

Порошковая металлургия:

технология, исходные материалы,
конечная продукция и ее применение

Подготовил: Чапала Ю. И.

Верстка: Горелик Н.Е.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	1
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. СУЩНОСТЬ И ЭТАПЫ ТЕХНОЛОГИИ МЕТОДА ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИ	9
1.1. Методы изготовления порошков и их характеристики	9
1.1.1. Физико-механический метод	9
1.1.1.1. Дробление и размол	9
1.1.1.2. Изготовления порошков путем распыления и грануляции жидких расплавов металлов	12
1.1.2. Химико-металлургический метод	12
1.1.2.1. Порошки восстановленные	12
1.1.2.2. Способ изготовления порошков электролитических	12
1.1.2.3. Порошки карбонильные	13
1.1.3. Свойства порошков	13
1.2. Предварительная подготовка порошковой смеси	13
1.2.1. Рекристаллизационный отжиг порошков	14
1.2.2. Классификация порошков	14
1.2.3. Смешивание – важнейшая из подготовительных операций процесса ПМ	15
1.3. Формование металлических порошков	16
1.3.1. Холодная формовка в жестких пресс-формах	17
1.3.2. Гидростатическое формование	19
1.3.3. Прокатка порошковой шихты	19
1.3.4. Мундштучное формование	20
1.3.5. Шликерное формование	20
1.3.6. Динамическое формование	21
1.3.6.1. Механическая вибрация	21
1.3.6.2. Сила взрыва	22

1.3.6.3. Другие способы вибрационных воздействий, включая использование энергопотенциала сжатого газа, электроразряда, магнитного поля	22
1.4. Спекание и дополнительные операции	22
1.4.1. Способ твердофазного спекания	23
1.4.1.1. Повышение температуры нагрева	23
1.4.1.2. Усадка в ходе твердофазного спекания	23
1.4.1.3. Рекристаллизационный отжиг	23
1.4.1.4. Перенос атомов газовой средой	24
1.4.2. Жидкофазное спекание	24
1.4.3. Горячее формование	24
1.4.4. Дополнительные операции	26
1.4.4.1. При механической обработке	26
1.4.4.2. Калибрование	27
1.4.4.3. Химико-термическую обработку	27
1.4.4.4. Пропитка жидкими металлами	27
ГЛАВА 2. ПОРОШКИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ	28
2.1. Вольфрамовые порошки	28
2.1.1. Свойства вольфрама	28
2.1.2. Получение вольфрама для ПМ	29
2.1.2.1. Металлокерамический способ	30
2.1.2.2. Способ плавки	31
2.1.3. Марки вольфрамовых порошков	31
2.2. Молибденовые порошки	35
2.2.1. Свойства молибдена	35
2.2.2. Производство порошков молибдена	36
2.2.2.1. Обогащение руды Мо	36
2.2.2.2. Получение ангидрида MoO_3	37
2.2.2.3. Получение порошка Мо	37
2.2.3. Марки и стандарты	38
2.3. Кобальтовые порошки	41
2.3.1. Кобальт: определение, свойства, сферы применения	41

2.3.2. Порошки кобальта и их марки.....	42
2.3.3. Производство кобальтовых порошков.....	43
2.3.3.1. Карбонильный метод.....	43
2.3.3.2. Электролитический способ	43
2.3.3.3. Термохимическое разложение.....	45
2.3.4. Применение порошка Co в составе твердых сплавов для ПМ	45
2.3.5. Порошки композитных сплавов Co для нанесения покрытий	46
2.4. Никелевые порошки.....	47
2.4.1. Свойства никеля.....	47
2.4.2. Порошок Ni: марки и их особенности	48
2.4.3. Способы изготовления порошков Никеля	50
2.4.3.1. Порошки ПНК	51
2.4.3.2. Порошки ПНЭ (изготовленные методом электролиза).....	52
2.4.3.3. Сущность восстановительного метода получения чистого порошкового Ni	52
2.4.4. Применение порошкового Ni	52
ГЛАВА 3. КОМПОЗИТНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	53
3.1. Карбиды.....	53
3.1.1. Определение и общие характеристики	53
3.1.2. Общефизические свойства карбидов.....	54
3.1.3. Способность к гидролизу.....	54
3.1.4. Классификация по типам.....	55
3.1.4.1. Первый тип	57
3.1.4.2. Второй тип	59
3.1.4.3. Третий тип.....	60
3.2. Карбиды вольфрама.....	61
3.2.1. Методы получения вольфрамовых карбидов	61
3.2.1.1. Метод углеродного насыщения.....	61
3.2.1.2. Метод углеродного восстановления трехоксида вольфрама с сопутствующей карбидизацией.....	62
3.2.1.3. Метод восстановления соединений W с последующей карбидизацией.....	62
3.2.1.4. Электролиз солевых расплавов.....	62

3.2.1.5. Карбид вольфрама монокристаллический.	62
3.2.2. Технологические свойства карбидов вольфрама.....	63
3.2.3. Практическое применение	63
3.2.4. Методы формирования карбидовольфрамовых покрытий	64
3.2.4.1. Газопламенное напыление.....	64
3.2.4.2. Плазменное напыление	65
3.2.4.3. Детонационное напыление.....	65
3.3. Карбидосодержащие твердые сплавы	66
3.3.1. Основные сведения о твердых сплавах	66
3.3.2. Общее определение твердых сплавов	68
3.3.3. Видовые категории твердых сплавов	68
3.3.3.1. Вольфрамо-кобальтовые сплавы.	70
3.3.3.2. Титано-вольфрамо-кобальтовые твердые сплавы.	71
3.3.3.3. Титано-тантало-вольфрамо-кобальтовые твердые сплавы.	74
3.3.3.4. Безвольфрамовые твердые сплавы.	75
3.3.3.5. Пластифицированные твердые сплавы.	76
3.3.3.6. Сверхтвердые материалы.	76
3.3.4. Основные марки твердых сплавов	77
3.3.4.1. Сплавы типа W-Co.....	77
3.3.4.2. Титанокарбид TiC.	78
3.3.4.3. Сплавы типа Ti-Ta-W-Co	78
3.3.4.4. Сплавы для износостойких покрытий	78
3.3.5. Категории твердых сплавов по способу изготовления	78
3.3.6. Спеченные твердые сплавы.	79
3.3.7. Литые твердые сплавы	83
3.3.7.1. Определение и общие положения	83
3.3.7.2. Релиты	83
3.3.7.3. Стеллиты	83
3.3.7.4. Сормайты	84
3.3.7.5. Технологии производства и наплавки.	85
3.3.8. Сфера практического применения изделий из твердых сплавов.....	87

