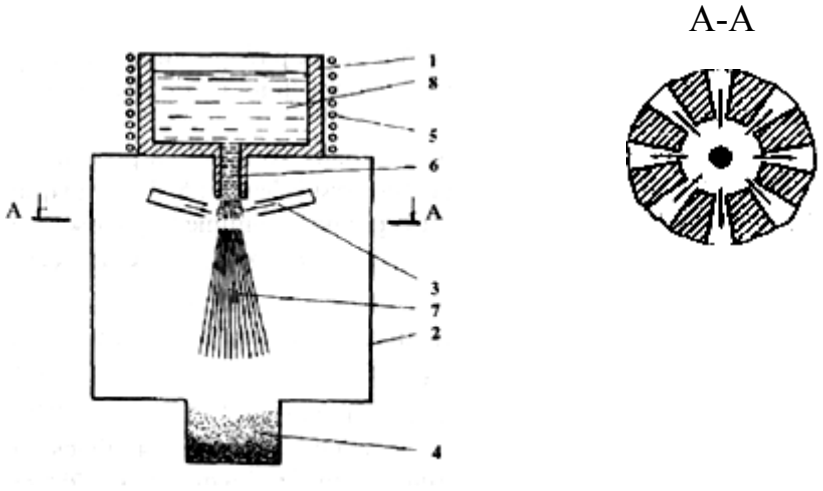


Рис. 2.8. Установка для розпилення рідкого металу: 1 - металоприймач або піч для розплаву металу; 2 - колона розпилення; 3 - блок форсунок; 4 - відстійник або збірник порошку: 5 - нагрівач; 6 - зливниковий отвір; 7 - металогазовий чи металогазопароводяний факел; 8 - розплав металу

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; E - загальна енергія системи; R - універсальна газова постійна;

T — 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 нерівноважової 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; $\rho$ - 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.

