

620.22
С 325

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія



Б.П. Серeda
В.І. Івашенко
Ю.О. Бєлокoнь
Т.О. Васильченко
О.А. Жеребцов

НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ЗДІА спеціальностей

*6.090401 «Металургія чорних металів», 6.090402 «Металургія кольорових металів», 6.090404 «Обробка металів тиском»,
денної та заочної форм навчання*

Запоріжжя
2009

15

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ЗДІА спеціальностей

6.090401 «Металургія чорних металів», 6.090402 «Металургія кольорових металів», 6.090404 «Обробка металів тиском»,
денної та заочної форм навчання

4/3

Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри ОМТ,
протокол № 1 від 28.08.2008 р.

Нові матеріали в металургії. Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів ЗДІА, спеціальностей ОМТ, МК, МЧ. /Укладачі: Б.П. Серeda, В.І Івашенко, Ю.О.Белоконь, Т.О. Васильченко, О.А. Жеребцов. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2009. – 57 с.

Дані методичні вказівки містять теоретичні та практичні аспекти властивостей, технологій отримання та сферу застосування нових матеріалів чорної та кольорової металургії. Також представлені нові засоби по покращенню фізико-механічних властивостей вже широко використовуваних чорних та кольорових металів та сплавів.

Укладачі: Б.П. Серeda, д.т.н., проф.
В.І.Івашенко, к.т.н., доц.
Ю.О. Белоконь, асистент
Т.О. Васильченко, асистент
О.А Жеребцов, асистент

Відповідальний за випуск: зав. кафедрою ОМТ
д.т.н., проф. Б.П. Серeda

8/11

Запорізька державна
інженерна академія
БІБЛІОТЕКА

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. НОВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ	5
2. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМА-КОБАЛЬТУ	12
3. НАНОМАТЕРІАЛИ	19
4. ВУГЛЕГРАФІТОВІ МАТЕРІАЛИ	24
5. ФУЛЕРЕНИ І ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ	31
6. НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ	37
7. НОВІ ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ СВЧ	45
8. ОТРИМАННЯ НОВИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ СВЧ	50
ЛІТЕРАТУРА	57

ВСТУП

Лабораторний практикум за курсом «Нові матеріали» містить 8 лабораторних робіт.

Тривалість кожної роботи 2 години. У залежності від обсягу і змісту курсу кількість лабораторних робіт і їхнє найменування можуть бути різними і встановлюються лектором, що веде курс, відповідно до робочої програми.

За всіма проведеними роботами повинен бути складений письмовий звіт. Він оформляється на аркушах А4, акуратно, без помарок. Рисунки можуть вклеюватися або виконуватися олівцем. Кожна робота повинна включати в собі наступні обов'язкові елементи:

1. Ціль роботи;
2. Загальні або теоретичні зведення по темі роботи;
3. Сутність і порядок проведення роботи;
4. Схеми, малюнки, фотографії, зарисовки мікрошліфів, розрахунки;
5. Спостереження
6. Висновки.

До подальшої здачі дисципліни допускаються студенти, що цілком виконали всі роботи лабораторного практикуму, передбачені навчальною програмою.

НОВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ

Ціль роботи: дослідження структури та властивостей композиційних матеріалів на металевій основі.

1.1 Загальні теоретичні відомості

Розвигок техніки потребує пошуку нових матеріалів, сплавів, сталей, нових напівпровідникових, особливо чистих і особливо міцних матеріалів, які працюють за високих температур, в умовах низьких температур (криогенна техніка), високого тиску (глибоководні апарати) і т.п.

Особливо важливим завданням є створення нових матеріалів і більш сучасних їх технологій у літако-, ракетобудуванні, розвиток яких потребує легких та міцних матеріалів, що здатні довгий час працювати за високих температур.

На відміну від морських і наземних видів транспорту, для літальних апаратів першочергове значення має збільшення вагової ефективності конструкцій. Так, при зниженні ваги надзвукового літака на 10% вираш у корисному вантажі складає більш 30%. Окрім зниження ваги, постійно зростають вимоги до збільшення температури, за якою працюють конструкційні деталі, і чим більш високою є робоча температура вузлів авіадвигуна, тим більш високим є термодинамічний коефіцієнт; теоретично підвищення температури газу перед турбіною на кожні 50°C - це підвищення к.к.д. на 10%.

У сучасних газотурбінних двигунах (ГТД) турбінна лопатка працює за температури 1000-1100 °C в умовах великих статичних і динамічних навантажень у сильно окислювальному середовищі.

Надміцні сплави, що застосовуються, вже досягли межі своїх технологічних властивостей. В свою чергу, робочі лопатки компресора мають складний спектр згинальних, стискуючих і скручуючих напруг з високими окружними швидкостями, тенденція підвищення яких все більш зростає. Як показує аналіз, новій техніці відповідає клас композиційних матеріалів, які крім безпосереднього підвищення механічних властивостей, дозволяють реалізувати високі властивості на головних напрямках напружень у конструкціях, маючи при цьому широкий спектр фізичних властивостей.

Під *композиційним матеріалом (КМ)* варто розуміти сполучення двох або більш хімічно різнорідних матеріалів із чіткою границею розподілу між ними. Композиційний матеріал повинен мати властивості, якими не може володіти жоден з компонентів окремо.

Принцип створення композиційних матеріалів запозичений у природи. Прикладом природних композиційних матеріалів можуть служити стовбури і стебла рослин, кістки людини і тварин. У дереві волокна целюлози з'єднані

пластичним лігніном, у кістках існують тонкі, міцні нитки фосфатних солей. У будівництві для створення міцних перекриттів використовують залізобетон. Зміцнювачем є залізний наклепаний дріт, наповнювачем - матриця - бетон.

Властивості композиційних матеріалів в основному залежать від фізико-механічних властивостей компонентів і міцності зв'язку між ними. Їм придатні властивості, які не мають окремо взяті компоненти. Основою композиційних матеріалів є метали або сплави, а також полімери, вуглецеві та керамічні матеріали.

Матриця зв'язує композицію, надає їй форму. Від властивостей матриці значною мірою залежать технологічні режими одержання композиційних матеріалів і такі важливі експлуатаційні характеристики, як робоча температура, опір утомлюючому руйнуванню, вплив оточуючого середовища σ_n та σ_n / γ (σ_n - межа міцності на розрив, σ_n / γ - питома міцність).

Зміцнювачі-волокна повинні мати високу міцність, твердість і модуль пружності. Наповнювачі ще називають армуючими компонентами.

Властивості композиційних матеріалів залежать від форми, характеру наповнювача. За формою наповнювачі розподіляють на три групи: нуль-вимірні, одновимірні, двовимірні. До нуль-вимірних наповнювачів відносять дисперсно-зміцнюючі композиційні матеріали (ЗАП - зпечений алюмінієвий порошок, зміцнювач - частинки Al_2O_3). До одно- та двовимірних композиційних матеріалів відносять волокнисті композиційні матеріали з одновимірними та двовимірними наповнювачами.

За схемою армування композиційні матеріали підрозділяють на три групи: з одновісним, двовісним та тривісним армуванням.

У дисперсно-зміцнених композиційних матеріалах наповнювачами вступають дисперсні (нульвимірні частинки тугоплавких фаз - оксидів, нітридів, боридів, карбідів, Al_2O_3 , SiO_2 , BN і т. ін.).

До волокнистих композиційних матеріалів належать матеріали, зміцнені нитковидними кристалами - "вусами" з малою мірою подовження ($l_b/d_b <$) та безперервні волокна з великою мірою подовження ($l_b/d_b >>$). Теоретичні розрахунки показують, що чим тонкіше та довше волокно, тим вище ступінь зміцнення. В якості матриць металевих композиційних матеріалів використовують метали: Al, Mg, Ti, жароміцний Ni та сплави на їх основі; для неметалевих - полімерні, вуглецеві, керамічні матеріали.

На рис. 1.1 зображені керамічні безперервні волокна SiC на вольфрамовій підложі, на рис. 1.2 - композиційний матеріал на Ni-Cr основі з SiC-волокнами.

Найпрочнішими з групи волокон з високими експлуатаційними властивостями є нитковидні кристали - "вуса". Практичну цінність викликають "вуса" сапфіру, графіту, бору, карбіду кремнію. Однак, не зважаючи на їх надвисокі міцнісні властивості, застосування "вусів" обмежується через наступні причини:

1. Вуса є відносно дорогими, тому що у більшості випадків для їх вирощування потрібен складний технологічний процес, дороге і складне устаткування.

2. "Вуса" можуть бути як міцними, так і "слабкими", однак поки що не існує надійного методу їх розсортування.

3. Незручність при їх переробці внаслідок малих розмірів і значної крихкості.

4. "Вуса" зміцнюють матриці менш ефективно, ніж безперервні волокна.

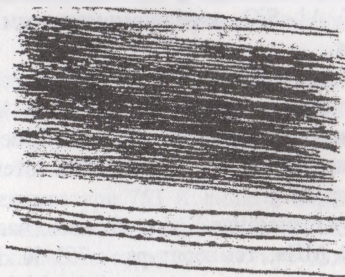


Рис. 1.1. Безперервні керамічні волокна з SiC

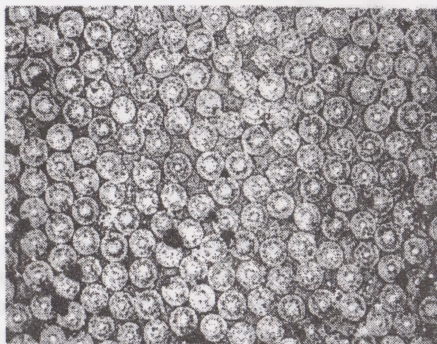


Рис. 1.2. Перетин композиційного матеріалу на Cr-Ni матриці з SiC безперервним і волокнами

Іншим, достатньо перспективним видом волокон є металевий високоміцний дріт; який має більш низьку міцність, ніж "вуса", але більш пластичний, недорогий і менш чутливий до механічних пошкоджень.

Безперервні одно- (бор-волокна) або багатозфазні волокна (волокна SiC, Al_2O_3 , та ін.) мають хорошу термостійкість, високу температуру плавлення і розглядаються як потенційні для промислового використання.

Волокна бору, карбіду кремнію і борсику (B-SiC), яким властиві висока міцність, жорсткість і невелика щільність, найбільш перспективні, для

зміцнення матриць на основі легких металів (Al, Mg, Ti) та їхніх сплавів. У літературі надається багато уваги алюмінію, армованому волокнами бору і карбіду кремнію, котрі отримують осадженням із газової фази бору і карбіду кремнію на нагріті до температури 1373... 1473 K поверхню вольфрамового дроту діаметром 12,5 мікрметра. Діаметр волокон, які випускає промисловість, складає 90... 150 мікрметрів. При виготовленні КМ на основі алюмінію застосовують рідинні і твердофазні методи (гаряче пресування, прокатку, екструзію, зварювання вибухом), а також процеси осадження. Так, за допомогою гарячого пресування отримують КМ Al-B, алюміній-борсик, Al-Be, алюміній-сталь, Al- SiC, Al- SiO₂, вихідними матрицями для котрих є фольга, стрічка, лист чи порошок.

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

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

Прокаткою виготовляють КМ, які армовані металевим дротом, наприклад К.М. Al-B, алюміній - сталь. Процес здійснюється за температури (0,7...0,9) Tпл і є напівбезперервним чи повністю безперервним.

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

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

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

Процеси осадження, які полягають у напиленні чи осадженні матричного матеріалу, застосовують звичайно у вигляді порошку чи дроту, наприклад при плазмовому напиленні, не є остаточними. Вони дозволяють отримувати напівфабрикати для наступного ущільнення. Найбільш розповсюдженим і доступним є напівфабрикат системи Al - B, отриманий плазмовим розширенням алюмінію з дроту на орієнтовані волокна бору.

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

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

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

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

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

Головні параметри процесу: температура - 853 К, тиск - 30 МПа, витримка - 120 с (високотемпературна стадія); температура - 727...773 К, тиск 35...50 МПа, витримка - 1800...5400 с (низькотемпературна стадія). Ущільнення відбувається в прес-формі і в камері з контрольованою атмосферою, в газостаті або автоклавах. Міцність КМ залежить від режиму виготовлення. Так, при пресуванні на повітрі міцність волокон знижується приблизно на 15 %, а при пресуванні в аргоні - на 13 %.

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

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

Ідея зміцнення композиційних матеріалів оснований на утворенні гетерогенної структури, що являє собою пасма безперервних або дискретних волокон, які поєднанні у моноліт зв'язуючим - матрицею.

Маючи високу міцність, жорсткість і багато специфічних властивостей, композиційні матеріали вже зараз знаходять застосування у різноманітних областях техніки, але у зв'язку з їх виготовленням, області застосування композиційних матеріалів обмежуються в основному авіацією, газотурбінними двигунами, космічними апаратами (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Лопатка паливної системи і газотурбінного авіадвигуна з характерною волокнистою армуючою структурою

В даний час ведуться роботи з вивчення можливості використання композиційних матеріалів у криогенній техніці, глибоководних апаратах, у медицині і т.і.

1.2 Порядок виконання роботи

Студент отримує зразки композиційних матеріалів. Виготовляє мікрошліф композиційного матеріалу. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функції кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

1.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке композиційні матеріали?
2. Чим пояснити велику зацікавленість до застосування композиційних матеріалів у авіаційній та ракетній техніці?
3. Яку функцію виконують у композиційному матеріалі волокна та матриця?
4. Чим відрізняються безперервні та дискретні волокна і яка їх класифікація?
5. Як підрозділяються КМ за схемою армування?
6. Який тип армування використовується для КМ з металевою матрицею?
7. Які властивості мають армуючі волокна?
8. Яким способом отримують волокна бору, карбиду кремнію та борсику?
9. Які види руйнувань існують у композиційному матеріалі?
10. Як визначаються механічні властивості композиційних матеріалів, які зміцнені дискретними або безперервними волокнами?
11. В яких галузях техніки переважно застосовуються композиційні матеріали?
12. Методи виготовлення композиційних матеріалів на основі алюмінію.
13. Недоліки гарячого пресування КМ на основі алюмінію.
14. Які існують методи виробництва КМ на основі алюмінію і його сплавів, армованих волокнами бору?
15. У чому полягає ідея зміцнення композиційних матеріалів?
16. Які головні параметри процесу дифузійного зварювання?
17. Від чого залежить міцність КМ алюміній-бор?
18. У чому полягають переваги волокон борсику у порівнянні з волокнами бору?
19. Переваги і недоліки методу зварювання вибухом
20. У чому полягає процес осадження
21. Особливості механічної обробки композиційних матеріалів
22. Яким чином відбувається просочення композиційних матеріалів.

Лабораторна робота № 2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМА-КОБАЛЬТУ

Ціль роботи: дослідження структури та властивостей твердого сплаву на основі карбіду вольфраму - кобальту.

2.1 Загальні теоретичні відомості

Вольфрам - найтугоплавкіший метал у природі, його температура плавлення становить 3683 К (3410 °С). Він широко застосовується в електротехніці, електроніці, металургії, ракетній і ядерній техніці. Вольфрам має низькі пружність парів і швидкість випаровування, тому й широко використовується у виробництві нагрівачів для отримання високих температур, ламп розжарювання. 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.).