3.3.8.1. Выбор марки ТС	88
3.4. Порошковые материалы и области их применения	93
3.4.1. Назначение и категории по видам применения	93
3.4.2. Конструкционные порошковые материалы	94
3.4.2.1. Конструкционные металлические материалы	95
3.4.2.1.1. Эрозионно-стойкие металлические материалы	96
3.4.2.2. Конструкционные металлокерамические материалы	97
3.4.2.2.1. Высокотемпературные конструкционные материалы	98
3.4.2.3. Конструкционные минералокерамические материалы	98
3.4.2.3. Композитные дисперсноупрочненные и металловолоконные материалы	100
3.4.3. Пористые порошковые материалы	102
3.4.3.1. Фильтрующие пористые материалы	103
3.4.3.2. «Потеющие» пористые материалы	106
3.4.3.3. Тепловые трубы из пористых материалов	107
3.4.3.4. Высокопористые пеноматериалы	108
3.4.3.5. Триботехнические пористые материалы	108
3.4.3.5.1. Антифрикционные пористые материалы	109
3.4.3.5.2. Фрикционные пористые материалы	111
3.4.4. Электротехнические порошковые материалы	113
3.4.4.1. Контактные электротехнические материалы.....	114
3.4.4.2. Магнитные электротехнические материалы	115
3.4.4.2.1. Аморфные магнитоматериалы	117
3.4.5. Порошковые материалы для ядерной энергетики	118
ГЛАВА 4. НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	120
4. 1. Наноматериалы и наноструктурные покрытия.....	120
4.1.1. Понятие о наноматериалах и нанотехнологии.....	120
4.1.2. Строение и свойства наноструктурных материалов	122
4.1.3. Принципы классифицирования наноматериалов.....	123
4.1.4. Нанопорошки: особенности и получение	126
4.1.4.1. Методы получения нанопорошков	127
4.1.5. Нанопористые материалы	133

4.1.6. Наноструктурные покрытия	135
4.1.6.1. Технология нанесения НСП.....	136
4.1.7. Практическое применение наноматериалов.....	137
4. 2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	139
4.2.1. Общее понятие об СВС.....	139
4.2.2. Сущность процесса СВС	140
4.2.3. Реакции СВС.....	141
4.2.4. Технологии СВС	142
4.2.4.2. Практическая значимость технологий СВС.....	143
4.2.5.1. Газофазный СВС для получения наночастиц.....	145
4.2.6. Актуальность.....	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147

Порошковая металлургия (сокращенно ПМ) принадлежит к категории новейших промышленных отраслей в сфере получения и обработки металлов. Технологию порошковой металлургии, имеющую много общего с процессами керамического производства, в обиходе часто именуют металлокерамической, а её продукты – металлокерамикой.

Метод ПМ, посредством которого производят материалы и готовые изделия из порошков чистых металлов либо их многокомпонентных сочетаний, в том числе с неметаллическими составляющими, имеет множество преимуществ, важнейшими из которых считаются:

- экономия ресурсов (коэффициент образования отходов приближается к нулевому показателю за счет крайне ограниченной необходимости в дополнительной обработке);

- возможность получения продукции с набором заданных уникальных физико-химических и эксплуатационных параметров, которую нельзя изготовить иными способами;

- целесообразность при выпуске массовыми партиями изделий и материалов в сравнении с использованием традиционных обрабатывающих технологий (обработка методами резания, штамповки,ковки, литья и т.д.) ввиду относительной простоты технологиче-

ского цикла и, как следствие, значительно меньшей себестоимости.

К другим существенным преимуществам изготовления продукции по методу порошковой металлургии можно отнести:

- успешное разрешение целого ряда серьезных проблем, которые возникают при использовании в промышленных целях тугоплавких металлических порошков с температурой плавления от 1500 °С и выше, включая пористые и фильтрующие материалы, комбинированные продукты из составляющих с различной температурой плавления (бронзы и вольфрама, железа и графитом и др.);

- возможность изготавливать изделия из порошковых ингредиентов высокой чистоты, поскольку, в отличие, например, от литейного производства, в данном случае практически исключены какие-либо загрязнения перерабатываемого материала посторонними примесями;

- возможность изготавливать детали сложных геометрических очертаний;

- отсутствие необходимости использования высокооплачиваемого квалифицированного персонала ввиду простоты технологии ПМ;

- возможность провести автоматизацию на различных этапах технологического процесса без разработки сложных

ориентирующе-транспортных агрегатов, бункеров и прочих технических устройств, востребованных при штучном выпуске изделий.

Тем не менее, присущи методу порошковой металлургии и свои недостатки, к которым, в частности, причисляют:

- сложность техпроцесса получения металлических порошков и, как следствие, их высокая себестоимость;

- необходимость, во многих случаях, проводить спекание сформованных порошковых заготовок в той или иной восстановительно-защитной среде, что также повышает уровень конечной себестоимости металлокерамической продукции;

- возникновение технологических проблем при компактировании;

- необходимость применения чистых исходных порошков с целью получать чистые металлы и сплавы;

- сложности при выпуске изделий, имеющих значительные габаритные параметры и криволинейную конфигурацию.

К недостаткам порошковой металлокерамики относят также обусловленную определенными специфическими особенностями формовки остаточную пористость, от степени которой зависит прочность получаемых продуктов

(рис.1). Нередко данный фактор препятствует достижению тех же функционально-эксплуатационных параметров, что при использовании методов литья иликовки.

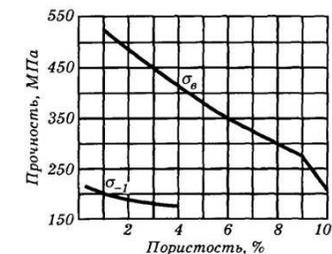


Рисунок 1. Влияние степени пористости на показатель прочности.

Q-в – кривая предельной прочности;

Q-1 – кривая усталостной прочности.

И все же вряд ли имеет смысл расценивать позитивные и негативные факторы порошковой металлургии в качестве стабильно действующих, поскольку они во многом определяются как текущим состоянием развития самого технологического процесса ПМ, так и новшествами в ходе прогресса других производственных направлений.

ГЛАВА 1. СУЩНОСТЬ И ЭТАПЫ ТЕХНОЛОГИИ МЕТОДА ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Сущность технологии метода ПМ состоит в получении порошков чистых металлов и многокомпонентных сплавов с их последующим поэтапным безотходным преобразованием в готовые к эксплуатации материалы, изделия и покрытия требуемых функциональных параметров.

Общетеchnологический процесс включает в себя ряд следующих последовательно реализуемых этапов:

- производство порошков;
- предварительную подготовку порошковой смеси (шихты);
- формовку;
- спекание;
- дополнительные операции.