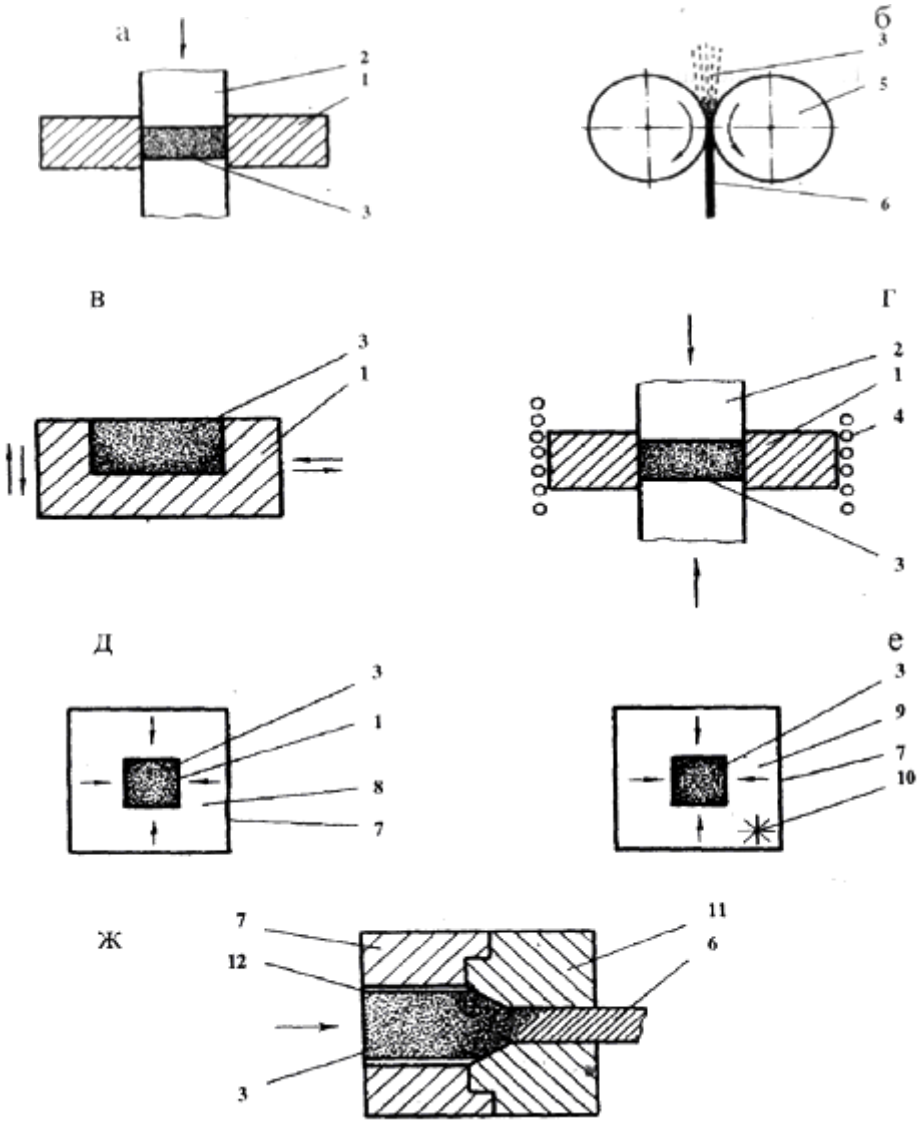


Рис. 2.9. Схематичне зображення методів формування виробів із порошків: а - ж, відповідно, - динамічний холодного пресування, прокатки, вібраційний, гарячого динамічного пресування, ізостатичного гарячого (холодного) пресування, пресування вибухом, гарячої екструзії;
1 - прес-форма; 2 - пуансон; 3 - 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 $\sigma$ - 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);

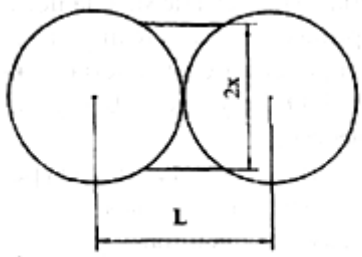


Рис. 2.10. Спікання двох сфер: L - відстань між центрами частинок; X - напівширина контактної шийки.

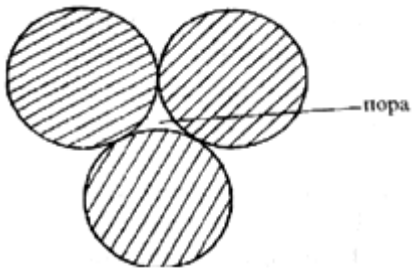


Рис. 2.11. Спікання трьох частинок

- 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.

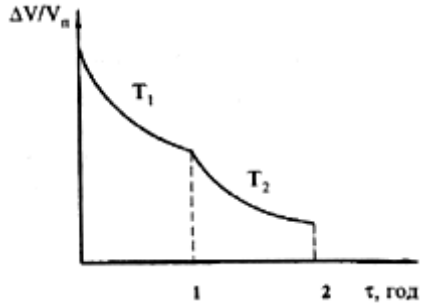


Рис. 2.12. Графік усадки під час спікання

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.

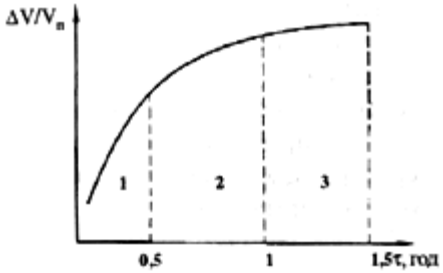


Рис. 2.13. Усадка заготівки під час рідкофазового спікання: ΔV -зміна об'єму; $V_n$- початковий об'єм

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; $\lambda$ - теплопровідність; $\alpha$ – 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 $6,6\cdot10^{-4}$ | 3200 К $4,3\cdot10^{-2}$ | | |
| Швидкість випаровування, кг/(м$^2$ /с) | 2100 К $1,6\cdot10^{-11}$ | 2700 К $3\cdot10^{-7}$ | 3300 К $1,6\cdot10^{-4}$ | | |
| 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:

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

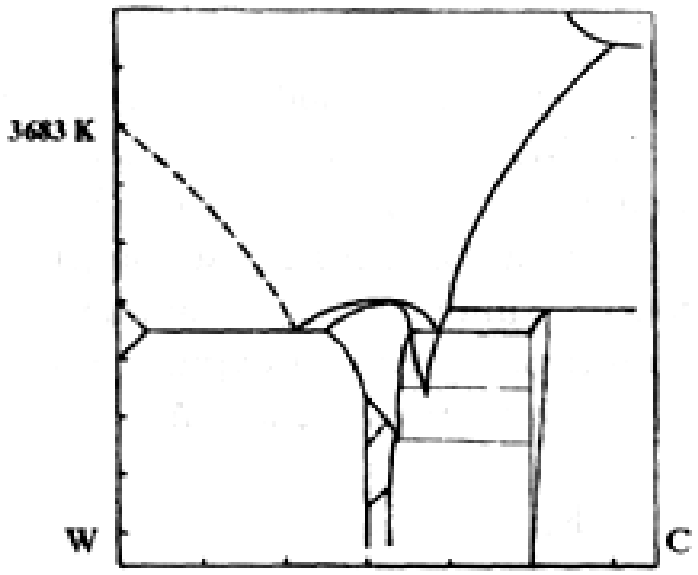


Рис. 2.14. Діаграма стану W-C

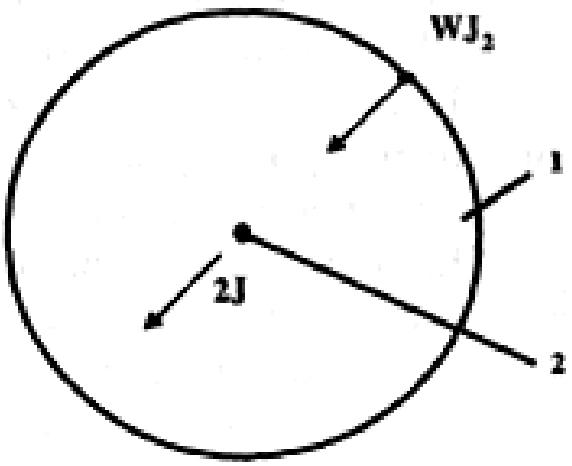


Рис. 2.15. Схема масопереносу в лампі розжарювання: 1 - стінка колби, де утворюється WJ; 2 - спіраль, де $WJ_2$ розкладається на W і J

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.

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

де $\alpha$ - коефіцієнт термічного розширення; E - модуль пружності; $\varphi$ - 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 диспергованi 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

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

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).

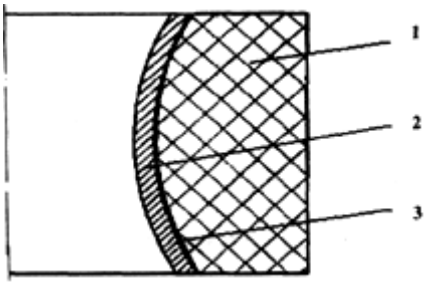


Рис. 2.16. Модель соплового вкладиша критичного перерізу: 1 - графіт; 2 - сплав АВМГ; 3 - карбід титану

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

$$2Cu + H_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + H_2.$$

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.

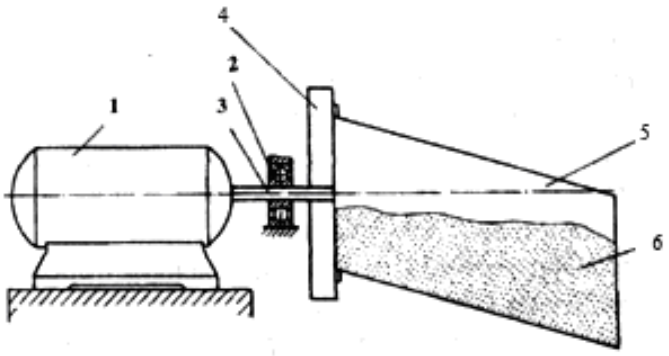


Рис. 2.17. Змішувач типу «п'яна бочка»: 1 - електродвигун з редуктором; 2 - опорний підшипник; 3 - вал; 4 - барабан, що обертається; 5 - камера змішувача; 6 – порошок