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

Карбіди тугоплавких металів мають високі фізико-механічні та хімічні властивості. Вони відрізняються дуже великою твердістю і міцністю, високою температурою плавлення і стійкістю.

При кімнатній температурі карбіди майже не окисляються киснем повітря. З підвищенням температури стійкість карбідів проти окислювання в повітрі зменшується. Зокрема, початок активного окислювання карбіду вольфраму складає 500- 800 °С. Металокерамічно-тверді сплави складаються з карбідів і цементуючих металів.

Тверді сплави мають велику твердість з високим опором зносу і високої міцності.

Групи за призначенням:

Інструментальні тверді сплави;

Конструкційні сплави;

Жароміцні і жаростійкі сплави.

Групи за складом:

Вольфрам-кобальтові

WC-Co (ВК);

Титан-вольфрам-кобальтові

WC-Ti-Co (ТК);

Титан-тантал-вольфрам-кобальтові

WC-TiC-Ta-Co (ТКК).

Вихідною сировиною для одержання порошку вольфраму служить вольфрамовий ангідрид WO_3 - дрібнодисперсний порошок лимонно-жовтого

кольору, одержуваний зневоднюванням вольфрамової кислоти H_2WO_4 або розкладанням паравольфрамата амонію $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ при прожарюванні.

Технологічна схема одержання твердого сплаву марки ВК представлена на рис. 2.1.

Вольфрамовий ангідрид відновлюють воднем у залежності від необхідної зернистості порошку. Для дрібнозернистих порошоків температуру відновлення підтримують у межах 600–700 °С. Середньозернисті порошки одержують за температурою відновлення 800–900 °С. Для грубозернистих порошоків температура відновлення повинна бути 1200 °С. Час відновлення 2–3 год. Порошок кобальту одержують з окису кобальту CO_3O_4 , відновлюючи її воднем. Температуру відновлення підтримують рівної 530–550 °С. Тривалість процесу від 7 до 12 хв.

У виробництві твердих сплавів використовують монокарбід вольфраму WC . Його одержують карбідизацією порошку металевого вольфраму сажею в струмі водню в трубчастих або муфельних печах опору. Температура карбідизації вольфраму 1300–2000 °С. Стехіометричний вміст вуглецю в карбіді вольфраму дорівнює 6, 12% (по масі). Зміна змісту вуглецю в ту або іншу сторону приводить до зниження міцності сплаву. Встановлено, що у випадку недоліку вуглецю міцність сплаву зменшується більш значно, чим при його надлишку. Для найбільш дрібних порошоків можна застосовувати температуру 1300–1350 °С. Для грубозернистих порошоків температуру варто підвищити до 2000 °С.

Спінання – заключна технологічна операція виробництва твердих сплавів. Спінання складається з нагрівання виробу до температури 1350–1550 °С, витримці виробу за цією температурою та охолодженні.

Основна мета спінання – ущільнення і зміцнення спресованих заготівель, які після цього повинні мати задані фізичні і механічні властивості.

У процесі спінання твердих сплавів у спікаємому тілі утвориться деяка кількість рідкої фази у виді розплавленого кобальту, кобальт змочує зерна карбіду вольфраму і частково розчиняє їх з наступною кристалізацією при охолодженні.

Таким чином, спінання можна представити як кількісна і якісна зміна контакту між частками, викликана температурною рухливістю атомів.

Спінання характеризується істотним ущільненням ще до температури рідкої фази і швидким, майже повним зміцнюванням після її появи.

Зміцнювання до рідкої фази здійснюється у твердих фазах і супроводжується дифузією карбіду вольфраму в кобальт з утворенням твердих розчинів. Розчинність карбіду вольфраму в кобальті складає близько 10 %.

Ущільнення з появою рідини може відбуватися внаслідок переміщення твердих часток під впливом поверхневого натягу рідини. Крім того, ущільненню сприяє процес перекристалізації карбідних зерен через рідкий кобальт.

На наступній стадії спінання збільшується середній розмір зерен карбіду

вольфраму. Інтенсивність росту зерна карбіду вольфраму залежить від кількості рідкої фази, що визначається вмістом кобальту в спікаємій суміші, тому середній розмір зерен карбіду вольфраму в сплавах з високим змістом кобальту більше чим у сплавів з низьким вмістом.

Зерна карбіду вольфраму розчиняються в рідині внаслідок різниці в поверхневій енергії дрібних і великих часток, а також різного ступеня наближення їх кристалічної решітки до рівноважного стану.

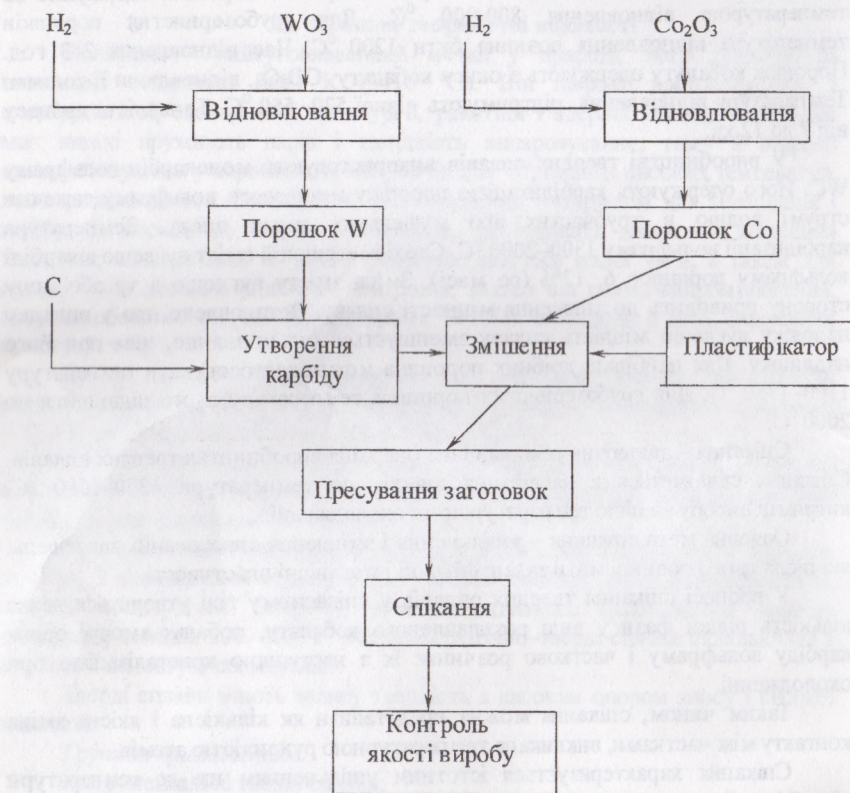


Рис. 2.1 Технологічна схема отримання твердого сплаву марки ВК

Процеси, що відбуваються при спіканні сплавів, можна описати в наступному порядку:

1. При температурі 200-400 °С віддаляються пластифікуючі речовини.
2. При температурі 400-700 °С відновлюються оксиди кобальту і вольфраму.

3. В інтервалі температур 800-1100 °С зварюються окремі карбідні зерна в місцях їхнього зіткнення. При цьому відбувається деяке зміцнення виробу.

4. При температурі 1150-1300 °С утворюються тверді розчини на основі кобальту (тобто розчинення карбіду вольфраму в кобальті). Цей процес супроводжується доволі активною усадкою. На діаграмі (рис. 2.2) стану закінченню дифузійного розчинення відповідає крапка *a*, після чого з'являється рідка фаза. Кількість рідкої фази з часом збільшується і приблизно при 20 % карбіду вольфраму в розчині (крапка *b*) весь кобальт переходить до складу рідкої фази.

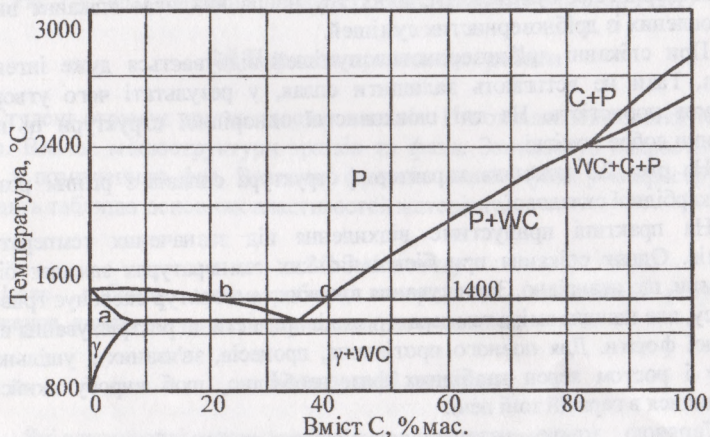


Рис. 2.2. Діаграма системи WC – Co

5. При досягненні температури плавлення евтектики, що складає з кобальту з розчинним у ньому карбідом вольфраму і вуглецем, вступають у дію сили поверхневого натягу. Це призводить до переміщення карбідних зерен, до так названого «рідкого» плинину. Процес відбувається приблизно в інтервалі температур 1300- 1400 °С и закінчується майже повним ущільненням спікаемого виробу.

6. В міру підвищення температури від 1400 до 1500° С продовжується додатковий розчин зерен карбіду вольфраму в рідкому кобальті, поки вміст його в рідкій фазі не досягне 38 % (крапка *c*). У цьому інтервалі температур починається ріст зерен карбідної фази, у основному перекристалізація через рідку фазу. У цей період карбідних зерен і розчинення їх у розплавленому кобальті досягає своєї межі, розплавлений цемент заповнює всі проміжки і пори між карбідними зернами. При достатній витримці процесу при максимальній температурі сплав цілком звільняється від газів, що утримуються в ньому;

7. Після витримки при максимальній температурі сплав охолоджується. При охолодження з температури 1500 до 1300 °С з розплаву випадає, на наявних зернах карбіду вольфраму, розчинений в ньому карбід вольфраму, що

приводить до збільшення розміру карбідних зерен і до посилення контактів між ними. При подальшому зниженні температури виділяється вуглець, розчинений у кобальті. Вільний вуглець виділяється або у виді окремих дрібних цих кристалічних часток графіту, або у виді скупчень них. Охолодження сплаву до кімнатної температури істотно не впливає на формування структури.

Проведення процесу спікання з ретельним дотриманням температури та відповідних витримок приводить до одержання щільного сплаву. Спікання виробів, виготовлених із сумішей різної зернистості, вимагає різного підходу. Так, менш складно спікати вироби, виготовлені з грубозернистих і середньозернистих сумішей. Великих труднощів викликає спікання виробів, виготовлених із дрібнозернистих сумішей.

При спіканні дрібнозернистих сумішей відбувається дуже інтенсивна усадка. Гази не встигають залишити сплав, у результаті чого утвориться замкнута пористість. На тлі шовковистої однорідної структури ці пори і раковини добре помітні.

На рис. 2.3 показана характерна структура сплавів з різним розміром зерна карбідної складової.

На практиці припустиме відхилення від зазначених температурних режимів. Однак спікання при більш низьких температурах зажадає більшої витримки, що не вигідно. Застосування високих температур скорочує тривалість процесу, але швидка зміна температур може привести до розтріскування виробу складної форми. Для повного протікання, процесів, зв'язаних з ущільненням сплаву і ростом зерен карбідних фаз, необхідно, щоб вироби якийсь час знаходилися в гарячій зоні печі.

Гарячою зоною називається ділянка труби або муфеля печі з максимальною температурою.

Якість одержуваного виробу залежить від ряду факторів: температури, тривалості витримки, атмосфери спікання, дисперсності суміші й інших параметрів.

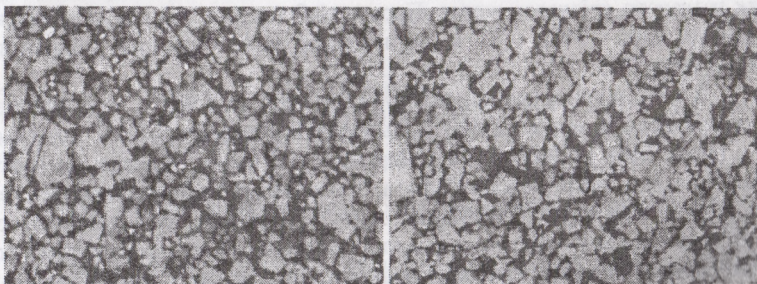


Рис. 2.3 Структура сплавів ВК з різним розміром зерна карбідної фази, $\times 100$

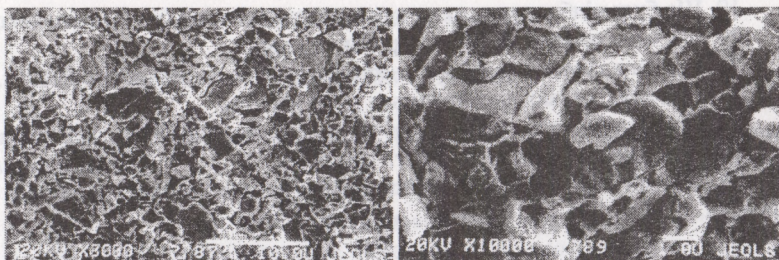


Рис.2.4. Фрактограми зламів твердого сплаву BK-8 (метод РЕМ)

2.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки твердих сплавів. Виготовляє мікрошліф твердих сплавів. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

2.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні питання

1. Які властивості мають карбіди тугоплавких металів.
2. Що робиться з карбідом при кімнатній температурі, на повітрі.
3. При якій температурі починається окислювання карбіду.
4. Які основні матеріали для виробництва твердих сплавів на основі карбіду вольфраму.
5. З чого отримують порошок карбіду.
6. Від чого залежить зернистість порошку.
7. Що таке спікання.
8. Мета спікання.
9. Як можна змінити зернистість порошку.
10. Які процеси відбуваються при спіканні.
11. Яка технологічна схема одержання твердого сплаву марки ВК
12. Внаслідок чого зерна карбіду вольфраму розчиняються в рідині
13. Як залежать властивості сплаву від вмісту вуглецю
14. За якої температури проводять спікання
15. Як проводиться спікання виробів, виготовлених із сумішей різної зернистості
16. Які особливості спікання дрібнозернистих виробів
17. Дайте стислу характеристику діаграми системи WC – Co
18. При процесі спікання, що відбувається на першій і на другій стадіях.

В/н

19. Що буде відбуватися, якщо температура спікання буде перевищеною
20. Від чого залежить якість одержаного виробу.
21. Від чого залежить максимальна температура остаточного спікання.
22. При яких умовах розчиняються зерна карбиду.
23. При процесі спікання, що відбувається на першій і на другій стадіях.
24. Як можна змінити зернистість порошку.
25. Поясніть сутність технологічної схеми добування твердих сплавів марки ВК.