1.1. Методы изготовления порошков и их характеристики

Изготовление порошков – наиболее сложная в техническом отношении, самая затратная и трудоемкая стадия процесса ПМ. На сегодняшний день разработано значительное количество способов их получения, что обеспечивает возможность надления конечных продуктов тем или иным набором свойств, определяющих сферу применения.

Изготовление порошков осуществляется двумя основными способами:

- физико-механическим;
- химико-металлургическим.

1.1.1. Физико-механический метод

В рамках данного метода исходное сырье преобразуется в порошок без нарушения химического состава, посредством механического измельчения, как в твердом агрегатном состоянии, так и в виде жидкого расплава.

Физико-механическое измельчение производят способами:

- дробления и размола;
- распыления и грануляции.

1.1.1.1. При дроблении и размоле твердого сырья изначальные размерные параметры частиц уменьшаются до заданных значений. Данный способ целесообразнее всего использовать при измельчении материалов высокой степени хрупкости, в частности, Si, Sb, Cr, Mn, сплава Al+Mg, а также ферросплавов на основе Fe.

Механическое измельчение может проводиться путем:

- сжатия (статическое измельчение);
- удара, раздавливания, истирания, раскалывания и т.п. (динамическое измельчение, рис. 2).

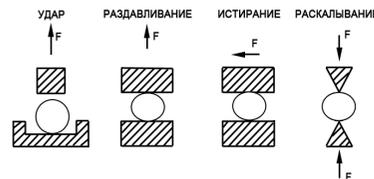


Рисунок 2. Основные виды динамического измельчения

Принято выделять пять градаций измельчения частиц сообразно начальным и требуемым размерным параметрам (Таблица 1):

Таблица 1. Градации измельчения

Степень измельчения		дн, мм	дк, мм
Дробление	Крупное	1500 – 150	250 – 40
	Среднее	250 – 40	40 – 6
	Мелкое	25 – 3	6 – 1
Размол	Тонкий	10 – 1	1 – 0,075
	Сверхтонкий	12 – 0,1	0,075 – 0,0001

Фаза дробления частиц до размеров от 1 до 10 мм (грубое измельчение) выполняется с использованием дробильных агрегатов различных типов конструкции (шнековых, валковых, конусных, бегунковых и др.). Для тонкого и сверхтонкого измельчения частиц после дробления (размол до стадии порошков) применяют специальные мельницы, преимущественно барабанного типа с электроприводом (рис. 3 и рис. 4).

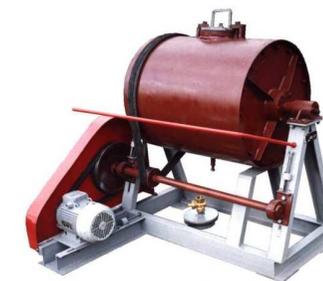


Рисунок 3. Шаровая мельница барабанного типа с электроприводом

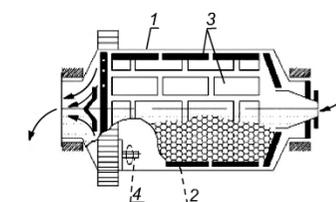


Рисунок 4. Принцип действия шаровой мельницы барабанного типа:

- 1 — кожух барабана;
- 2 — размольные шары;
- 3 — плиты для футеровки;
- 4 — электропривод.

В рабочий барабан мельницы помещают стальные или твердосплавные шаровидные размольные элементы, а затем – материал, подвергаемый размолу. В зависимости от интенсивности вращения барабана размольные элементы могут подниматься на различную высоту, вследствие чего размол возможен в различных режимах (скольжение, перекачивание, свободное падение), а также в режиме наивысшей интенсивности.

При необходимости использовать для размельчения еще более интенсивный частотный режим применяют виброремельницы (рис. 5). В подобных агрегатах измельчение частиц осуществляется за счет их усталостного разрушения вследствие создания переменной амплитуды усилий сжатия и срезывания.



Рисунок 5. Виброремельница MB-420
Объем рабочего барабана 420 л,
мощность 46 кВт.

Рабочий барабан (1), в котором размещены размольные шары, установлен на

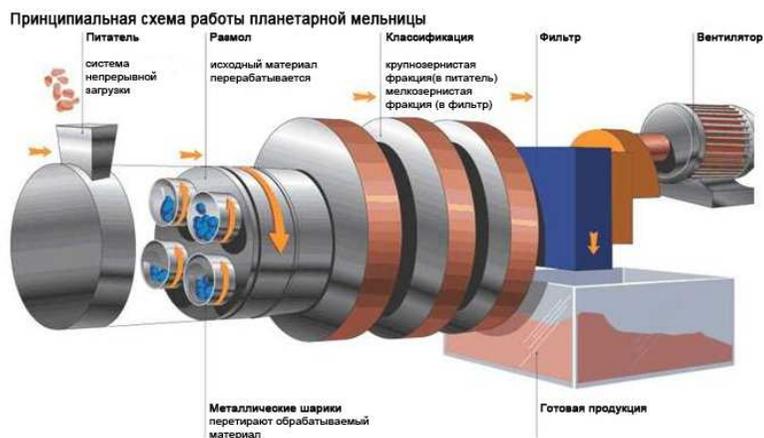


Рисунок 6. Принципиальная схема мельницы планетарно-центробежного типа

раму станины (7) посредством специальных амортизирующих пружин (3). Вращение дебалансного вала осуществляется электроприводом (2). При этом допускается регулирование крутящего момента вала, для чего используются выносные дебалансные группы (4). При помощи шнекового питающего устройства происходит непрерывная подача измельчаемой массы в загрузочную горловину барабана (5). Выгрузка готового порошка выполняется по принципу «самотека» через разгрузочное отверстие (6).

Тонкий помол трудноизмельчаемых материалов обычно производят с использованием мельниц планетарно-центробежной конструкции (рис. 6) с размольными шарами.

Измельчение пластичных металлов производится на мельницах роторно-вихревого типа (рис. 7), в которых частицы саморазрушаются под воздействием ударных нагрузок.

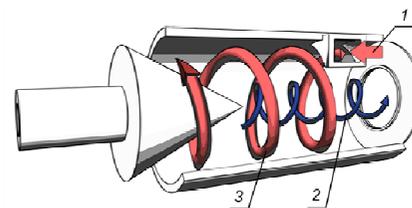


Рисунок 7. Принцип действия мельницы роторно-вихревой конструкции

Исходное сырье поступает в загрузочный бункер 1, где под действием турбулентных завихрений, создаваемых вращающимися с различной частотой спиралевидными шнеками 2 и 3, частицы, соприкасаясь друг с другом, саморазрушаются: происходит их преобразование в порошок требуемой консистенции.