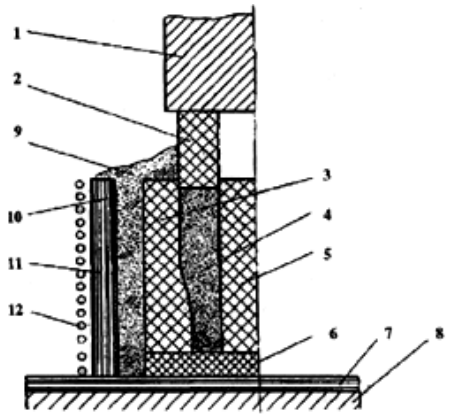


Рис. 2.18. Схематичний розріз печі гарячого пресування: 1 - рухомий пуансон преса; 2 - графітовий пуансон; 3 - графітова матриця; 4 - спікливий порошок; 5 - формуюча графітова голка; 6 - графітова підставка; 7 - азбестова теплоізоляція; 8 станина преса; 9 - теплоізоляція (засипка) з двоокису цирконію ($ZrO_2$); 10 - сталевий циліндр; 11 - азбестова теплоізоляція; 12 – індуктор

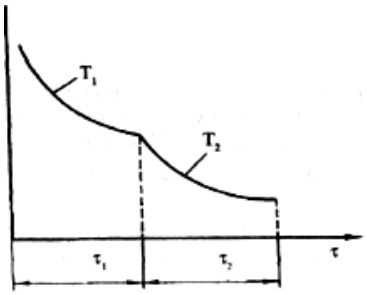


Рис. 2.19. Графік спікання: ($\tau_1$ = 30...60 хв., $\tau_2$ = 0,5...2 год.)

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 $\rho$ - 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 здійснюєть без застосування спеціальних відновлювальних середовищ, бо такі створюються за рахунок легкого підгоряння графітової прес-форми з утворенням оксиду вуглецю (СО) 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

$$V = P - P_1$$

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).

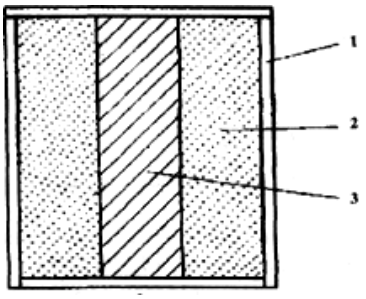


Рис. 2.20. Завантажувальний пристрій для гідростатичного пресування: 1 - гумова або металева оболонка; 2 - порошок; 3 - центральне тіло

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).

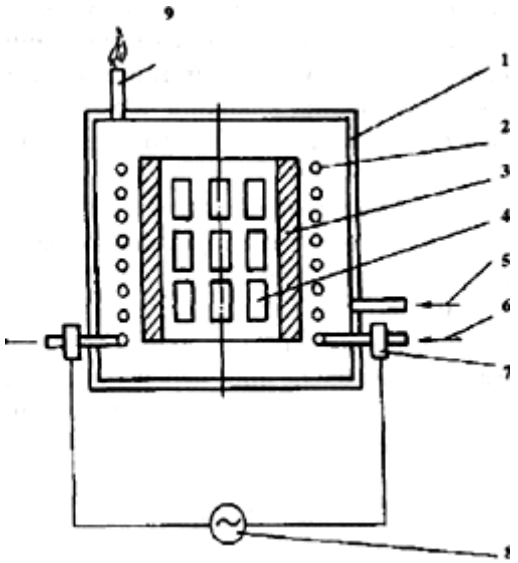


Рис. 2.21. Схема печі: 1 - сталева оболонка; 2 - індуктор;
3 - графітовий нагрівач; 4 - спікувані заготівки;
5 - подавання водню; 6 - електроконтакти;
7 - подавання охолоджуючої води; 8 - електрогенератор;
9 - вихід $H_2$ і CO

*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:

$$\sigma \approx \frac{Z}{\varepsilon}$$ — для середніх енергій;

$$\sigma \approx \frac{Z^5}{\varepsilon} \text{ — для низьких енергій,}$$

де Z - порядковий номер елемента; $\varepsilon$ - 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 ($\varepsilon$ ~ 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).