До сучасних наноматеріалів відносяться системи з розміром структурних

Комплекс технологічних процесів, пов'язаних з отриманням та

Область використання нономатеріалів та нанотехнологій дуже велика:

- перспективним напрямком є ідея створення «наноасемблерів», які за

заданою програмою, яка міститься в одній полімерній молекулі, будуть збирати

із окремих атомів задані речовини та продукти. При цьому можливе збирання як відомому, так і невідомому у природі речей, які мають задані властивості

- у медицині – передбачається створення нанодатчиків для моніторинга

пацієнтів, удосконалення імплантів з біоактивними нанопокриттями та ін:

- в екології УДМ будуть використовуватись для очищення повітря та

води шляхом створення аерозотних та колоїдних структур, які уловлюють

шкідливі домішки завдяки розвинутій питомій поверхні УДП;

- при передачі та зберіганні енергії перспективні вуглецеві нанотрубки з

металевими наповнювачами в якості наднапівпровідників у мікроелектроніці, а

також наноструктурні наднапівпровідники типу нестехіометричного Ia_6N_5 , створеного за допомогою самитиного синтезу. Для підвищення ефективності

отриманого за допомогою реактивного синтезу. Для підвищення коефіцієнту теплопередачі в теплообмінниках будуть використані «назорідний»

- у транспорті наноматеріали будуть використовуватись в конструкціях

більш легких та дешевих транспортних засобів, довговічних мостів, будівництва

доріг та ін.

- в механообробці УДП використовуються в якості шліфувального та

полірувального матеріалів при кінцевій обробці виробів електронної техніки.

- у військовій справі УДМ використовуються у якості

радіопоглинального покриття літаків, у нових видах вибухової зброї.

До основних методів отримання металевих УДП відносяться:

- механічне подрібнення більш крупних порошків;

- плазмо-хімічне розкладання газоподібних металоз'єднань;

- газопазний спосіб випаровування-конденсація ;

- хімічне осадження з розчинів.

Суть механічного подрібнення полягає у подрібненні крупних порошків у високоенергійних шарових млинах зі стаціонарними корпусами: атриторах (вертикальних барабанах) та симолойе-рах (горизонтальних барабанах). Приклад таких порошків (Mechanically ball milled Nanophased materials) наведено на рис. 3.1.

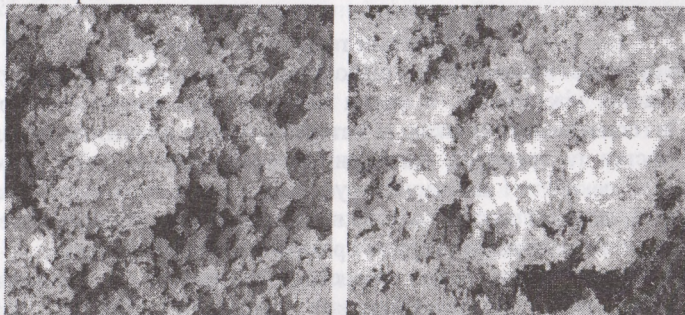


Рис. 3.1. Фото нанопорошку карбіда вольфрама.

а – середній розмір часток 30 нм, б – середній розмір часток 10 нм.

Переваги метода: малий середній розмір часток (10-20 нм) та вузький інтервал їх розмірів; можливість отримання широкого спектру матеріалів (чисті метали, інтерметаліди, механічні легovanі сплави, кераміка та кермети, композити і т.п.); достатньо висока продуктивність.

У плазмо-хімічних методах дуговий СВЧ-розряд використовується для розкладання у стовбурі пульсуючої аргонної плазми або газоподібних карбонілів Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, або газоподібних галогенідів $TiCl_4$, $ZrCl_4$ і т.п. Суть процесу – у наявності умов, при яких у фазі горіння дуги, де відбувається процес розкладання газоподібних з'єднань з утворенням металевих кластерів, а у фазі, де відсутній розряд при охолодженні плазми частки, охолоджуючись, не встигають рости та виносяться з зони стовбура плазми потоком несучого газу. При плазмо-хімічному газофазному відновленні порошків оксидів (наприклад WO). Придатними вважаються і спеціально збираються тільки тонкодисперсні порошки (0,6-2 мкм), а УДП (~ 50 нм) як відходи виносяться до рукавного фільтру.

Газофазним методом "випаровування конденсації" отримують УДП та тонкодисперсні порошки (100 нм-10 мкм) легкоплавких і легколетучих металів та сплавів - Zn, Cd, бронзи та т.п. Середній розмір та тип порошку залежать від умов процесу. Недолік метода – широкий інтервал розмірів зерен часток (від 10 нм до 3-15 мкм). Для отримання УДП використовують гомофазний процес з виділенням часток порошку у газовій фазі.

Суть процесу полягає у створенні парової хмари насичених парів металу (або декількох металів) з послідовним його охолодженням у потоці газу. Якщо

температура газу вище 0,7 від температури плавлення металу, процес йде за схемою пар-рідина-тверде (ПРТ).

Метод твердофазного відновлення використовується для отримання тонко дисперсних порошків нікелю з розмірами, близькими до розмірів УДП: 0,1-0,3 мкм. Форміати (солі мурашкової кислоти) нікелю відновлюються при цьому воднем при 200-300 °С.

Процес хімічного осадження із розчинів являє собою окислювально-відновлювальну реакцію як у водному, так і неводному середовищі. Для отримання високодисперсних продуктів у даному випадку необхідно мати максимальну різницю окислювально-відновлювальних потенціалів відновлювача і металу, що відновлюється.

У ході процесу утворюється металеві колоїди - золи. Для зменшення розмірів часток до розчину вводять комплектуючі реагенти та ПАВ, енергійно перемішують розчин, знижують його температуру.

З використанням атомно – силової мікроскопії (АСМ) встановлено, що УДП нікелю та алюмінію, отримані відповідно осадженням із розчину і плазменним методом, мають форму поліедричних пірамідок. В проекції на вісі X та Y вони найчастіше мають форму правильних та неправильних гексагонів. Їх розміри за висотою осі Z в 3-8 раз менше розмірів по осям X и Y . Гексагональна форма, як механічно найбільш міцна, формується при цьому в результаті конкурентного впливу сил поверхневої енергії та енергії деформування кристалевої ґратки.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) встановлено, що частинки є монокристалами з чотирма типами структур УДП: 1 - частинки, одно- або багатократнодвійниковані прямолінійним двійникованням, розсікаючими їх за діаметром; 2 - частинки, багатократнодвійниковані прямолінійним двійникованням, що утворюють потрійні стики; 3 - частинки, багатократнодвійниковані гвинтовими двійниками; 4 - частинки, які не містять дефектів - двійників.

Встановлено також, що при виявленні середніх розмірів часток методом просвічування електронної мікроскопії (ПЕМ), а також методом виміру питомої поверхні результати в 2-4 раз перевищують данні замірів за методикою РСА та АСМ. Найбільш ефективним та достовірним є метод визначення форми, розмірів часток та їх розподілення по розмірам є АСМ.

Вуглецеві нанотрубки (рис. 3.2), отримують декількома способами: піролізом вуглеводнів в присутності металевого каталізатору при 700-1000 °С, в дуговому розряді на торці графітового катоду, електролізом солей галогенів між графітовими електродами.

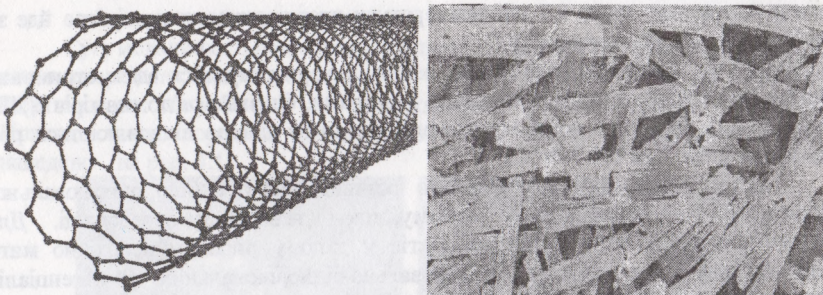


Рис. 3.2. Зображення нанотрубок

Трубки з наповнювачами, які мають низьке поверхнєве натягіння (Bi, Cs, S, Se і т.п.), можна отримувати прямим введенням їх у трубку за рахунок капілярних сил. Для наповнювачей з підвищеним поверхневим натягінням використовують інші методи.

Трубки з найбільш упорядкованою конструкцією стінок отримують, використовуючи у якості вихідного матеріалу вуглець у вигляді C_{60} . Отримані таким методом нанотрубки з залізом розглядають як перспективний матеріал для магнітних елементів пам'яті.

При електролізі розплавлених солей галогенів у графітовому тиглі - аноді з графітовим електродом - катодом отримують нанотрубки та нанодрти різних типів. При електролізі солі LiCl отримують чисто вуглецеві нанотрубки, при електролізі суміші LiCl + $SiCl_2$ - нанодрти олова з вуглецевим покриттям, при електролізі суміші LiCl + Pb - нанодрти свинцю.

Властивості наносистем багато в чому відрізняються від властивостей крупніших об'єктів, що складаються з тих же самих атомів і молекул. Наприклад, наночастки платини набагато ефективніше очищують автомобільні вихлопи від токсичних забруднювачів, ніж звичні платинові каталізатори. Одношарові і багатшарові графітні циліндри нанометрової товщини, так звані вуглецеві нанотрубки, прекрасно проводять електрику і тому можуть стати заміною мідним дротам. Нанотрубки також дозволяють створювати композитні матеріали виняткової міцності і принципово нові напівпровідникові і оптоелектронні пристрої. На сучасному етапі нанотехнології використовують під час виробництва особливих сортів скла, на яких не осідає бруд (застосовується в автомобіле- і авіабудуванні), під час виробництва чорнил; для виробництва одягу, який неможливо забруднити і пом'яти і так далі.

3.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки наноматеріалу. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

3.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні питання

1. Що відноситься до наноматеріалів?
2. На які групи поділяють наноматеріали?
3. Яка область використання наноматеріалів?
4. Які методи отримання УДП вам відомі?
5. У чому полягає суть механічного подрібнення?
6. Які переваги має метод механічного подрібнення?
7. У чому полягає плазмо-хімічне розкладання газоподібних металоз'єднань?
8. Охарактеризуйте газозфазний метод "випаровування конденсації".
9. Які недоліки має газозфазний метод "випаровування конденсації"?
10. Які УДП отримують методом твердофазного відновлення?
11. Що являє собою процес хімічного осадження із розчинів?
12. Якими методами отримують нанодропи та нанотрубки?
13. Що виступає у якості вихідного матеріалу при виготовленні трубок з найбільш упорядкованою конструкцією стінок?
14. Методи отримання вуглецевих нанотрубок
15. Що називають нанотехнологіями?
16. Який стримуєчий фактор використання наноматеріалів
17. Недолік плазмохімічного методу отримання УДП
18. Який інтервал розмірів часток часток, отриманих газозфазним методом
19. Який метод визначає середній розмір зерна УДП
20. Яка форма УДП алюмінія та нікеля
21. Який розмір досліджуваного порошку в лабораторній роботі
22. Які підложки використовують для отримання нановолокон із неметалевих сполук
23. Для отримання чистих нанотрубок проводять електроліз якої солі
24. Яким методом отримують тонкодисперсні порошки нікеля з розмірами, близькими до розмірів УДП
25. Для отримання „сходинок” до якої температури нагрівають пластину кремнію

ВУГЛЕГРАФІТОВІ МАТЕРІАЛИ

Ціль роботи: дослідження структури та властивостей вуглеграфітових матеріалів.

4.1. Загальні теоретичні відомості

Необхідність розгляду вуглеграфітових і вуглецевих матеріалів причинена широким застосуванням їх у конструкціях РДТТ. Ці матеріали практично не плавляться, а лише сублимують за дуже високих температур, мають низьку щільність, високу вогнетривкість і відмінну властивість підвищення механічної міцності із зростанням температури.

Окрім того, теплозахисні та ерозійностійкі матеріали на основі феноло-формальдегідних та інших зв'язних, що містять вуглець, під час роботи у високотемпературних і швидкісних потоках газів перетворюються на вуглець, і ми розглядаємо в цих умовах роботу коксового залишку.

Важливою обставиною є і те, що вуглецеві матеріали широко застосовуються в інших галузях техніки, у тому числі в ядерній, металургійній, в машинобудуванні, електротехніці, електроніці і т. ін. Ці матеріали викликають зацікавленість ще й тому, що вони мають багато властивостей металів (електропровідність, теплопровідність) і разом з тим якості, притаманні неметалам, такі як крихкість, відсутність деформації за будь-яких температур, а за технологією отримання наближаються до композиційних матеріалів і навіть кераміки.

Графіт є одним з алотропічних різновидів вуглецю. Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не однакові. Три з них є σ -зв'язками утвореними в результаті перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розташовуються в одній площині під кутом 120° , утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий π -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюстків p -орбіталей вище і нижче площини, у якій розташовані атоми вуглецю. π -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у випадку металевого зв'язку. Вуглецеві шари у графіті зв'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту й обумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість і т.д.

Графіт, якщо розглядати його ідеалізовану структуру, являє собою безперервний ряд шарів, рівнобіжних основній площині, що складаються з гексагонально зв'язаних один з одним атомів вуглецю (рис. 4.1). За взаємним зсувом цих шарів у площині розрізняють гексагональну і ромбоєдричну форми. У гексагональній формі шари чергуються за схемою А-В-А-В..., а в ромбоєдричній – за схемою А-В-С-А-В-С...

Відстань між будь-якими сусідніми атомами вуглецю в площині шару дорівнює 0,1415 нм, між сусідніми шарами – 0,3354 нм.

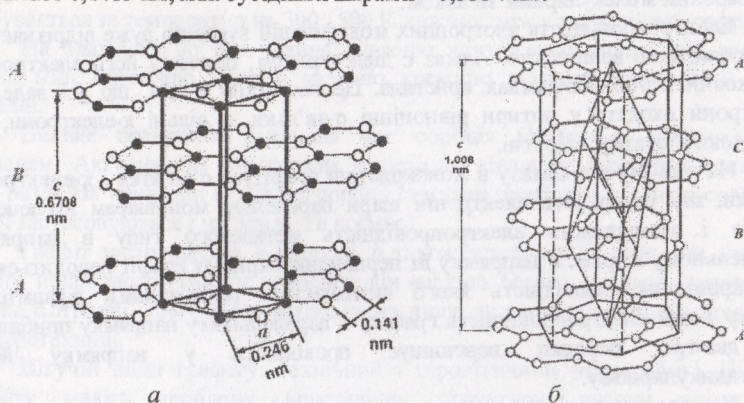


Рис.4.1. Структура графіту:
а – α -графіт; б – β -графіт

Така будова приводить до анізотропії фізичних властивостей графіту в напрямках рівнобіжному і перпендикулярному злому.

Розглянемо структуру характерну для монокристала графіту. Реальні тіла складаються з безлічі областей упорядкованості вуглецевих атомів, що мають кінцеві розміри, які відрізняються на кілька порядків для різних зразків вуглецевих тіл графітової чи графітоподібної структури. Структура цих областей може наближатися до ідеальних решіток графіту чи відрізнятися від неї за рахунок перекручувань усередині шарів, так і за рахунок порушень їхнього чергування. Такі області упорядкованості називаються кристалітами і мають власні геометричні характеристики: L_a – середній діаметр, L_c – середня висота кристаліта і d_{002} – середня відстань між зломами у кристаліті. Ці величини визначаються за допомогою рентгенографічного аналізу. Крім того, у реальних графітових тілах є деяка кількість неупорядкованих атомів (аморфний вуглець), що займають простір між кристалітами чи впроваджені між шарами. Ці атоми можуть, знаходитись в sp , sp^2 чи sp^3 – гібридному стані.