1.1.1.2. Изготовления порошков путем распыления и грануляции жидких расплавов металлов

Наименее сложным и одновременно едва ли не самым малозатратным считается способ изготовления порошков путем распыления и грануляции жидких расплавов металлов, T° плавления которых не превышает 1650°C (Al, Zn, Cu, Pb, Ni, Fe, ферросплавы и др.)

Суть данного способа механического измельчения заключается в дроблении струи расплава на мельчайшие капли под воздействием энергонасыщенного

жидкостного либо газового потока, которые, остывая, оседают в виде частиц порошка. Образование расплавов происходит в специальных электрических печах, нередко в защитных средах, образуемых инертными газами.

1.1.2. Химико-металлургический метод

Этот метод получения металлических порошков также можно реализовывать различными способами, среди которых наиболее востребованными являются:

- химическое восстановление металла из исходного сырья (восстановительный способ);
- электролиз (электролитический способ);
- термокарбонильная диссоциация (карбонильный способ).

1.1.2.1. Порошки восстановленные (ПВ) изготавливают с применением различных химических веществ-восстановителей, которыми воздействуют на соли и оксиды металлов для отделения неметаллической фракции (солевого остатка, газов). Данный способ применяется, в частности, для получения порошков Co, Ni, W, Mo, Fe, Cu, Nb и других металлов.

1.1.2.2. Способ изготовления порошков электролитических (ПЭ) состоит в осаждении частиц чистого металла на катоде под воздействием постоянного тока на соответствующий электролит в

виде раствора либо расплава. Этим способом получают, в частности, электролитические порошки W, Ni, Fe, Cu, Ti, Zr, Nb, Ta, U и др.

1.1.2.3. Порошки карбонильные (ПК) изготавливают путем разложения в заданном температурном режиме карбонильных металлических соединений на исходные составляющие: частицы чистого металла и газообразный монооксид углерода CO, который удаляется. Карбонильный способ применяют для получения карбонильных порошков W, Mo, Fe и ряда прочих металлов.

1.1.3. Свойства порошков

Порошки металлов различаются по своим физико-химическим и технологическим свойствам.

К категории физических свойств относятся форморазмеры и гранулометрический состав частиц, характеристики их удельной поверхности, а также плотность (пикнометрическая/насыпная) и способность деформироваться, именуемая микротвердостью.

Набор химических свойств определяется химическим составом сырья и метода/способа изготовления. Допустимая концентрация в готовой порошковой продукции нежелательных примесей не должна превышать значения 1,5-2%.

Одним из важнейших химических свойств является степень газонасыщенности порошка, что особенно актуально для порошков, получаемых путем вос-

становления, из состава которых бывает трудно удалить определенную часть газообразных восстановителей и продуктов реакции. В электролитических порошках может содержаться некоторая доля катодного водорода. В составе порошков карбонильного генеза могут в растворенном состоянии находиться O_2 , CO, CO_2 и другие газы, по мере увеличения процентного содержания которых возрастает степень хрупкости порошка, что затрудняет процесс формовки из них заготовок будущих изделий.

К категории химических причисляют и такие свойства порошков, как степень токсичности и пирофорности. Большинство металлических порошков токсично, причем степень токсичности тем ниже, чем меньшие размеры имеют частицы. Под пирофорностью понимают способность порошков некоторых активных самовоспламеняться вплоть до взрыва при контакте с кислородом воздуха. Любые работы с такими порошками необходимо проводить в рамках строжайшего соблюдения мер безопасности.

К технологическим свойствам порошков относят показатели их текучести, прессуемости и формуемости.

1.2. Предварительная подготовка порошковой смеси

Преобразование уже изготовленного металлического порошка в конечные изделия начинается с предварительной

подготовки исходной смеси (шихты), которая в последующем будет подвергаться формованию и спеканию.

Процесс подготовки исходной шихты является трехэтапным и последовательно осуществляется в виде:

- отжига;
- сортирования по фракциям (классификации);
- непосредственно смешивания.

1.2.1. Рекристаллизационный отжиг порошков необходим для повышения показателей их пластичности и прессуемости. Путем отжига удается восстановить остаточные оксиды и удалить внутреннее напряжение – наклеп. Для отжига порошки подвергают нагреву в восстановительно-защитных газовых или вакуумных средах в диапазоне температур от 0,45 до 0,65 от абсолютного значения T° плавления того металла, из которого они состоят. Так, отжиг порошка Cu осуществляют в восстановительном потоке инертных газов при T° от 360 до 420 $^\circ C$, а порошка Fe – при T° от 660 до 770 $^\circ C$. Обычно отжигу подвергают порошки, изготавливаемые способами механоизмельчения, электролиза и термокарбонильной диссоциации.

1.2.2. Классификация порошков осуществляется их разделением по фракциям (в зависимости от тех или иных размерных параметров частиц) с применением специальных вибросит, имеющих ячейки соответствующих

диаметров. Для разделения по фракциям применяют также воздушные сепараторы (рис. 8), а для классификации жидких смесей – способ центробежной дисперсной седиментации.

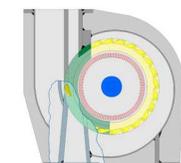
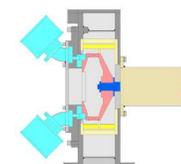


Рисунок 8. Общий вид центробежного воздушного сепаратора тонкого разделения CFS/HD-S и схема его действия.

Порошковый материал направляется нагнетаемым турбиной воздушным потоком в область разделения, где под действием центробежной силы происходит отделение и оседание тяжелых крупных частиц, удаляемых в нижнем

направлении через разгрузочный клапан. Мелкие легкие частицы увлекаются циклонным потоком воздуха вверх и направляются на дополнительную сепарацию.

Для приготовления порошковой шихты используются фракции, сочетаемые в требуемом процентном соотношении.

1.2.3. Смешивание – важная из подготовительных операций процесса ПМ – производится путем приготовления из металлопорошков различного химико-гранулометрического состава (возможны легирующие добавки по-



а) без функции сушки



б) с функцией сушки

Рисунок 9. Горизонтальные миксеры

При смешивании с измельчением компонентов весовое соотношение загружаемой порошковой массы и шаровидных размольных элементов должно быть примерно равным (1:1). Смешивание, не сопровождающееся измельчением, выполняют в миксерах непрерывного действия барабанного, шнекового, лопастного, центробежного, планетарного, конусного типа.