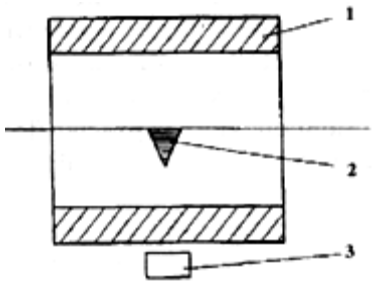


Рис. 2.22. Схема контролю: 1 - заготівка; 2 - ампула з іридієм-193; 3 - сцинтиляційний датчик з ФЕУ

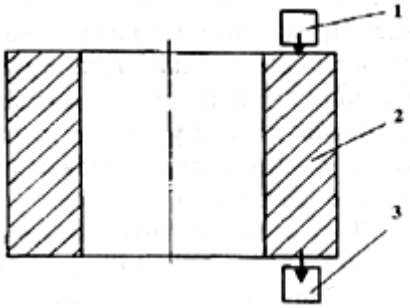


Рис. 2.23. УЗК: 1 - джерело ультразвуку; 2 - заготівка; 3 - приймач (датчик)

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).

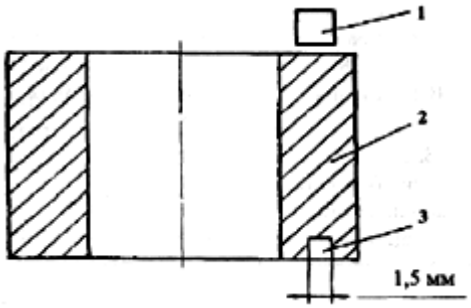


Рис. 2.24. Еталонний зразок: 1 - ультразвуковий перетворювач з приймачем; 2 - стінка заготівки; 3 - еталонний дефект (Ж 1,5...2 мм, h= 10 мм)

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 $\tau$ перебування метану в шарі активованого вугілля. Параметр $\tau$ 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 $\tau$ 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.

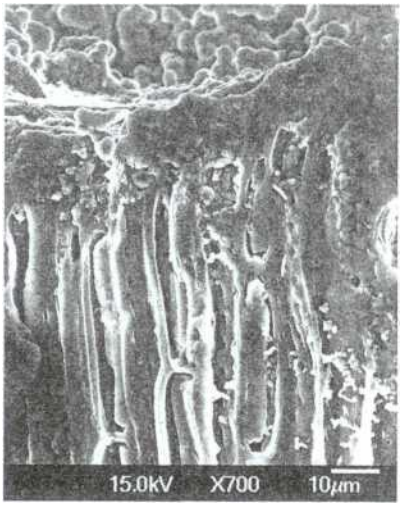


Рис. 2.26. Електронно-мікроскопічна структура вуглецевого композиту

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.

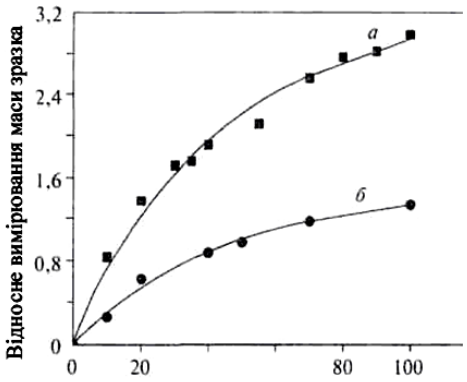


Рис. 2.27. Зміна відносної маси зразка активованого деревного вугілля в процесі гетерогенного піролізу Бутану (а) і метану (б) при 1000 °С