Особливість будови кристалічної решітки графіту, включаючи наявність в ній вільних електронів, зумовлює його фізичні властивості: низьку твердість, низький коефіцієнт тертя, високу електропровідність, близьку до металів, металевий блиск, непрозорість та ін. Важливе промислове значення мають також висока теплопровідність, вогнестійкість, хімічна твердість, гідрофобність, виключно висока жирність і пластичність, висока здатність утворювати тонкі плівки на твердих поверхнях.

Графіт кристалізується в гексагональній сингонії; його шарувата кристалічна структура характеризується доволі міцним ковалентним

гомеополярним зв'язком атомів вуглецю в межах шару, і досить слабким міжшаровим молекулярним зв'язком.

Електропровідність алотропних модифікацій вуглецю дуже відрізняється за абсолютною величиною. Алмаз є діелектриком, причому його електроопір однаковий в усіх напрямках кристала. Це пов'язано з тим, що усі валентні електрони входять у чотири рівноцінні σ -зв'язки, а вільні π -електрони, що утворюють хмарку, відсутні.

На відміну від алмазу в монокристалі графіту є σ -зв'язки і π -електронні хмарки, що утворюють електронні шари паралельні моношарам вуглецевих атомів і зумовлюють електропровідність металевого типу в напрямку паралельному шарам. У напрямку їм перпендикулярному графіт поводить ся, як напівпровідник, провідність якого визначається позитивними дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку приблизно на два-три порядки перевищує провідність у напрямку йому перпендикулярному.

У полікристалічних вуглецевих матеріалах загальна провідність визначається двома складовими: електропровідністю кристалітів, металевою за своїм типом, і провідністю аморфного вуглецю-напівпровідника. Цим обумовлена, екстремальна залежність електропровідності багатьох вуглеграфітових матеріалів від температури: електроопір напівпровідника з ростом температури падає, а металу росте. Тому існує мінімум температурної залежності опору, причому його положення зсувається в область більш низьких температур при удосконаленні кристалічної структури зразка. Таким чином, за положенням екстремуму можна судити про ступінь наближення структури до ідеальної графітової.

Графіт не стоплюється при атмосферному тиску, а при 3700 °С сублімує (випаровується), минаючи стадію плавлення, з витратою значної теплової енергії на цей процес (рідкий стан вуглецю може бути досягнуто лише при 4000 °С и тиску вище 10 МПа). Вуглеграфітові матеріали вельми інертні в хімічному відношенні до багатьох реагентів за невисоких температур. Вони використовуються, скажімо, для виготовлення кислотостійкої апаратури. Та разом з підвищенням температури їхня хімічна активність різко змінюється. Окиснення аморфних вуглецевих матеріалів починається вже за температури 620 К, графіту - за 720 К.

Разом з підвищенням температури графітації підвищується й температура окиснення і займання.

Вуглець не реагує з азотом, але за деякими відомостями останній починає реагувати з поверхнею графіту за $T_w = 2\ 800\text{ К}$, тоді як сублімація останнього стає суттєвою за $T_w > 3\ 300\text{ К}$ (T_w - температура поверхні). При сублімації графіту утворюється головним чином молекула вуглецю C_3 . За відомостями Ю. В. Полежаєва і Ф. Б. Юревича, за температури гальмування набігаючого газового потоку $T_c = 6\ 000\text{ К}$ і тиску $P_c = 5 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$, 30 % графіту виноситься у вигляді ціаністих сполук. Хімічна активність вуглецевих матеріалів визначається ступенем упорядкування і щільністю вуглецевої речовини,

величиною графітових кристалів, наявністю хімічно зв'язаних або адсорбованих водню і інших газів. Так, реакція карбідотворення в вакуумі відбувається за температур на 300...500 К нижчих, ніж у захисній атмосфері.

На здатність до реагування вуглецю каталітично впливають домішки заліза, міді, марганцю, натрію, кальцію, кремнію, ванадію, алюмінію й інших металів.

Велике практичне значення має сорбція (фізична і хімічна) газів вуглецем. Активування вуглецевих матеріалів підвищує сорбційну ємність в 2...5 разів. На принципі вугільної сорбції створені протигази, медичні сорбенти, котрі застосовуються і на Землі, і в космосі.

Графіт зустрічається в природі, а також утворюється штучним шляхом. Якість природного графіту невисока, він містить багато домішок, властивості майже ізотропні. Тому його застосовують лише як антифрикційний матеріал і в електротехніці.

Штучні види графіту: технічний і піролітичний (пірографіт). Ці види графіту мають зроблену кристалічну структуру, високу анізотропію властивостей і є високотемпературними конструкційними матеріалами.

Найважливіші вихідні матеріали для отримання графіту є нафтовий кокс, пековий кокс, антрацит, натуральний графіт, сажа, деревне вугілля, зв'язні матеріали, спеціальні добавки.

Нафтовий кокс. Продукт перегонки нафти. Спочатку отримують нафтовий пек (смолу), котра становить 8...10 % перероблюваної нафти. Це - важка фракція або крекінг-залишок. Із отриманого пеку шляхом полімеризації й карбонізації отримують нафтовий кокс. Він становить 10 % від пеку чи 1 % від переганої нафти.

Пековий кокс. Продукт розкладання кам'яновугільного пеку, який утворюється під час коксування вугілля.

Антрацит. Різновид кам'яного вугілля, яке вирізняється пониженою зольністю і підвищеним вмістом вуглецю (93...97 %).

Натуральні графіти. Добуваються в якості сировини з графітових руд, котрі являють собою суміш кристалів графіту й глини. Вміст графіту в залежності від родовища коливається від 15 % до 90 %. Вилучається методом флотації.

Сажа. Продукт розкладання вуглеводнів за обмеженого доступу повітря чи за цілковитої його відсутності. Є багато різновидів сажі, котрі вирізняються шляхом отримання і вихідною сировиною. Буває газова, канална, лампова, ацетиленова і т. ін.

Має високу хімічну активність, невеликі розміри частинок, особливу кристалічну структуру, уподоблену структурі графіту, але шестикутні сітки вигнуті. У зв'язку з відкриттям карбінів і фулеренів погляд на кристалічну структуру сажі, можливо, зміниться.

Якість сажі залежить від температури графітизації, яка може сягати 3100 К. Розмір частинок - 10...350 нм. Іноді йдеться про білу сажу, але це може бути аморфний оксид кремнію, нітриди, котрі вводяться в якості пігментів або

твердих мастил.

Деревне вугілля. Випалюється з березових дров у спеціальних ретортах за температури 600...650 К без доступу повітря.

Зв'язні матеріали. Це - нафтовий та кам'яновугільні пеки, кам'яновугільні, фенольні, фуранові та інші смоли, дьоготь.

Спеціальні добавки. Вводяться для надання необхідних властивостей вугільним матеріалам у таких виробках, як щітки, контакти та інші. В якості добавок використовують мідь, срібло і т. ін.

Подрібнені матеріали сировини та зв'язний матеріал змішуються в певних пропорціях. Із суміші пресують заготовки або ж готові вироби - в прес-формах чи на прошивних пресах.

Спресовані заготовки піддають випалюванню, яке відбувається трьома стадіями:

- полімеризація і видалення летких складових за температури 500...550 К;
- піроліз та коксування зв'язного матеріалу в камерних печах за температури 1 200... 1 700 К, в цей час відбувається подальше видалення летких складових, перебудова коксової речовини, утворення пор; загалом цей процес зветься карбонізацією;
- графітація - процес високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів, за якого відбувається переведення їх до стану кристалічного графіту; температура повної графітації в залежності від сировини, призначення готових виробів коливається від 2 500 до 3 300 К, при цьому підвищення температури скорочує увесь процес і поліпшує якість.

Усі названі перетворення відбуваються і під час роботи полімерних ерозійностійких матеріалів у високотемпературних газових потоках, що є дуже важливим, бо при цьому підвищується ефективна ентальпія ТЗП. Оскільки під час полімеризації, карбонізації і графітації відбувається видалення летких речовин, структурна перебудова, в вуглецевих і графітізованих матеріалах утворюються пори, причому пористість може сягати 50 %, наприклад в графіті ПроГ-2 400.

Іноді навмисно отримують пористі заготовки вуглецевих матеріалів задля того, щоб піддати їх просочуванню необхідними компонентами в залежності від застосування.

Якщо потрібен щільний графіт, то отримані заготовки після графітації чи карбонізації просочують пеками або смолами - під тиском у спеціальних ретортах чи гідроклавах. Після цього заготовки знову піддають випалюванню за всіма стадіями.

Операції просочування - випалювання повторюють кілька разів. Маркування деяких графітів цілком відображує кількість цих операцій. Наприклад, маркування ЗОПГ означає: 3 цикли випалювання (О - обжиг - рос), просочення, графітації; 5ОПГ-3 000-24 - це 5 таких циклів, плюс 24 години випалювання за температури 3 000 °С (3 273 К).

Графітація здійснюється в електронагрівальних печах - резисторних або індукційних, де нагрівачем служать власне заготовки, що графітуються,

ущільнені поміж собою за допомогою графітової кришки.

Цей процес дуже відповідальний, особливо до небажаних наслідків призводить несанкціоноване раптове вимикання електроенергії, адже при цьому піддаються руйнації охолоджувачі водою струмопідводи й інші системи, що може вивести з ладу піч, порушити весь хід процесу, перервати або й зовсім зупинити графітацію. Тривалість повного циклу виготовлення деяких графітізованих матеріалів складає кілька місяців (іноді понад шість). Тому на заводах, що виробляють таку продукцію і за традицією звуться електродними, передбачено кілька паралельних ліній.

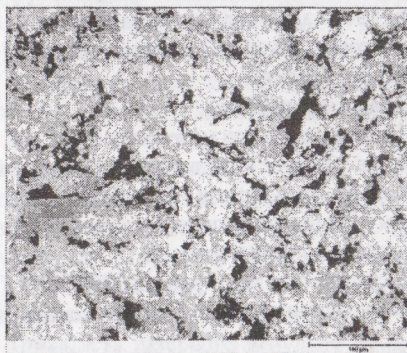


Рис. 4.2. Мікроструктура графіту

Піролітичний графіт утворюється із газоподібної сировини. Він являє собою продукт піролізу вуглеводнів (метану), який осаджується на нагрітих до 1000 – 2500 °С поверхнях форми з технічного графіту або кераміки. Отриманий пірографіт можна відокремити від підложки й отримати деталь або наносити його у вигляді покриття на різні матеріали з метою захисту їх від дії високих температур.

Промисловістю випускаються наступні марки графіту: АО-1500, АГ-600, ГМЗ, МГ, МПГ, ЕГ, ППГ, ВК-20, УТМ-8, ТГ-2, УПВ-1 та ін.

Графіт має гарні антифрикційні властивості, тому він застосовується у якості антифрикційних матеріалів, основною перевагою яких є здатність працювати без змазування в умовах високих або низьких температур, більших швидкостей, агресивних середовищ і т.п.

Графіт застосовують у високонагрівальних конструкціях літальних апаратів і їхніх двигунів, в енергетичних ядерних реакторах, для виготовлення електродів, що не плавляться, при зварюванні й плавленні металів і у вигляді вуглеграфітових волокнистих виробів.

4.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки вуглеграфітових матеріалів. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури

зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

4.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні питання

1. Основні властивості графіту.
2. Типи графітових матеріалів.
3. Сировина для одержання штучного графіту.
4. Піролітичний графіт. Джерела одержання й умови утворення.
5. Промислові марки графіту.
6. Области використання графіту.
7. Властивості вуглеграфітових матеріалів.
8. Скільки зв'язків утворює атом вуглецю у молекулі графіту?
9. Чим обумовлена анізотропія фізичних властивостей графіту в напрямках рівнобіжному і перпендикулярному злому?
10. У чому суть операції просочування?
11. Як поводить ся графіт за температури 3700 °C?
12. Яка тривалість повного циклу виготовлення графітізованих матеріалів?
13. Які існують стадії випалювання?
14. Що таке графітізація?
15. З якою метою до графіту додають спеціальні домішки?
16. На що впливає температура графітізації?
17. Що роблять для ущільнення графіту?
18. З якою метою отримують пористі заготовки?
19. За якої температури проводять графітізацію?
20. Що таке антрацид?

ФУЛЕРЕНИ І ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

Ціль роботи: дослідження структури та властивостей фулеренів.

5.1. Загальні теоретичні відомості

Раніше були відомі тільки дві кристалічні алотропні модифікації вуглецю: *графіт* і *алмаз*. *Фулерит* — це нова форма вуглецю, що представляє кристалічну структуру, складену з молекул C_{60} , тобто, з молекул *фулерену*.

Про тім що вуглець може перебувати в деякій третій алотропній модифікації, було виявлено в 1960 роках, коли стали досліджувати *карбін*. Структура карбіну приблизно являє собою впакування одномірних лінійних ланцюжків, але дотепер відсутня єдина крапка зору на цей рахунок. Була висловлена думка, що карбін є якимось полімером з атомів вуглецю, який не можна розглядати як кристалічну речовину.

Відкриття в 1985 р. молекулярної форми вуглецю — *фулеренів* дозволило розширити коло знову синтезованих матеріалів з надзвичайними фізико-хімічними властивостями. Уперше фулерени були виявлені при аналізі продуктів абляції (миттєвого випару) у результаті впливу імпульсів лазерного променя на графіт, коли промені направлялися на поверхню обертового графітового диска. Тривалість лазерного імпульсу не перевищувала 5 нс. При діаметрі плями 1 мкм енергії лазерного променя було досить, щоб вуглецева пара мала температуру 10^4 К. Для охолодження перегрітої вуглецевої плазми використовувався гелій, що подавався через сопло під більшим тиском синхронно з лазерними імпульсами, що сприяло формуванню кластерів. Розподіл кластерів по розмірах вивчалоя за допомогою часопротетного маспектросметра й лазерної спектроскопії. Було встановлено, що в продуктах конденсації формувалоя велика кількість малих кластерів — від C_2 до C_{25} з переважно непарним числом атомів вуглецю, а також кластери з парним числом атомів, у діапазоні приблизно від 38 до 100. Серед них були фулерени C_{60} і C_{70} . Виходили також і кластери із числом атомів від 150 до 400. Оскільки просторове розташування атомів у кластерах не було періодичним, структуру їх визначити було складно, тому що звичайні дифракційні методи аналізу не могли бути використані.

Термін фулерен застосовують до широкого класу сполук із мінімально можливою будовою у 60 атомів вуглецю, що поєднані ковалентним зв'язком у сферичну молекулу, де кожен атом вуглецю поєднаний із трьома іншими, утворюючи пентагони та шестигони на поверхнях. Найбільша молекула фулерену складається із 560 атомів вуглецю. Найбільш вивченою молекулою фулерену є молекула C_{60} бо вона є також і найбільш стійкою.

Класичним вважається фулерен, що складається з 60 атомів вуглецю. Він має сферичну будову, на поверхні якої шестичленні кільця зв'язані між собою п'ятичленними циклами.