Равномерность и быстрота распределения частиц порошковых компонен-

тов неметаллических элементов) однородной субстанции – шихты. От того, насколько тщательно происходит смешивание, зависит однородность шихты, что исключительно важно для конечных функциональных свойств готовой металлокерамической продукции.

Чаще всего смешивание порошковых составляющих осуществляют механическим способом с применением специальных миксерах (рис. 9).

тов в составе смеси будут тем эффективнее, чем ближе друг к другу абсолютные величины их плотности. При существенном расхождении абсолютных величин неизбежно расслоение составляющих. Для предотвращения этого фактора компоненты следует загружать по отдельности в следующей последовательности: в первую очередь наименее плотный с наиболее плотным, а затем уже все прочие. Целесообразнее всего проводить смешивание в жидкостных средах, несмотря даже на

то, что техпроцесс в этом случае усложняется и является более затратным в экономическом отношении.

При подготовке шихты из высокотвердых компонентов (W, Mo, карбиды металлов) с целью повысить их формруемость в смешиваемую субстанцию нередко добавляют тяжелые спирты, бензин, глицерин, а также дистиллированную воду. Иногда для облегчения смешивания и последующего прессования осуществляют введение в смесь технологических присадок-пластификаторов на парафиново-стеариновой и глицериновой основе, а также летучих веществ, позволяющих изготавливать продукты требуемой степени пористости.

При этом необходимо, чтобы пластификаторы соответствовали следующим критериям:

- высокая смачивающая способность;
- полное выгорание при нагревании;
- возможность быстрого удаления растворителями органической группы.

Раствор пластификаторов обычно заливается в перемешиваемую порошковую субстанцию, а по завершении процесса получаемая шихта тщательно высушивается и просеивается.

1.3. Формование металлических порошков

Формование (формовка) в порошковой металлургии – это технологическая стадия, целью которой является уплотнение поступающего в пресс-форму за-

данного количества готовой сыпучей шихты и ее обжатие для придания форморазмеров готового к последующему спеканию изделия.

Этап формования заключается в преобразовании полученной сыпучей шихты в достаточно прочные первичные заготовки пористой структуры. На результаты формования порошка влияют его насыпная масса, способы предварительной обработки, сила и направленность формовочного давления, ряд других факторов.

Деформация частиц при формовке по своему генезу может быть одновременно упругой, хрупкой и пластической. На рис. 10 представлены некоторые виды перемещения частиц при формовке.

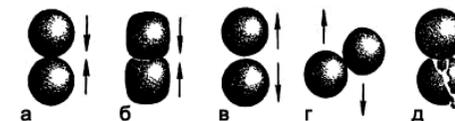


Рисунок 10. Виды перемещения частиц порошков в ходе формования

Как видим, сближение частиц может сопровождаться увеличением площади контакта, не сопровождаясь (а) или сопровождаясь (б) их деформацией; при удалении частиц (в) площадь контакта уменьшается вплоть до его прерывания; при взаимоскольжении частиц (г) точка контакта смещается; в ходе перемещения частиц может возникать происходить хрупкая деформация, приводящая к их разрушению (д). На рис. 11 представлена схема методов формования.



Рисунок 11. Схема методов формования металлических порошков

Наиболее востребованными являются способы формовки путем прессования в стальных пресс-формах, гидростатического, мундштучного и динамического формования, а также прокатки и шликерного литья.

1.3.1. Холодная формовка в жестких пресс-формах

Формовка шихты в большинстве случаев осуществляется путем ее размещения в прочных стальных пресс-формах и последующего спрессовывания под давлением от 30 до 1200 МПа на прессовых агрегатах механического, пневматического или гидравлического принципа действия.

Формование порошка данным способом осуществляется поэтапно (рис.12).

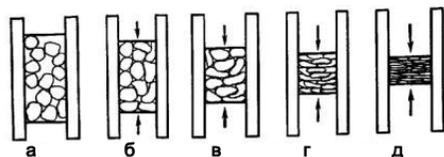


Рисунок 12. Этапы формовки

Сразу после засыпки шихты наблюдается хаотичное размещение ее частиц по всему объему пресс-формы, с образованием т. наз. мостиков или арок (а). При внешнем давлении, по мере его повышения, частицы порошка, уплотняясь, заполняют пустоты, вследствие чего происходит разрушение мостиков и арок (б, в). На последующих стадиях спрессовывания наблюдается дальнейшее уплотнение частиц, сопровождаемое изменением границ между ними,

что приводит к увеличению степени прочности заготовки (г). На конечном этапе процесса хрупкие частицы твердометаллических порошков разрушаются, а мягкометаллические частицы претерпевают пластическую деформацию (д).

На рис. 13 показаны схема одностороннего прессования и кривая ступенчатого роста плотности по высоте с ее отношением к минимальному диаметру поперечного сечения $d:H/d = 2...3$.

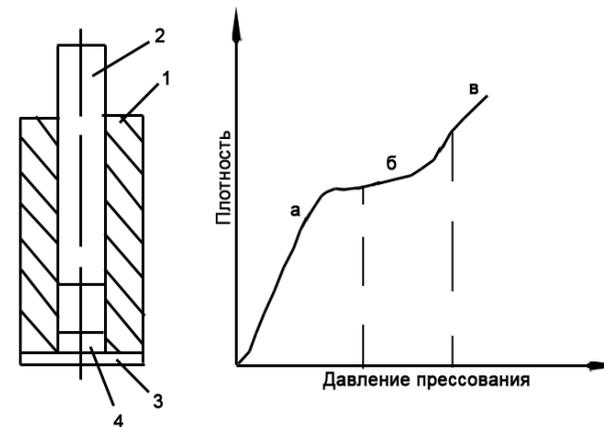


Рисунок 13. Схема установки для одностороннего прессования и кривая роста ступенчатого плотности по отношению к давлению.

1 – матрица; 2 – пуансон уплотнения; 3 – нижний пуансон; 4 – порошок.

Если данное соотношение превышает 3, не достигая 5, то целесообразно применение двухстороннего прессования (рис. 14); при еще больших значениях показано использование других способов.

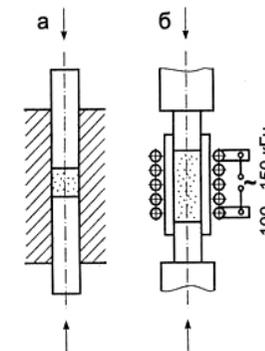


Рисунок 14. Схема установки, осуществляющей двухстороннее прессование порошковых материалов: а – без нагрева, б – с нагревом.

Формовка изделий сложной конфигурации сопряжена с определенными трудностями, препятствующими обеспечению одинаковой плотности в тех или иных сечениях. С целью разрешения проблемы используют установки с несколькими пуансонами, что обеспечивает возможность прилагать к порошку различные усилия (рис. 15).