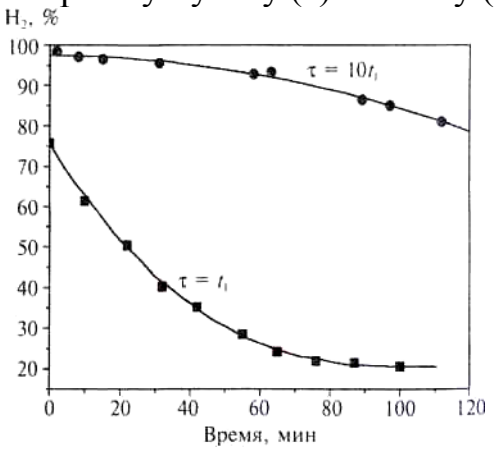


Рис. 2.28. Зміна змісту водню залежно від тривалості перебування метану в реакційній зоні при 1000°С

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.

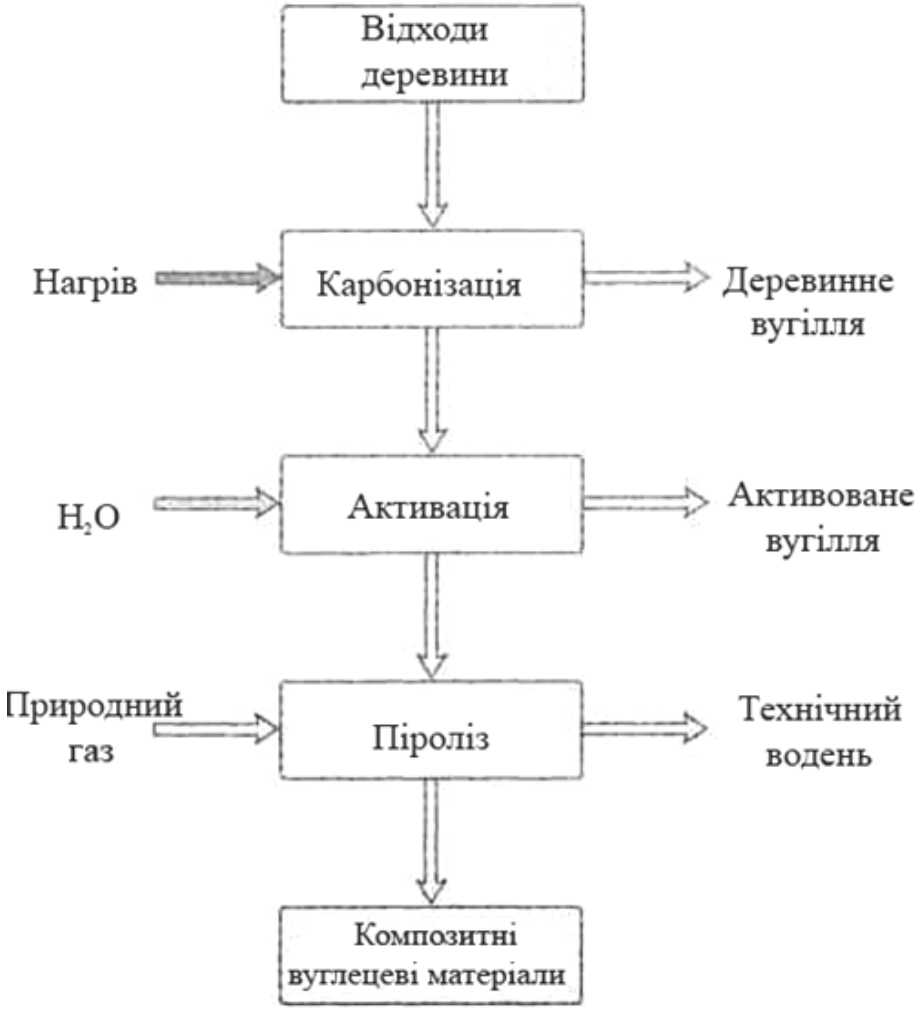


Рис. 2.29. Схема технологічного процесу виробництва вуглецевого композитного матеріалу з деревних відходів