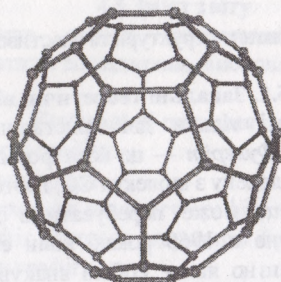


Рис. 5.1. Молекула C_{60}

Якийсь час фулерен був доступний лише в кількостях, достатніх для спектральних досліджень, але не хімічних. Одержати фулерен у помітних кількостях вдалося Д.Хаффману і В.Кретчмеру, що провели випарювання графіту за допомогою електричної дуги в атмосфері гелію. Сажа, що утворюється в цьому процесі, була проекстрогована бензолом. З розчину виділили сполуки, що мають суміш C_{60} і C_{70} . Друга сполука утворюється в кількостях, приблизно в шість разів менших, ніж перша, і тому основна маса досліджень проводиться з C_{60} . Описаний спосіб одержання фулерену з тими чи іншими технологічними варіаціями на сьогодні все ще єдиний. Вміст фулеренів у сажі, яка утворюється, досягає 44%. Існують схеми синтезу фулерену засобами органічної хімії, але вони поки що не реалізовані. У каталогах хімічних реактивів речовина C_{60} має назву бакмінстерфулерен, хіміки частіше називають його просто фулереном. Є й інша образна назва – футболом. Подібність з покриттям футбольного м'яча очевидна. Існує ще гібрид обох назв – бакібол. Відкриття фулерену буквально приголомшило хіміків. Здавалося, що про елементарний вуглець відомо практично усе. Від інших алотропних модифікацій вуглецю фулерен відрізняється насамперед тим, що це індивідуальні кінцеві молекули, що мають замкнуту форму. Фулерен на відміну від відомих раніше трьох форм вуглецю розчинний в органічних розчинниках (бензол, гексан, сірковуглець). З розчинів фулерен кристалізується у виді дрібних темно-коричневих кристалів. Для рентгеноструктурного аналізу вони не придатні, тому що через сферичну форму молекул їхня структура неупорядкована. Побачити молекулу фулерена «своїми очима» вдалося далеко не відразу, лише після того, як був отриманий продукт взаємодії фулерена з тетроксидом осмію OsO_4 у присутності третбутилпіридину, який добре кристалізується.

Чотиривалентність вуглецю у формулі фулерена повністю виконується. Правильніше зображувати фулерен у вигляді каркасу з простими короткими зв'язками, що чергуються, але частіше застосовують спрощене зображення, де

каркас складається з однарних рисок. Ще одна незвичайна структурна особливість фулерену полягає в тому, що його молекула має внутрішню порожнину, діаметр якої приблизно 0,5 нм. Зовнішній діаметр самої молекули 0,71 нм. Внутрішній діаметр, природно, менше зовнішнього, оскільки атоми вуглецю і їхні електронні оболонки теж мають певний розмір.

Фулерен – винятково стійка сполука. У кристалічному вигляді він не реагує з киснем повітря, стійкий до дії кислот і лугів, не плавиться до температури 360 °С. Хімічні властивості знаходяться в повній згоді зі згаданими вище структурними особливостями – фулерен не вступає в реакції, характерні для ароматичних сполук. Немоżliві реакції заміщення, тому що в атомів вуглецю немає ніяких бічних замісників. Достатня кількість ізольованих кратних зв'язків дозволяє вважати фулерен поліолефіновою системою. Для нього найбільш типовим є приєднання по кратному зв'язку.

Фулерен є яскраво вираженим акцептором електронів і при дії сильних відновників (лужні метали) може приймати до шести електронів, утворюючи аніон. Крім того, він легко приєднує нуклеофіли і вільні радикали. При відновленні лужними металами (наприклад, цезієм чи рубідієм) відбувається перенесення електрона від атома металу до фулерену. Сполуки, що утворюються, мають низькотемпературну надпровідність, критична температура появи надпровідності 33 К.

Для фулерена є ще одна можливість утворювати сполуки, використовуючи внутрішню порожнину вуглецевої кулі, діаметр якої достатній, щоб у ній міг розміститися атом металу чи невелика молекула. Таким чином, відкривається шлях до одержання хімічних сполук зовсім нового типу, де атом механічно утримується усередині замкнутого середовища.

Спосіб введення атома металу у внутрішню порожнину фулерену практично не відрізняється від способу одержання самого фулерену. Графіт перед випаровуванням просочують солями металів. У продуктах реакції виявлені сполуки складу $C_{60}La$, $C_{60}Y$, $C_{60}U$. Усередину заздалегідь сформованої порожнини крізь стінку удалося поки ввести лише атом гелію (завдяки його невеликим розмірам) шляхом бомбардування фулерена іонами гелію в газовій фазі.

Родинні сполуки й аналоги фулерена поки що нечисленні. Найвідоміший аналог – C_{70} – був отриманий практично одночасно з C_{60} . Одержання його в чистому вигляді пов'язане з великими труднощами, тому він вивчений менше. За формою він близький до еліпсоїда і через злегка витягнуту форму одержав назву «регбібол». Таким чином, продовжений стиль назв фулерена C_{60} (футболен, бакібол). Розміри осей еліпсоїда 0,788 і 0,682 нм. Нагадаємо, що у фулерена C_{60} усі вершини еквівалентні, а зв'язки між ними тільки двох типів (прості і подвійні). У регбіболі є вершини п'яти типів, наприклад вершини, де сходиться три шестикутні грані. Довжина зв'язку має вісім значень в інтервалі 0,138–0,146 нм. Таким чином, розставити однозначно в структурі подвійні і прості зв'язки неможливо. На подовжених кінцях яйцеподібної молекули знаходяться дві п'ятикутні грані. До них примикають найбільше

реакційноздатні зв'язки, за властивостями близькі до кратних. Особливу групу утворюють так звані фулеренові трубки – тубулени, які представляють собою порожні циліндричні утворення, зібрані із шестикутників і які мають, з правилом, на кінці сферичну кришку, що включає п'ятикутні грані.

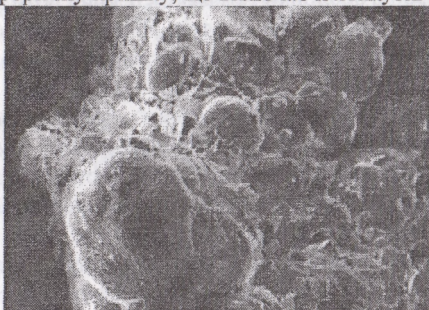


Рис. 5.2. Вихідні кристали та агрегати кристалів фулеренів $C_{60} + C_{70}$, РЕМ

За кімнатної температури фулерени C_{60} – C_{70} не реагують із наступним молекулами: оксид азоту, кисень, оксид сірки. Попри це було зафіксовано ряд нових хімічних реакцій із фулеренами.

Отримано і охарактеризовано найпростіший фулерен із одним воднем $C_{60}H_2$. Синтезовані галогенопохідні фулеренів. Прямим приспінанням фтор отримана серія $C_{60}F_x$ та $C_{70}F_y$, де x менше або дорівнює 48, а y менше або дорівнює 56. Проведене хлорування та бромовання фулеренів. Хлорування проводиться у нагрітих до 250°C трубках. Як правило, приєднується 24 атом хлору. За температури 400°C поліхлорфулерени дехлоруються у вихідний фулерен. Є кілька способів одержання фулеренів: спалювання вуглеводнів, резистивний або високочастотне нагрівання графіту в атмосфері інертних газів, випар графітових мікрочастинок у термічній плазмі при атмосферному тиску і ін. Отримані фулерени також безпосереднім випаром графіту сфальцьованим сонячним променем. Однак найчастіше для одержання фулеренів використовуються *дуговий електричний розряд* із графітовими електродами.

Труднощі в оптимізації процесів одержання фулеренів зв'язані тільки з рішенням завдання розуміння механізмів їхнього утворення. Найбільш трудомістким процесом є поділ фулеренів, які відрізняються друг від друга тільки кількістю атомів вуглецю в молекулі. Внаслідок схожості структур всіх властивостей фулеренів (у тому числі розчинність і адсорбуємість) дуже близькі.

Розчинність фулеренів у рідинах використовується для їхнього очищення й поділу. Можливість виділення фулеренів із сажі засновано на досить високій розчинності фулеренів у рідинах. Процес сепарації різних фулеренів (наприклад, C_{60} і C_{70}) заснований на різній розчинності фулеренів в одній і тій же рідині. Для «вимивання» молекул C_{60} і C_{70} з різних сорбентів використовуються різні розчинники. Фулерени практично нерозчинні в полярних розчинниках типу спиртів, в ацетоні й т.д. Молекули C_{60} слабкі

розчинні в пентані, гексані, декані. Досить незвичайна температурна залежність розчинності фулеренів у різних рідинах: гексані, толуолі й дисульфіді вуглецю. Відносний хід температурної залежності розчинності практично не залежить від типу розчинника, тоді як абсолютні її значення розрізняються в межах двох порядків величини. Максимальні значення розчинності спостерігаються при температурі 280 К. Подальше підвищення температури супроводжується значним її зниженням, вона зменшується майже на порядок при 400 °С (у класичних розчинах підвищення температури приводить до росту розчинності).

Незвичайну розчинність фулеренів пояснюють тим, що розчиняється не одиничний фулерен, а кластер, що складається з декількох молекул фулеренів. Модельні подання показали, що кластери утворюються в результаті фазового переходу при 250-260 К, коли примітивні кубічні решітки фулеріта, що існують в області температур 0-250 °С, переходить у більш щільно упаковану ПЦК. Незважаючи на те, що молекули C_{60} перебувають у розчині, вони на енергетичному рівні «почувають» настання перехідного періоду. Наявність області підвищеної розчинності фулеренів пояснюється утворенням кластерів з молекул C_{60} з різним числом молекул n : при $T = 190$ К $n = 3$, при 260 К $n = 11$. Подальше збільшення температури до 280 К не приводить до росту значення n .

Методом розсіювання світла в розчинах було показано, що кластери, що складаються з молекул C_{60} , ефективно утворюються в розчині фулеренів у бензолі. Оцінка розміру кластерів і маси показали, що кластери мають фрактальну структуру із фрактальною розмірністю 2,09, тому краплинна модель фулеренівих кластерів виявилася лише грубим наближенням до дійсності.

Нанотрубки вуглецю – трубочасті наноутворення вуглецю. Виявлені у 1991 р. Бувають одно- і багатошарові. Відповідно діаметр цих трубок знаходиться у межах 0,4 – 500 нм, а довжина від 1 мкм до декількох десятків мікрометрів (при синтезі довгих волокон – і до десятків см). Утворюються при розкладанні вуглецевмісних газів (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO, парів C_6H_6 і т.д.) на каталітично активних поверхнях металів (Fe, Co, Ni тощо) при температурах 300 – 1500 °С. Нанотрубки вуглецю можуть набувати найрізноманітніших форм – від прямолінійних до скручених волокон (у т.ч. спіралей). Головна особливість цих вуглецевих наноструктур (як і фулеренів) – їх каркасна форма. Виявлені природні форми нанотрубки вуглецю (напр., у шунгітах), а також можуть продукуватися штучно. При цьому встановлено, що природні нанотрубки утворюються при обробці вуглецевмісних біологічних тканин особливим грибом – карбоксиметилцелюлофагом, який виявлений, зокрема, в карстових печерах Нової Зеландії і в Карелії (родовище шунгіту).

5.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки фулеренів. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

5.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результат дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні питання

1. Що таке фулерен?
2. Яка молекула фулерену найбільш вивчена?
3. Яку будову має фулерен C_{60} ?
4. Як одержують фулерени?
5. Хімічні властивості фулеренів?
6. Характеристика фулерена C_{70} ?
7. Вуглецеві нанотрубки?
8. Будова вуглецевих нанотрубок?
9. Використання фулеренів ?
10. Область використання нанотрубок
11. Фізичні властивості фулеренів
12. Яку властивість фулеренів використовують для її очищення та поділу
13. Які труднощі виникають при оптимізації одержання фулеренів
14. Що таке карбін?
15. Схема утворення нанотрубок вуглецю?
16. Коли вперше було виявлено молекулу фуллерену

НОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІЇ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

Ціль роботи: дослідження фізико-хімічних властивостей нових синтетичних безвольфрамових інструментальних матеріалів, а також вивчення технології отримання цих матеріалів за допомогою силового СВС-компактування.

6.1. Загальна теоретичні відомості

Спосіб силового СВС-компактування становить великий інтерес для проблеми створення унікальних матеріалів, особливо безвольфрамових твердих сплавів з метастабільною структурою. Розроблено ряд нових составів у широкому діапазоні фізико-механічних властивостей. СВС-сплави мають високу чистоту по домішках, довершену монокристалічність зерен. Ці сплави одержали назву *СТІМ* — *синтетичні тверді інструментальні матеріали*, основу яких становлять карбіди, нітриди, борида, карбонітриди й інші з'єднання тугоплавких металів.

Перевагою зазначеного способу є простота проведення процесу. Принципові схеми проведення процесу СВС-пресування наведені на рис. 6.1.

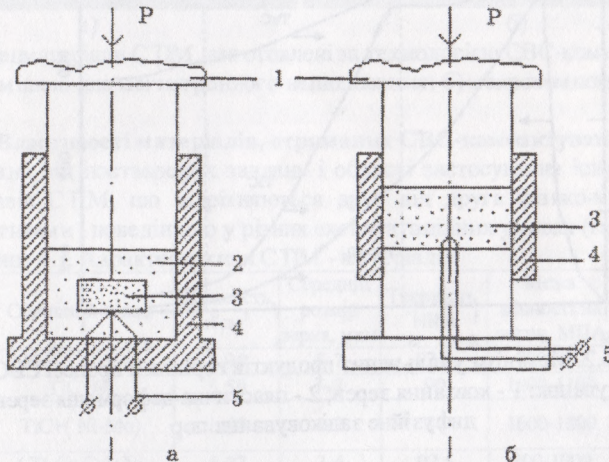


Рис. 6.1. Принципові схеми проведення процесу СВС-пресування:
а - для тонких заготовель і б - для великогабаритних заготовель.
1 - пуансон; 2 - теплоізолятор; 3 - шихта СВС; 4 - прес-форма; 5 - індукційний пристрій

Після додавання до продуктів горіння зовнішнього тиску пресування відбувається ущільнення (усадка). Механізм ущільнення продуктів синтезу принципово визначається составом кінцевих продуктів. Очевидно, що найбільше ущільнення відбувається у випадку пресування продуктів, що містять рідкий розплав одного з компонентів (зв'язування), як це видно з рис. 6.2. Наявність зв'язування значно прискорює ковзання карбідних зерен, а рідке зв'язування виконує роль змащення. Якщо продукт синтезу перебуває у твердому агрегатному стані (як у випадку $Ta+C \rightarrow TaC$), то ущільнення можливо тільки за рахунок ковзання карбідних зерен і дифузійного заліковування пор. Нарешті, при компактуванні продуктів взаємодії титана й вуглецю ($Ti+C \rightarrow TiC$) ущільнення здійснюється в кілька стадій: 1 - ковзання зерен; 2 - пластична деформація зерен; 3 - дифузійне заліковування пор.