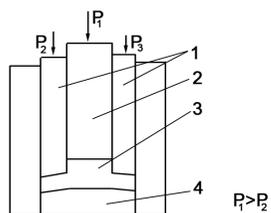


Рисунок 15. Схема формования изделий сложной конфигурации:
1-пуансон, 2-пуансон, 3-матрица, 4- нижний пуансон

Формование в пресс-формах выполняется на прессовых агрегатах механо-гидравлического типа. Формовка заготовок со сложной конфигурацией осуществляется на прессах, оснащенных несколькими плунжерами.

1.3.2. Гидростатическое формование

При данном способе формовки для создания усилия сжатия используется жидкость, чем обусловлено его название. Процесс спрессовывания осуществляется путем сжатия шихты по всем направлениям.

При формовании гидростатическим способом (рис. 16) порошок предварительно засыпается в эластичный кон-

тейнер и подвергается вакуумированию, герметизируется и лишь после этого помещается в цилиндр с рабочей жидкостью, давление в котором поднимается до необходимых значений. Поскольку трение между стенками контейнера и частицами шихты оказывается предельно минимальным, плотность спрессованной заготовки равномерно распределяется по каждому из сечений.

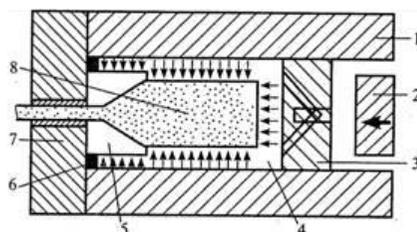


Рисунок 16. Схема установки для гидростатического формования:
1 – рабочий цилиндр; 2 – пуансон; 3 – пресс-шайба; 4 – рабочая жидкость;
5 – матрица; 6 – уплотнитель; 7 – держатель матрицы; 8 – контейнер с шихтой.

Преимущество способа гидростатического формования заключается еще и в том, что при нем исключается анизотропия свойств – их внутренняя неравномерность и разнонаправленность.

1.3.3. Прокатка порошковой шихты

Формование прокаткой порошков осуществляется на прокатных станах. Порошок может поступать в валки, как показано на рис. 17, либо под воздействием силы тяжести (вертикальная свободная подача), либо в принудительном режиме (шнековая подача).

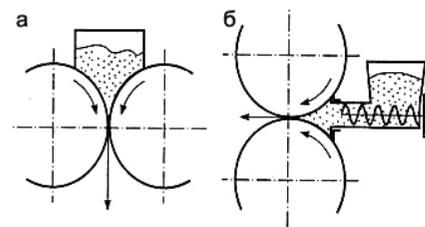


Рисунок 17. Вертикальная (а) и горизонтально-шнековая (б) подача материала.

Процесс прокатки является непрерывным и осуществляется в автоматическом режиме, что обеспечивает его высокую производительность.

1.3.4. Мундштучное формование

Способ заключается в формовании заготовок из шихты в смеси с пластификатором путем пропускания сквозь технологическое отверстие в матрице-фильтре, по форме напоминающей мундштук. Практикуется формовка способом мундштучного прессования равноплотных изделий значительной длины (прутков, труб, уголков, швеллеров и т. п.) из трудноспрессуемых порошков W, Mo, Th, Be и др.

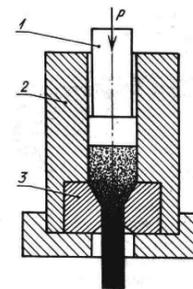


Рисунок 18. Принцип мундштучной формовки

На рис. 18 представлен принцип мундштучной формовки, состоящий в выдавливании в пресс-форму помещенной в контейнер (2) пластифицированной шихты пуансоном (1) через отверстие матричного мундштука (3).

В настоящее время в сфере порошковой металлургии для формовки металлокерамических заготовок широко применяют способ инжекционного формования, известный также как литье под давлением. Сущность способа сходна с принципом мундштучного прессования, только в данном случае через фильеру инжектора (мундштука) в пресс-форму впрыскивается не пластифицированный порошок, а его расплав.

1.3.5. Шликерное формование

Шликерным способом осуществляется формовка изделий сложной конфигурации. Его сущность состоит в том, что шликер в виде насыщенной однородной суспензии из порошковой шихты и технологической жидкости заливается в пористую форму-матрицу (рис. 19).

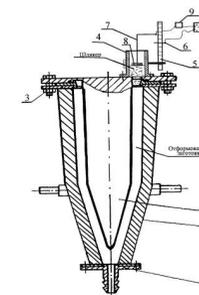


Рисунок 19. Схема установки для шликерного формования

В корпусе матрицы (1) размещается сердечник (2), закрепленный узлами взаимной соосной установки (3). На одном из этих закреплен подпиточная емкость (4) с контролирующим устройством, через которую промежуток между матрицей и сердечником заполняется шликерной суспензией. Поступление шликера из подпиточного узла до необходимых пределов осуществляется за счет контроля высоты между неподвижным нижним контактом (6) и выставляемом по линейке (5) подвижным верхним контактом (7), жестко связанным с поплавком поплавковой камеры (8), при превышении уровня включающим сигнализационный блок (9).

По заполнении шликером жидкость частично впитывается матрицей и окончательно удаляется путем нагревания до T° кипения. Сформованные же заготовки подвергаются сушке на открытом воздухе или в специальных сушильных шкафах.

1.3.6. Динамическое формование

Динамическим формованием называют процесс формовки заготовок путем приложения значительных нагрузок в импульсном режиме. В качестве этой целью могут быть использованы следующие источники энергии.

1.3.6.1. Механическая вибрация (рис. 20).

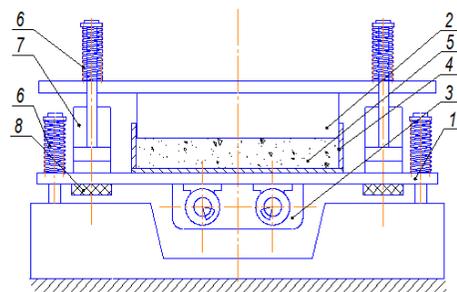


Рисунок 20. Схема действия установки для виброударного формования

Под воздействием насаженных на валы электродвигателей эксцентриков (3) подпружиненная прижимными пружинами (6) подвижная опорная площадка (1) вибрирует, передавая ударные импульсы закрепленной на ней подвижной матричной пресс-форме (4) с засыпанной в нее шихтой (5), уплотняемой статичным пуансоном (2). При этом сила ударов амортизируется гидроцилиндрами (7) с подпружиненными штоками, а также закрепленными на обращенной к фундаменту поверхности опорной площадки упругими прокладками (8).