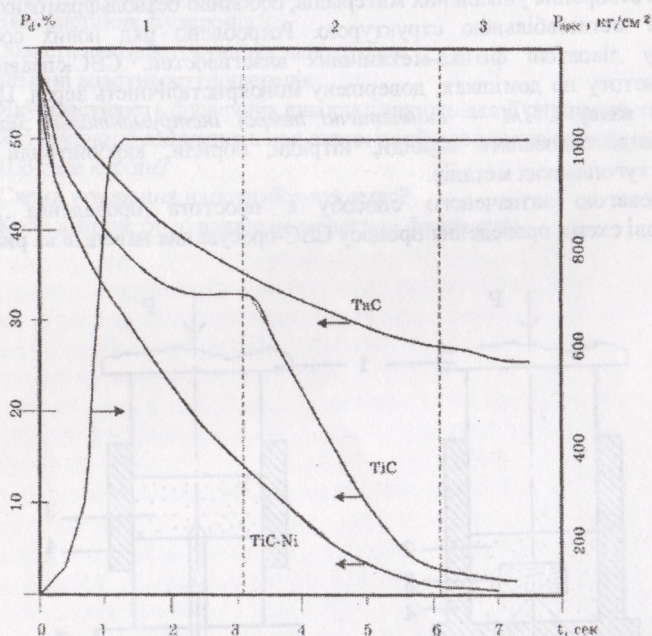


Рис. 6.2. Механізм ущільнення продуктів горіння в процесі СВС-компактування: 1 - ковзання зерен; 2 - пластична деформація зерен; 3 - дифузійне заліковування пор

Технологія СВС-пресування використовується для одержання твёрдосплавних виробів - валків, філ'єр, пресоснащення, ріжучих пластин, мішеней для магнетронного та катодного розпилення, електродів для електроіскрового легування, макрокомполітичних матеріалів (рис 6.3., рис. 6.4). Для інтенсифікації процесів СВС-компактування використовують

ультразвукове поле. Ультразвук інтенсифікує всі три стадії компактування: прискорює ковзання зерен; знижує границю текучості матеріалу; прискорює масоперенос у результаті підвищення концентрації об'ємних вакансій кристалічних ґрат і лінійних дефектів - дислокацій.



Рис. 6.3. Деякі інструменти, виготовлені з матеріалів СТИМ: а) різці й пластини, що не переточуються; б) прес матриці.

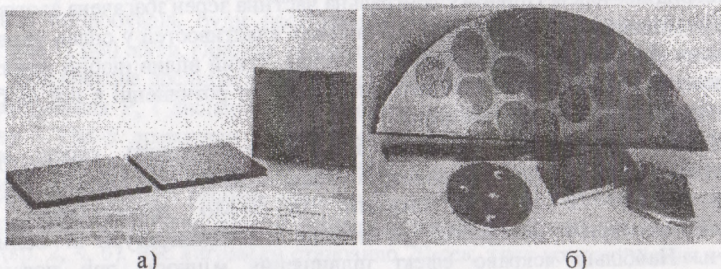


Рис 6.4. Спецматеріали СТИМ, виготовлені за технологією СВС-компактування: а) мішені для магнетронного напилювання; б) макроком позит.

6.2 Властивості матеріалів, отриманих СВС-компактуванням

Залежно від поставлених завдань і області застосування існують кілька марок сплавів СТИМ, що відрізняються друг від друга фізико-механічними характеристиками і поведінкою у різних експлуатаційних умовах (таблиця 6.1).

Таблиця 6.1. Характеристики СТИМ - матеріалів

Марка сплаву	Основний склад	Щільність, г/см ³	Середній розмір зерна, мкм	Твердість, HRA	Межа міцності на вигин, МПА	Області застосування
СТІМ-1Б/3	(TiC-TiB ₂)+Cu	4,94	5-7	93,5	700-800	Ріжучі пластини
СТІМ-2	TiC+Ni	5,50	5-7	90	1000-1100	Броніпластини
СТІМ-2А	TiC+(Ni-Mo)	6,40	1-2	87	1600-1800	Штамповий інструмент
СТІМ-3Б	(Ti-Cr ₃ C ₂)+Ni	5,37	3-4	92,5	800-1000	Ріжучі пластини
СТІМ-3У	(TiC-Cr ₃ C ₂)+сталь	5,40	2-4	92,5	700-800	Окалиностійкі вироби
СТІМ-4	TiB+Ti	4,20	1-2	86	1200	Вироби, стійкі до теплового удару
СТІМ-5	(TiC-TiN)+(Ni-Mo)	5,80	1-2	91,5	1200-1400	Ріжучі пластини

Розглянемо структуру і властивості нового дисперснотвердіючого сплаву СТМ-5 на основі карбідів титана і молібдену, отриманого методом СВС.

Істотним недоліком твердих сплавів системи TiC-TiN-Ni-Mo-..., виготовлених за традиційною технологією пресування-спікання, є складність одержання заданого змісту азоту у зв'язку з інтенсивним деазотуванням поверхневих шарів карбонітридних зерен при спіканні, що приводить згодом до втрати стабільності роботи різця. Одержання сплаву СТМ-5 методом СВС дає можливість створення необхідного градієнта концентрації азоту й молібдену в зерні зносостійкої складової.

Введення у вихідну екзотермічну суміш високодисперсного порошку нітриду титана (розмір часток менш 1 мкм) у кількості 4 вагових відсотків дозволяє істотно модифікувати структуру продуктів синтезу, оскільки зародження і ріст карбідної фази з розплаву здійснюється на частках нітриду титана. Гетерогенне зародкоутворення приводить до формування сферичних карбонітридних зерен. Причому центральна частина зерен збагачена азотом.

Для підвищення стабільності міцністних властивостей у сплав вводять у невеликих кількостях ніобій або карбід ніобію. Такий вплив ніобію пов'язан зі збільшенням пластичності карбідної складової при розчиненні в ній ніобію, а також зі зміцненням сполучної фази.

Додаткове легування хромом і кобальтом ставить своєю метою підвищення зносостійкості при різанні зі швидкостями аж до 500 м/хв. Додаток нітриду титана в сплави системи TiC-Ni-Mo перешкоджає їхній високотемпературній деформації незалежно від температури й величини напруги. Найбільш яскраво ефект підвищення міцності при повзучості проявляється при температурах близько 1000 °С. Для зміцнення зв'язування й підвищення жароміцності сплав на основі карбіду титана легують алюмінієм.

Через те, що в процесі СВС-компактування реалізується нерівноважний стан, який може релаксувати у процесі роботи виробів, то важливим завданням було вивчення процесів, що протікають у сплаві при додатковій термічній обробці, а також виявлення структурних факторів, що визначають підвищені експлуатаційні властивості твердого сплаву СТМ-5.

При синтезі сплаву СТМ-5 використовують звичайно порошки наступних марок: розсіяні порошки титана марки ПТОМ, ПТК; хром ПХ-1М; молібден ПМ-1 дисперсністю менш 40 мкм (середній розмір часток 15 мкм); нікель ПНЕ-1 із середнім розміром часток 50 мкм; кобальт електролітичний (менш 50 мкм); нітрид алюмінію марки СВС дисперсністю менш 40 мкм; нітрид титана, розмелений до фракції менш 1 мкм; карбід ніобію марки СВС, розмелений до фракції менш 20 мкм; сажа марки П804Т. Екзотермічну суміш зазначених порошків, що містить 57 мас. % (Ti+C) стехіометричного складу й 4 мас. % нітриду титана, готують у кульовому млині при співвідношенні мас шихти й куль 1:3, протягом 25-30 год. Із приготовлених шихтових сумішей пресують брикети вагою 200 г, квадратного перетину 70x70 мм, з відносною щільністю 60%. Синтез здійснюють у спеціальних реакційних пресформах за

технологічною схемою СВС-компактування, при варіюванні часів затримки, часу витримки, тиску компактування.

Після одержання зразків методом СВС проводять додаткову термічну обробку у вакуумі при температурах 700, 900 і 1100 °С у протязі 4 годин і наступним охолодженням у воді або на повітрі.

Як критерій ріжучих властивостей була обрана критична швидкість різання, обумовлена при торцевому гостринні циліндричної заготівлі зі сталі 45 з пазом шириною 8 мм і русі різального інструменту від центра до периферії. Критична швидкість різання визначалася з наступного співвідношення $V_{кр} = \pi d_{кр} \cdot n$, де n — число обертів ($хв^{-1}$), $d_{кр}$ — критичний діаметр, що відповідає критичному зношуванню ріжучої крайки. У свою чергу критичним уважалося зношування, при якому відхилення від нульового рівня, обумовленого за допомогою мікрометра при русі його уздовж поверхні оброблюваної заготівлі, досягало величини 0,05 мм. За результатами 5-7 випробувань визначалася середня критична швидкість ($V_{кр}$) різання, характерна для певної серії зразків. Режими випробувань були наступними: швидкість обертання оброблюваної заготівлі - 1 000 об/хв, глибина різання - 1 мм, подача - 0,065 мм/об.

Комплексне дослідження впливу часу затримки t_z , часу витримки t , тиску компактування P_k і дисперсності порошку титана на структуру й властивості сплаву СТИМ-5 дозволило встановити наступні закономірності. На рис. 6.5 представлені залежності швидкості звуку $C_{зв}$ (кр. 1, 2), щільності (кр. 3, 4) і критичної швидкості різання ($V_{кр}$, кр. 5, 6) від часу затримки при синтезі з використанням порошку титана дисперсністю менш 50 мкм (кр. 1, 3, 5) і 90-160 мкм (кр. 2, 4, 6). Час витримки становило 20 сек, тиск компактування — 1 160 $кГс/см^2$. З рисунка видно, що в досліджуваному діапазоні з ростом часу затримки для двох серій зразків відбувається зменшення щільності, а, відповідно, швидкості звуку і критичної швидкості різання. Це, імовірно, пов'язане з погіршенням пластичних властивостей матеріалу в результаті охолодження продуктів синтезу.

Також необхідно відзначити, що сплав, отриманий із грубозернистого порошку титана, має меншу щільність і швидкість звуку в порівнянні зі сплавом, вихідним компонентом якого був ПТОМ. Останній має більше високі ріжучі властивості при однаковій щільності. У результаті структурних досліджень також встановлено, що середній розмір карбідних і карбонітридних зерен у досліджуваному діапазоні значень t_z слабо залежить від параметрів синтезу й дорівнює 2,8 мкм для зразків, отриманих з титана 90-160 мкм і 2,1 мкм — з титана менш 50 мкм. Відзначимо, що структура сплаву, синтезованого з порошку ПТК, є більше однорідною по розмірі структурних складових, чим сплав, отриманого з використанням титана марки ПТОМ. В останньому випадку значне число нітридних часток утворює конгломерати, у зв'язку із чим у структурі найчастіше зустрічаються карбідні зерна без нітридних включень. Навпроти, продукти синтезу, отримані із шихти з порошком ПТК, в основному представлені відносно дрібними карбонітридними зернами з бікільцевою структурою.

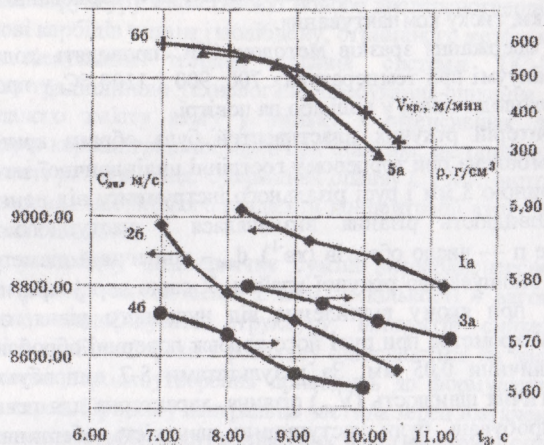


Рис. 6.5. Залежності швидкості звуку $C_{зв}$ (кр. 1, 2), щільності (кр. 3, 4) і критичної швидкості різання ($V_{кр}$, кр. 5, 6) від часу затримки при синтезі з використанням порошку титана дисперсністю менш 50 мкм (кр. 1, 3, 5) і 90-160 мкм (кр. 2, 4, 6)

Відповідно до викладеного можна припустити, що ймовірною причиною більше високих ріжучих властивостей зразків першої серії є однорідна структура й відсутність об'ємних скупчень (колоній) "чисто" карбідних зерен.

У процесі старіння відбувається вирівнювання градієнта концентрації по різних фазових складових, що приведе до зміни структури й об'ємного співвідношення фаз. При цьому найбільш істотну роль у досліджуваному сплаві грає дифузія Мо, Ті і С. Так, зростання параметра решітки γ' -фази зв'язується з дифузією Мо, що збільшує об'ємну частку γ' -фази та при наявності Ті підвищує параметр її решітки.

Внаслідок концентраційного розшарування пересичених твердих розчинів старіння приводить до утворення великої кількості карбідних часток на основі молібдену, які виділяються усередині зерен ТіС. Інтенсивний відхід Ті і С зі зв'язування при 1100 °С приводить до зрошування карбонітридних зерен.

Таким чином, матеріал СТМ-5 являє собою сплав дисперсійно-твердіючого типу з одночасним зміцненням дисперсними частками як матриці, так і зерен твердої фази. Матриця сплаву зміцнюється за рахунок виділення часток інтерметалідної фази типу Mo_3Al , а тугоплавка фаза — за рахунок часток карбіду молібдену MoC . Найбільш сприятлива структура утвориться після старіння при 900 °С. При цьому експлуатаційні властивості сплаву помітно поліпшуються.

Метод СВС-компактування дозволяє одержувати градієнтні матеріали зі змінними за обсягом складом і властивостями, наприклад, із твердою і

зносостійкою передньою поверхнею й в'язкою міцною серцевиною. Градієнтні матеріали відрізняються від шаруватих матеріалів відсутністю різкої границі переходу між областями з різними властивостями. У градієнтних сплавах зміст сполучного, розмір зерна, хімічний склад зерна й зв'язування змінюються монотонно. Градієнтні сплави одержали назву СІГМА. Властивості деяких сплавів СІГМА наведені на рис. 6.6.

Робота руйнування градієнтного сплаву в 20 разів більше, ніж робота для відповідного однорідного сплаву. Значно підвищується ударна в'язкість, досягаючи $1,3 \text{ кг}\cdot\text{м}/\text{см}^2$. У таблиці 6.2 наведені значення ударної в'язкості сплавів, отриманих СВС-компактуванням, у порівнянні з традиційними вольфрамистими сплавами.

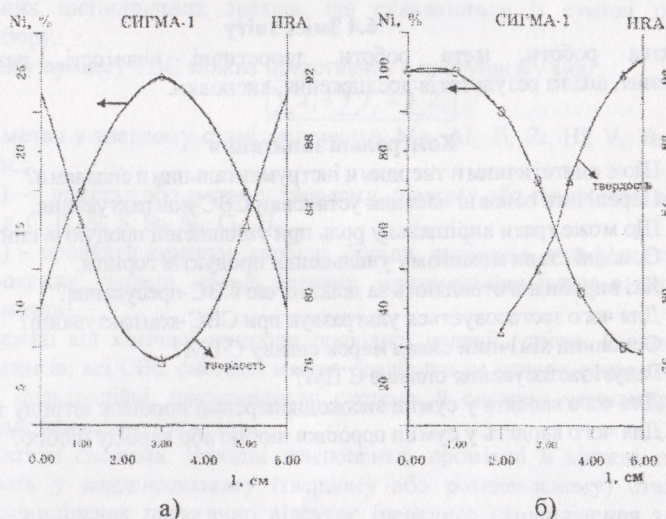


Рис. 6.6. Характерні властивості деяких градієнтних матеріалів системи TiC-N із симетричними (а) і несиметричними (б) профілями концентрації нікелю

Таблиця 6.2. Деякі властивості матеріалів і твердих вольфрамистих сплавів

Марка сплаву	Ударна в'язкість $\text{кг}\cdot\text{м}/\text{див}^3$	Твердість, HRA
СІГМА-2	1,3	90,0
ВК 20	0,48	84,0
ВК 8	0,35	87,5
Т15К6	0,08	90,0
Т30К4	0,07	92,0
СТІМ-2	0,15	90,0
СТІМ-2А	0,12	87,0

Технологія СВС-компактування дозволяє одержувати також інварні високотемпературні композиції, жаростійкі інтерметалідні матеріали на основі NiAl , TiAl , резистивні мішені для магнетронного напылювання, алмазомістні вироби для бурової техніки й ін.

6.3 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки матеріалів після СВС-компактування. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

6.4 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні запитання

1. Що є синтетичними твердими інструментальними сплавами?
2. Перелічить основні частини установки СВС-компактування.
3. Що може грати вирішальну роль при ущільненні продуктів синтезу?
4. Основні етапи механізму ущільнення продуктів горіння.
5. Які вироби виготовляють за допомогою СВС-пресування?
6. Для чого застосовується ультразвук при СВС-компактуванні?
7. Основний хімічний склад марок сплаву СТМ?
8. Галузі застосування сплавів СТМ?
9. Для чого вводять у суміш високодисперсний порошок нітриду титана?
10. Для чого вводять у суміш порошки ніобію або карбіду ніобію?

НОВІ ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ В МЕТАЛУРГІИ СВС

Ціль роботи: Ознайомитись з сутністю саморозповсюджувального високотемпературного синтезу на прикладі отримання порошкових виробів методом СВС-компактування.

7.1 Загальні теоретичні відомості

СВС - це різновид горіння. Явище СВС було вперше виявлене в 1967р. О.Г. Мержановим, І.П. Боровинською і В.М. Шкіро при вивченні горіння спресованих циліндричних зразків, що складаються із суміші порошків титана й бору.

Схему процесу СВС можна представити в наступному виді:

$$\sum X_i + \sum Y_j = \sum Z_k$$

де $X(i)$ - метал у твердому стані, наприклад, Mg, Al, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Cr, Mo, Ni і ін.;

$Y(j)$ — неметал або метал у твердому, рідкому або газоподібному стані, наприклад, C, B, Si, S, Se, N₂, O₂, H₂;

$Z(k)$ - продукти синтезу: карбіди, боріди, силіциди, сульфіді, селеніді, нітриди, оксиди, гідриди, тверді розчини, інтерметаліди [якщо в якості $Y(j)$ виступає метал].

Залежно від хімічної природи провідної реакції горіння й агрегатного стану реагентів, всі СВС системи можна розділити на чотири основних класи: безгазові, фільтраційні, газовиділяючі системи й системи металотермічного типу (з відновлюваною стадією).

Безгазові системи. Вихідні компоненти, проміжні й кінцеві продукти перебувають у конденсованому (твердому або розплавленому) стані. При цьому газовиділення практично відсутнє (невелике газовиділення звичайно пов'язане із самоочищенням від домішок).

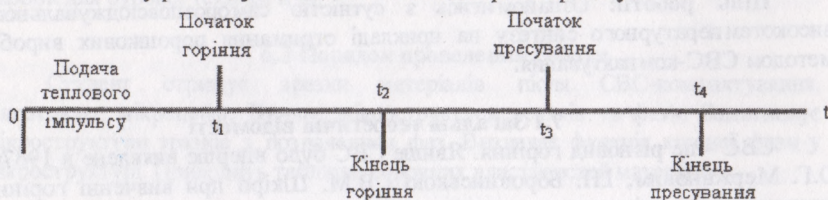
Фільтраційні системи. Фільтраційні синтези проводять у гібридних системах метал-газ. Їхня головна особливість - сильна залежність состава продуктів і параметрів горіння від тиску й состава газового середовища, від діаметра брикету і його проникності.

Газовиділяючі системи. До цього класу ставляться системи з легколетучими компонентами - сіркою, фосфором, селеном, телуrom, а також зі зрідженими газами (рідким азотом). Основні труднощі в проведенні таких синтезів пов'язана із втратами реагенту в навколишнє середовище.

Системи з відновлюваною стадією. Горіння в таких системах має дві принципово різні хімічні стадії - відновлення елементів з оксидів, взаємодія елементів між собою й з добавками. Розрізняють магніотермічні й алюмотермічні СВС-процеси.

Для одержання безпористих виробів був розроблений комплекс прийомів, у яких розігрівий хвилюю горіння СВС-продукт піддається ущільненню шляхом обробки тиском.

В основу розгляду покладена часова діаграма процесу:



Умова однорідності заготовлі:

$$t_1 \ll t_2$$

$$t_1 - t_2 \ll t_p$$

t_p - час теплової релаксації зразка.

Умови одержання матеріалів і виробів з найменшою пористістю при збереженні форми й розмірів:

$$t_d = t_3 - t_2 = (t_{opt})_1 - \text{час затримки пресування};$$

$$t_p = t_4 - t_3 = (t_{opt})_2 - \text{час витримки під тиском};$$

$$P = P_{opt}$$

"opt" - оптимальне значення.

Кількісні співвідношення характерних часів СВС-компактування наведені в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1. Характеристики технології СВС-компактування

Параметр	Діапазон часів, сек
Час ініціювання (t_1)	0, 3-0,7
Час горіння ($t_2 - t_1$)	0, 5-15,0
Час затримки пресування ($t_3 - t_2$)	1-10
Час пресування й витримки під тиском ($t_4 - t_3$)	30-80
Час розвантаження пресформ	3-120
Загальний час процесу	35-225

Найбільш важливою характеристикою процесу для досягнення мінімальної пористості є час затримки (t_d). Залежність залишкової пористості від t_d носить явно екстремальний характер. Має місце крива з мінімумом при деякому оптимальному значенні $(t_{opt})_1$. Ріст пористості при $t_d(t_{opt})_1$ пов'язаний із втратою пластичності продукту при переході його в пружний стан.

Пошук оптимальних значень параметрів - часу затримки часу витримки й тиску - являє собою конкретне завдання експериментальних досліджень. Кожний із цих параметрів впливає на структуру й властивості компактного СВС-матеріалу. Найбільш сильний вплив на твердість, міцність сплавів робить час затримки.

В таблиці 7.2 приведені результати розрахунку T_{ad} деяких боридів. Як бачимо, деякі температури горіння досить високі і лежать в інтервалі 1400-3500 К. Найбільш високі T_{ad} для реакцій утворення бориду металів IV групи періодичної системи при переході до металів V і VI груп вони зменшуються. Тепловиділення (питоме) відповідних реакцій також падає в цьому ряді.

Таблиця 7.2 – Адіабатичні температури СВС деякого бориду

Реакція горіння	T_{ad} , К
$Ti + B = TiB$	3350
$Ti + 2B = TiB_2$	3190
$Zr + 2B = ZrB_2$	3310
$Hf + 2B = HfB_2$	3520
$Nb + 2B = NbB_2$	2400
$Ta + 2B = TaB_2$	2700
$Mo + B = MoB$	1800

Розрахункові температури горіння сумішей металів з вуглецем приведені в таблиці 7.3. Найбільші температури горіння, як і у разі бориду, відповідають реакціям з участю металів IV групи, при переході до карбідів металів VI групи T_{ad} знижується. Для деяких карбідів (B_4C , SiC , WC) адіабатична температура настільки мала, що викликає сумніви можливість горіння відповідних сумішей. Для отримання цих карбідів методом СВС необхідно або заздалегідь підігрівати реакційну суміш або змінити схему реакції.

Таблиця 7.3 – Адіабатичні температури СВС деяких карбідів

Реакція горіння	T_{ad} , К
$Ti + C = TiC$	3210
$Zr + C = ZrC$	3400
$Hf + C = HfC$	3900
$Nb + C = NbC$	2800
$2Ta + C = Ta_2C$	2600
$Ta + C = TaC$	2700
$Si + C = SiC$	1800
$4B + C = B_4C$	1000

Цікаві результати розрахунків адіабатичних температур реакцій утворення нітридів (таблиця 7.4). Дуже високі температури пояснюються не тільки великою теплою утворення нітридів, але також тією що при розрахунку не враховувалася дисоціація продуктів. Ступінь дисоціації і, отже, температура горіння повинні залежати від тиску азоту P_{N_2} . Результати, отримані без урахування дисоціації, відносяться до граничного випадку $P_{N_2} \rightarrow \infty$. Експериментальні данні температури горіння в системах фільтрації значно нижче за адіабатичні. Наприклад, температура горіння кремнію в азоті при середньому тиску азоту складає 2200-2400 К і обмежується дисоціацією Si_3N_4 .

Таблиця 7.4 – Адіабатичні температури СВС деяких нітридів (без урахування дисоціації)

Реакція горіння	T_{ad} , К
$Ti + 0,5N_2 = TiN$	4900
$Nb + 0,5N_2 = NbN$	3500
$Ta + 0,5N_2 = TaN$	3360
$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$	4300
$B + 0,5N_2 = BN$	3700

Для деяких інших систем розрахункові температури горіння приведені в таблицях 7.4, 7.5. Порівняння температури горіння реакцій утворення різних класів з'єднань показує, що найбільші T_{ad} спостерігаються при утворенні нітридів, якнайменші - силіцидів. Карбіди і борид займають проміжне положення. В тих випадках, коли тепловиділення при синтезі з елементів недостатнє для розповсюдження хвилі горіння можливий синтез з відновною стадією - з оксидів або інших з'єднань. Деякі приклади приведені на наступному слайді. В деяких випадках використовують додатковий метал-відновник - тобто процес СВС включає металеву стадію.

Таблиця 7.5 - Адіабатичні температури СВС деяких силіцидів

Реакція горіння	T_{ad} , К
$5Ti + 3Si = Ti_5Si_3$	2500
$Ti + Si = TiSi$	2000
$5Zr + 3Si = Zr_5Si_3$	2800
$Ta + 2Si = TaSi_2$	1800
$Mo + 2Si = MoSi_2$	1900

Таблиця 7.6 - Адіабатичні температури горіння деяких СВС-систем з використанням з'єднань як початкових реагентів

Реакція горіння	T_{ad} , К
$3TiO_2 + 10B = 3TiB_2 + 2B_2O_3$	1400
$6WO_2 + 11B = 3W_2B + 4B_2O_3$	2400
$WO_3 + 3B = WB + B_2O_3$	2900
$La_2O_3 + 14B = 2LaB_6 + B_2O_3$	1300
$2Ti + C_2H_2 = 2TiC + H_2$	3260
$2Ta + C_2H_2 = 2TaC + H_2$	3390

7.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки матеріалів СВС-продуктів. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктуру матеріалу та фази. Замальовує мікроструктуру зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

7.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні запитання

1. Етапи часової діаграми процесу СВС-компактування?
2. Наведіть часові діапазони основних етапів СВС-компактування.
3. Яка характеристика є важливою для досягнення малої пористості?
4. У чому полягає інтерес СВС-компактування?

Табл. 1.1. Температурний режим процесу СВС-компактування

Час, год	Температура, °C	Температура, °C	Температура, °C	Температура, °C
1	20	20	20	20
2	20	20	20	20
3	20	20	20	20
4	20	20	20	20
5	20	20	20	20

Лабораторна робота № 8

ОТРИМАННЯ НОВИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

Ціль роботи: Ознайомитись з сутністю саморозповсюджувального високотемпературного синтезу на прикладі поверхневого зміцнення вуглецевих сталей. Методом металографічного аналізу вивчити фазовий склад і структуру зразків вуглецевих сталей. За допомогою мікротвердоміру визначити розподіл твердості захисного кулі за його товщиною.

8.1 Загальні теоретичні відомості

Одержання цинкових покриттів в умовах СВС ставиться до паро-фазного насичення, здійснюваному контактним способом. Структура покриттів найбільшою мірою залежить від температури дифузійного насичення. На поверхні виробів утвориться покриття, що складається не з металевого цинку, а з залізацинкового сплаву, що представляє ряд інтерметалічних з'єднань заліза із цинком і тверді розчини цинку в залозі й заліза в цинку.

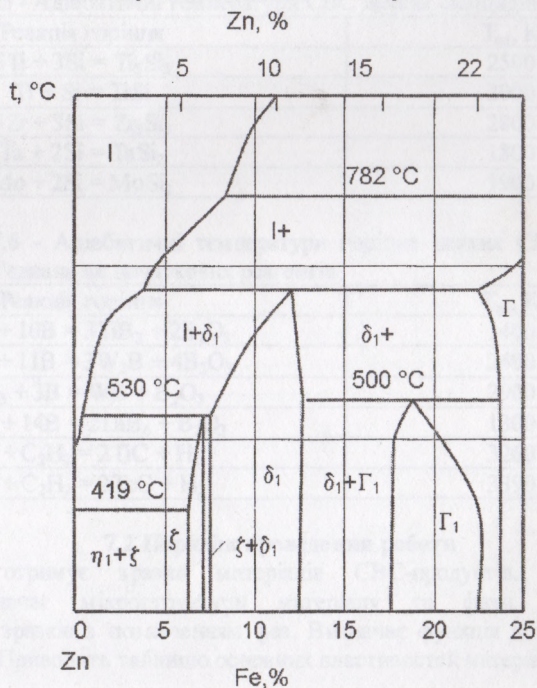


Рис 8.1. Діаграма стану залізо-цинк

Залежно від максимальної температури і температури до якої прогрівается деталь після "стадії прогріву в покритті утворюються шари, що відповідають однофазним областям діаграма стану "залізо-цинк" (рис. 8.1) з переважним розвитком тої або іншої фази.

Покриття одержують у СВС-сумішах, що складаються з пус'єри (відходи при виробництві цинку). Вони складаються з металевого цинку (до 50% Zn), окису цинку (40-50%) і невеликої кількості (до 0,5%) інших металів (кадмію, свинцю, заліза, міді), хромистої складової й газотранспортного агента - хлористого амонію.

З збільшенням кількості цинкової складової температура початку самозапалювання падає, а максимальна температура росте більш інтенсивно. Закономірно, що зі зменшенням кількості активної складової, тобто зі збільшенням розведення суміші інертним окисом алюмінію, температура початку самозапалювання росте, а максимальна температура падає, аж до повного виродження теплового вибуху.

Застосування порошкових середовищ утримуючих понад 20% Zn не дозволяє одержувати якісні шари, внаслідок оплавлення суміші й утворення на поверхні виробів наростів цинку.

Цинкування здійснюють у діапазоні температур 550-750 °С із термічною витримкою 20-60 хвилин.

Для цинкування застосовують оптимальні суміші, состав яких наведений у табл.8.1

Табл.8.1 Оптимальні состави суміші для цинкування в режимі теплового самозапалювання.