1.3.6.2. Сила взрыва (рис. 21).

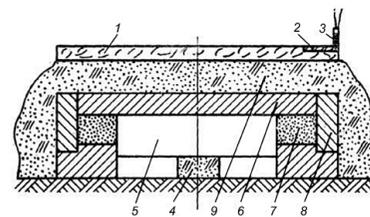


Рисунок 21. Схема процесса формования взрывом

При срабатывании электродетонатора (3), вставленного в специальное монтажное устройство (2), происходит взрыв заряда ВВ (1), импульс от которого через слой выполняющей функцию пресс-формы песчано-шлаковой засыпки (9) равномерно распределяется по всей площади пуансона (6), уплотняющего помещенную в матрицу (8) формуемую шихту (7) до заданных параметров, определяемых высотой установленного на подставку (4) ограничительного внутреннего стержня (5).

1.3.6.3. Другие способы вибрационных воздействий, включая использование энергипотенциала сжатого газа, электроразряда, магнитного поля.

Высокая частота нагрузочных импульсов обеспечивает требуемую плотность и прочность изделий. Другими достоинствами способа являются снижение показателей упругой деформации, а также экономичность ввиду минимизации расходов на технологическое оборудование.

1.4. Спекание и дополнительные операции

Финишная стадия технологическая метода ПМ – термическая обработка сформованных заготовок методом спекания с целью достижения требуемых свойств. Максимального эффекта при спекании заготовок из монометаллических порошков можно достичь при их нагревании до температуры, составляющей 72–92% T° плавления металла. Заготовки из многокомпонентных твердых сплавов на металлокарбидной основе подвергают спеканию в температурном диапазоне, близком к T° плавления связующего компонента. При этом, во избежание окисдации, те и другие заготовки рекомендуется помещать в защитную инертногазовую или восстановительную водородную/углеводородную газовую среду, либо в вакуумную камеру.

Спекание – одна из наиболее ответственных технологических процедур в рамках метода ПМ, в результате которой малопрочные заготовки преобразуются в исключительно прочные спеченные тела, приближающиеся по своим свойствам к аналогам, изготавливаемым методом горячего литья, а часто и превосходящими их по этой и целому ряду других функциональных характеристик. В ходе спекания из заготовки удаляются адсорбированные в них газы, возгоняются нежелательные примеси, снимаются остаточные напряжения в частицах и точках контакта между ними, устраняются оксидные

пленки, происходит диффузионное преобразование поверхностного слоя, качественно преобразуется форма пор.

В завершение процесса может быть реализован ряд дополнительных отделочных операций, включая обработку резанием, калибрование, нитроцементацию, диффузионное хромирование, нанесение гальванического покрытия и пропитку готовых изделий с тем, чтобы добиться требуемой точности заданных габаритных параметров, повысить степень прочности и класс поверхностной чистоты.

Спекание осуществляют двумя способами: твердофазным (по мере нагрева заготовок не образуется жидкий расплав одного из компонентов), и жидкофазным (в ходе повышения T° нагрева поликомпонентных заготовок наиболее легкоплавкий компонент начинает вступать в жидкое агрегатное состояние – плавиться. Весьма распространенным является также способ горячего формования, объединяющий в себе процессы прессования и спекания.

1.4.1. Способ твердофазного спекания

Твердофазное спекание применяют для изготовления промышленных продуктов на основе моно- или поликомпонентных систем, которые при нагревании могут вести себя по-разному в зависимости от генеза и химического состава соответствующих компонентов.

Этап твердофазного спекания сопровождается рядом сопутствующих процессов.

1.4.1.1. Повышение температуры нагрева энергетический потенциал и амплитудные колебания атомов в кристаллической решетке металлических порошковых тел заметно возрастают вплоть до непрерывной смены взаимного месторасположения, известной как диффузия. Которая, в свою очередь, может носить как поверхностный, так и общеобъемный характер (поверхностная диффузия и объемная диффузия).

1.4.1.2. Усадка в ходе твердофазного спекания проявляется в изменении как линейных, так и объемных параметров спекаемых тел (линейная и объемная усадка). Кинетический потенциал процесса усадки спекания возникает в результате того, что при нагреве система постоянно стремится избавиться от запаса поверхностной энергии.

1.4.1.3. Рекристаллизационный отжиг, сопровождаемый ростом величины зерен, проводится, в частности, при изготовлении магнитомягких материалов, которые должны иметь крупнозернистую структуру. В ходе рекристаллизации происходит значительное укрупнение зерен. Поэтому, во избежание ущерба для механических свойств получаемых изделий, режим отжига для обеспечения желаемой зернистости необходимо строго контролировать с использованием диаграмм рекристаллизации (рис. 22), показывающих зависи-

мость размеров зерен от параметров температура/степень деформации.

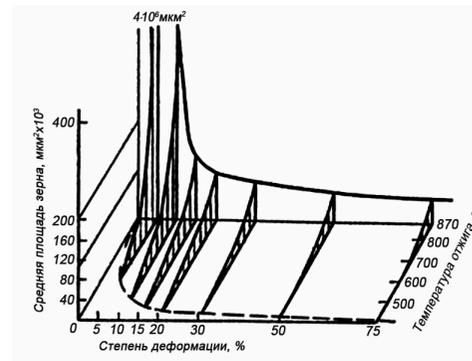


Рисунок 22. Диаграмма рекристаллизации при отжиге

1.4.1.4. Перенос атомов газовой средой имеет вид перехода поверхностного слоя вещества при определенных температурах в газообразное (парообразное) агрегатное состояние с его испарением с поверхности одних частиц и последующим конденсационным осаждением на поверхности других. За счет такого переноса происходит усиление межчастичных связей, что способствует требуемому изменению формы пор.

1.4.2. Жидкофазное спекание

При этом способе спекания происходит расплавление наиболее легкоплавкого компонента сформованной многокомпонентной порошковой заготовки – его расплав и образует жидкую фазу, смачивающую частицы нерасплавившихся твердых составляющих. Кроме того, наличие жидкой фазы способствует

интенсификации диффузии и облегчению процесса взаимозамещения частиц. Недостаточная смачиваемость препятствует уплотнению. В точках контакта зерен возможно растворение твердой фазы в жидкой, что улучшает массоперенос. Существуют системы, компоненты которых:

- не являются взаиморастворимыми;
- ограниченно взаиморастворимы
- взаиморастворимы в значительной степени.

1.4.3. Горячее формование

Когда формовка заготовки из многокомпонентной шихты проводится с ее нагревом до высоких температур, и T° нагрева при этом достигает T° плавления основного компонента, в это же время происходит спекание заготовки. Способ одновременного формования и спекания называют горячим формованием (горячим прессованием).