№ состава	Состав компонентів, % мас.				Температура процесу, °С
	ХС	ЦС	Al ₂ O ₃	NH ₄ Cl	
1	20	5	72	3	750
2	20	7	70	3	700
3	20	10	67	3	600
4	17	10	70	3	550
5	15	15	67	3	500

Мікроструктура цинкового покриття в сталей, оцинкованих при однакових режимах, аналогічні. Зі збільшенням змісту вуглецю в подложці товщина дифузійного шару падає. Як видно з рис 8.2 зі збільшенням температури процесу при малих витримках, не більше 20 хв., шар Г - фази не має яскраво виражених границь і не так різко відділений від δ₁- фази.

Цинкування у СВС - сумішах являє собою комбінацію газофазного й рідинного способів. Внесок останнього зростає при збільшенні масового вмісту цинку в суміші. Як відомо структура цинкового покриття, отриманого рідкофазним способом, складається з п'яти зон. У поверхневій зоні основного металу утвориться Г- фаза (твердий розчин цинку в α - Fe). Розчинність цинку в α - фазі при 250 °С становить 4,5 %. Зона, що складається з α - фази, є

перехідною від основного металу до шару покриття. При травленні 3%-ним спиртовим розчином HNO_3 вона виявляється у вигляді світлої однорідної зони з мікротвердістю 1500 МПа.

Безпосередньо на поверхні стали перебуває Γ_1 - фаза у вигляді дуже вузької (товщиною 1-3 мкм) темної смуги. Вона містить від 28 до 21% по масі заліза і є постачальником заліза для процесу дифузії. Фаза Γ має оцк-решітку. Γ -фаза - це інтерметалід, стехіометричний склад якого відповідає з'єднанню $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ або $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ із щільністю $\rho=7,36 \text{ г/см}^3$ і мікротвердістю 5047-5390 МПа.

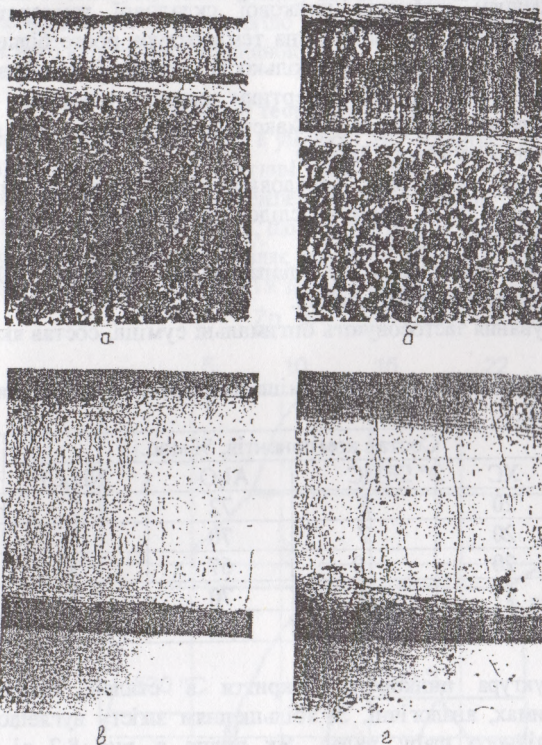


Рис. 8.2. Мікроструктури цинкових покриттів

а) $t_z = 600^\circ\text{C}$, $\tau_z = 60 \text{ хв.}$; б) $t_z = 600^\circ\text{C}$, $\tau_z = 90 \text{ хв.}$; в) $t_z = 700^\circ\text{C}$, 10% Zn;

г) $t_z = 700^\circ\text{C}$, - 15 % Zn, $\tau_z = 60 \text{ хв}$ (x500)

а, б - сталь 45, в, г - технічне залізо

Після зони Γ -фази в цинковому покритті треба шар фази δ_1 з вмістом заліза від 1,5 до 7% (по масі). При травленні виявляється дві зони фази δ_1 : примикаюча до Γ -фази й компактна зона δ_{1k} без виявленої структури, і зона, що

складається із кристалів з явно вираженою стовпчастою (волокнистою) структурою - так звана зона палісадів (δ_{1p}). Фаза δ_1 має гексагональну решітку. Уважають, що стехіометричний склад δ_1 -фази відповідає формулі FeZn_7 (10,87% Fe по масі) або FeZn_{10} (7,86% Fe по масі), щільність $\rho_{\delta_1} = 7,24 - 7,25 \text{ г/см}^3$, мікротвердість 4449-4615 МПа. Мікротвердість δ_{1k} становить 2874-3218 МПа, $\delta_{1p} - 2521-3002 \text{ МПа}$,

Наступна за δ_1 -фазою ζ - фаза звичайно має яскраво виражену стовпчасту структуру. Стехіометричний склад відповідає FeZn_{13} . Фаза ζ , кристалізуючись, має моноклінні решітки. Вміст у ній заліза становить 6-6,2% по масі, щільність $\rho = 7,18 \text{ г/см}^3$, мікротвердість 2649 МПа. Незважаючи на порівняно низьку твердість ζ -фаза дуже тендітна, що, очевидно пояснюється її будовою. Іноді ця фаза буває дуже дисперсною, її кристали приймають форму розбіжних гілок і впроваджуються у вищележачі шари η -фази. Верхній шар - твердий розчин заліза в цинку. Максимальна розчинність заліза в цинку становить 0,008% по масі, але з підвищенням температури до 400 °С вона зростає до 0,028% η -фаза досить пластична, її мікротвердість 363 МПа.

По суті верхній шар покриття складається із шару цинку, що утвориться при добуванні цинкуемого виробу з розплаву.

В основному його склад відповідає складу розплаву цинку, однак іноді у верхньому шарі може бути виявлений підвищений зміст заліза, наприклад, коли в η -фазу впроваджуються ζ -кристали. У цьому випадку пластичність шаруючої η -фази, та й усього покриття в цілому знижується.

Проведення СВС - процесу при високих температурах приводить до того, що багато фаз, наведені вище, у шарі відсутні. Вибір оптимальної кількості цинку в суміші сприяє працездатності шару. Так при збільшенні температури процесу, що проводиться при вмісті цинку понад оптимального, шар стає тендітним і на мікроструктурі чітко видні тріщини (рис. 8.2 з).

Формування захисного покриття починається з утворення Γ -фази. Для виникнення Γ -фази потрібно деякий певний проміжок часу; який з підвищенням температури зменшується. Ріст цієї фази в часі на початку йде з малою швидкістю, а потім різко збільшується. Тому що безпосередній контакт заліза з рідким цинком припиняється, воно розчиняється тільки шляхом дифузії через Γ і δ_1 -фази.

Проведений рентгеноструктурний аналіз показав, що покриття складається з Γ -фази й δ_1 -фази. Фаза ζ не виявлена, що погодиться з діаграмою стану (рис. 8.1), з якої видно, що межа її стійкості 530°С.

При проведенні процесу понад 750-780°С покриття складається з Γ -фази ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$), що зі збільшенням часу витримки зростає (рис.8.3 а,б), за якої розташовується шар витягнутих ниткоподібних кристалів FeZn_7 (δ_1 - фаза), що переходять в евтектичну суміш (FeZn_7+Zn) і окремих кристалів FeZn_7 , розподілених по всій масі евтектики (рис. 8.3, в). Зі збільшенням часу витримки компактність і товщина δ_1 -фази зменшується.

Мікротвердість δ_1 -фази становила 4500-4900 МПа. Мікротвердість кристалів, що перебувають безпосередньо над шаром δ_1 -фази й відділених від її границею, 3500-3700 МПа. В окремих кристалів мікротвердість доходила до 4200-5700 МПа, а в кристалів розташованих на більшому віддаленні від δ_1 -фази і як би плаваючих в евтектичній суміші вона становила 4100-4300 МПа.

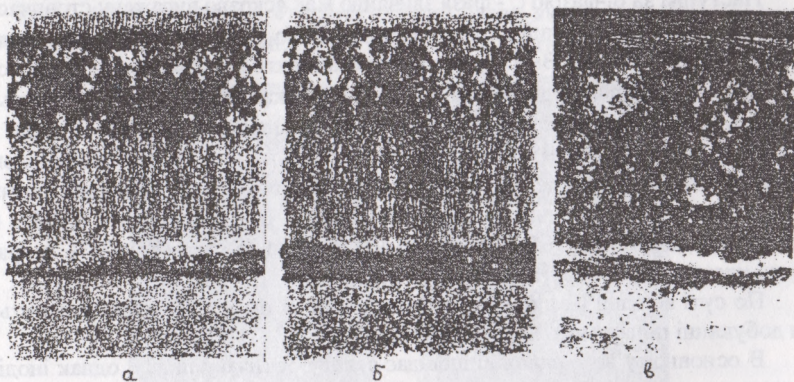


Рис. 8.3. Мікроструктури цинкових покриттів, $\times 200$

Умови одержання: а) $t_z = 750^\circ\text{C}$, $\tau_z = 20$ хв.,

б) $t_z = 750^\circ\text{C}$, $\tau_z = 30$ хв., в) $t_z = 780^\circ\text{C}$, $\tau_z = 15$ хв.

Підвищена мікротвердість у зоні кристалів, що перебувають безпосередньо над шаром δ_1 -фази, по всій видимості пов'язана з тим, що за рахунок різкого підйому температури і утворення рідкого прошарку збільшується кількість атомів заліза що встигли продифундувати у цю область, і починається перебудова структурних складових. У місцях же, більше вилучених від підложки, структурні зміни небагато вповільнюються, що приводить до падіння мікротвердості.

Виходячи з характеру розподілу заліза в покритті, оптимальним режимом, що забезпечує одержання цинкового шару, однорідної структури, варто вважати процеси не перевищуючі 700°C у плин 20-30 хв.

Як показує практика, товщина дифузійних цинкових покриттів 20-30 мкм у більшості випадків задовольняє вимогам, пропонованим до корозійної стійкості. Тому результати проведеної роботи досить переконливо показують ефективність СВС - цинкування в сумішах з низьким вмістом цинку.

Зміна мікротвердості по глибині дифузійних цинкових шарів на матеріалах з різним змістом вуглецю, наведене на рис.8.4. Мікротвердість покриттів становить 3500-5500 МПа, що відповідає мікротвердості δ_1 -фази. Зі збільшенням температури процесу поверхнева твердість шаруючи зростає. При вмісті в сталі вуглецю понад 0,35% переважно розвивається δ_1 -фаза й зменшується ріст Γ -фази, що наочно видно з рис. 8.4. Зі збільшенням вмісту

вуглецю в підложці поверхнева твердість падає, і відрізняється для сталі У8А в порівнянні з технічним залізом на 500 МПа.

Як видно з результатів досліджень значення мікротвердості практично однакові по всьому шарі покриття й відповідають мікротвердості δ_1 -фази. Все це сприятливо позначається на механічних і інших властивостях захисного цинкового покриття.

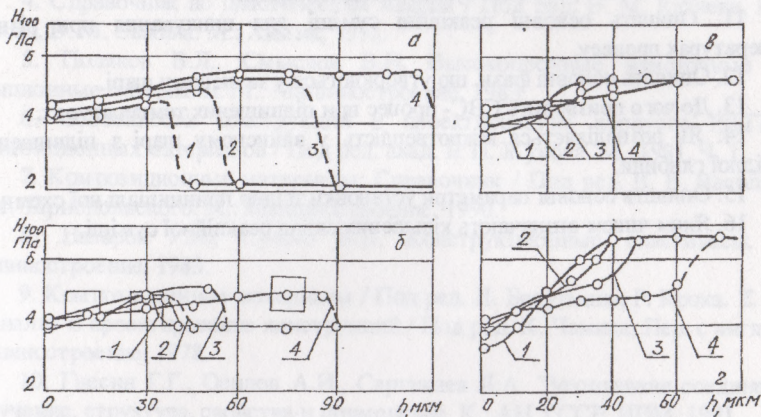


Рис. 8.4. Зміна мікротвердості по глибині цинкових шарів.

Матеріал підложки: а - технічне залізо, б - сталь 20, в - сталь 45, г - сталь У8А
(t_z : 1 - 550°C, 2 - 600°C, 3 - 700°C, 4 - 750°C)

8.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки матеріалів з захисними покриттям. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктури покриттів та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

8.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні запитання

1. Які види поверхневого зміцнення сталей цинком ви знаєте? Вкажіть основні переваги й недоліки.
2. У чому виражається основна перевага дифузійних методів поверхневого зміцнення матеріалів.
3. У чому полягав перший досвід з СВС.
4. У чому виражається незвичайність горіння при СВС.
5. У чому переваги СВС-методів ніж традиційних.

6. У чому полягає сутність СВС-процесу.
7. Опишіть хімічну схему СВС процесу.
8. Які хімічні класи СВС-процесів ви знаєте? Охарактеризуйте кожен з класів.
9. Що є собою поверхневий шар захисних покриттів на основі цинку і заліза?
10. Що є собою реакційні суміші вихідної шихти?
11. Опишіть основні реакційні суміші для цинкування при різних температурах процесу.
12. Опишіть основні фази, що утворюються у захисному шарі.
13. До чого призводить СВС- процес при підвищених температурах.
14. Як розподіляється мікротвердість у захисному шарі з підвищення дослідної глибини.
15. Опишіть основні параметри установки згідно принципіальної схеми.
16. Яким чином визначають кількісний склад реакційної суміші.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Серета Б.П. Нові матеріали в металургії. Навчальний посібник. Запоріжжя, ЗДІА, 2008. — с.388
2. Композиционные материалы: Справочник. М.: Машиностроение, 1990.
3. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. Д. М. Карпиноса. К.: Наук, думка, 1985.
4. Справочник по пластическим массам / Под ред. В. М. Катчева, В. А. Попова, В. М. Сажина. М.: Химия, 1975.
5. Поляков В.Л., Смыслов В.И. Высокопрочные намоточные композиционные материалы. М.: Машиностроение, 1983.
6. Особенности конструкций и проектирование корпусов РДТТ из композиционных материалов / Под ред. акад. Б. П. Жукова. М., 1981. Ч. 1.
7. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В. В. Васильева, Д. М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990.
8. Назаров Г.Н., Сушко В.В. Конструкционные пластмассы. М.: Машиностроение, 1983.
9. Композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. Т. 7, ч. 1; Анализ и проектирование конструкций / Под ред. К. Чамиса; Пер. с англ. М.: Машиностроение, 1978.
10. Гнесин Г.Г., Осипов А.И., Сартikleя Л.А. Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение. К.: АН УССР, ИПМ, 1991.
11. Волгин М.Е. Новые структуры углерода // Вест. РАН. 1992. Т. 10.
12. Черныши Г.А., Карпов И.И. Физико-химические свойства графита и его соединений. К: Наука, 1990.
13. Санин Ф.П. Исследование графита, силицированного в глубоком вакууме: Дис. канд. техн. наук. Харьков, 1962.
14. Желто В.Н., Сабельникова Э. А. Получение углерод-углеродных композиционных материалов повышенной плотности: Обзор. //Библиотека ГКБЮ. 1981.
15. Горден Д., Браун Д. А. Тугоплавкие металлы в новой технике. М.: ИЛ, 1972.

Підписано до друку 30.12.2008р. Формат 60х84 1/32.

Папір офсетний.

Умовн.3.2 Наклад 150 прим.

Замовлення № 176/08 Б

Віддруковано друкарнею

Запорізької державної інженерної академії

3 комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226

РВВ ЗДІА, тел. 223 8 240