Важнейшие преимущества горячего формования состоят в скорейшем уплотнении получаемого данным способом готового изделия и минимизации его пористости при относительно невысоких показателях применяемого давления. Характер уплотнения при горячем формовании тот же, что и при спекании другими способами.

Готовую продукцию, полученную из подвергаемых горячему формованию заготовок, от аналогичных изделий, изготавливаемых при отдельном приме-

нении формовки и спекания выгодно отличает мелкозернистая структура, повышенный предел текучести и более высокая твердость, лучшие показатели электропроводимости и большая точность размеров.

Горячее формование осуществляют с использованием термостойких стальных, графитовых и кремнеграфитовых пресс-форм, характеризующихся высокой

механической прочностью. В последние годы все более востребованными для этой цели становятся еще более функциональные пресс-формы из жаропрочных оксидных и силикатных материалов.

Пресс-формы с помещенной в них шихтой могут быть нагреты одним из способов, представленных на рис. 23 :

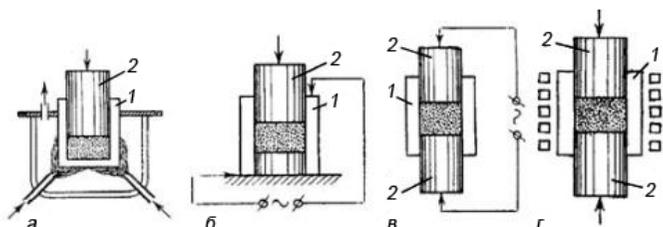


Рисунок 23. Способы нагрева пресс-форм с шихтой при горячем формовании:

а – способ наружного нагрева; б – способ электронагрева пресс-формы; в – способ электронагрева шихты; г – способ высокочастотного индукционного нагрева (1 – матрица, 2 – пуансон).

Для горячего формования в современных условиях применяют многофункциональные автоматические агрегаты на основе гидравлических прессов и совмещенных с ними вакуумных камер с возможностью регулировки температурного режима (рис. 24).

Основные узлы агрегата – это непосредственно гидропресс (1) и вакуум-камера (2), соединенная с обеспечивающим нагрев пресс-формы источником электропитания (3) посредством гибких медных токоподводов с жидкостным охлаждением (4). Включенный в состав агрегатного комплекса электрораспределительный шкаф позволяет

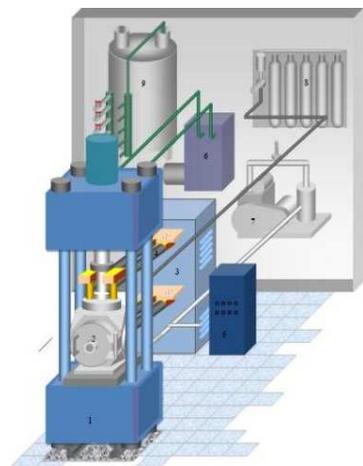


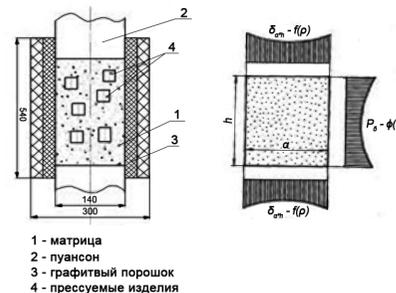
Рисунок 24. Агрегат для горячего формования

обеспечивать функцию регулирования мощности и осуществлять управление всеми устройствами (5). Функциониру-

вание пресса осуществляется при помощи гидроагрегата (б).

Создание разреженной среды в вакуум-камере обеспечивает специальная система вакуумирования (7). Контроль параметров среды внутри камеры осуществляет система газоснабжения (8). Система жидкостного охлаждения (9) призвана остужать источник питания, стенки вакуум-камеры, гибкие токоподводы и медные башмаки.

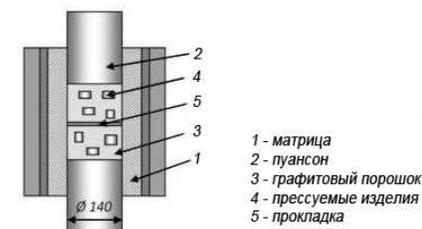
Сам технологический процесс происходит в следующей операционной последовательности. Предварительно скомпактированные заготовки изделий из порошковой шихты помещаются в пресс-форму, заполняемую после этого создающим упруго-сжимаемую среду порошком из специального графита (рис. 25). Затем пресс-форма в сборе закладывается в вакуум-камеру. В ходе горячего формования плунжеры агрегата воздействуют на пуансоны, передающие, в свою очередь, давление на заготовки через графитовый порошковый наполнитель.



1 - матрица
2 - пуансон
3 - графитовый порошок
4 - прессуемые изделия

Рисунок 25. Пресс-форма для горячего формования (а); схема распределения давления при прессовании (б)

Если внутри пресс-формы разместить межслойные промежуточные прокладки, произойдет увеличение производительности установки (рис. 26).



1 - матрица
2 - пуансон
3 - графитовый порошок
4 - прессуемые изделия
5 - прокладка

Рисунок 26. Пресс-форма для горячего формования, оснащенная промежуточной прокладкой

1.4.4. Дополнительные операции

Применение дополнительных технологических операций практикуют как при необходимости обеспечить высшие классы точности и чистовой обработки поверхности готовых металлокерамических изделий (механическая обработка, калибровка), так и с целью оптимизации их химических свойств (химико-термическая обработка и различные пропитки).

1.4.4.1. При механической обработке (резанием, шлифованием, полированием и т.д.) возникают трудности, обусловленные пористой структурой обрабатываемого материала. Рабочие элементы инструмента (резцы, фрезы, абразивные диски) подвергаются разрушительному воздействию микроударов, вызывающих потребность в частой заточке или замене. Поэтому обработку осуществляют с применением твердосплавного инструмента и кругов из осо-

бо твердых абразивов, вплоть до корундовых и алмазных.

1.4.4.2. Калибрование выполняют путем продавливания спекаемых изделий сквозь имеющие необходимые сечения калибровочные отверстия в пресс-формах. Возможна калибровка как по одному, так и по ряду параметров. Благодаря калиброванию обеспечивается высокая гладкость поверхности, идеальная точность конфигурационных и размерных параметров, уменьшение пористости.

1.4.4.3. Химико-термическую обработку выполняют для повышения устойчивости изделий к коррозии и износу с применением методов:

- нитроцементации (цианирования) – азотно-углеродном насыщении поверхностного слоя изделий в высокотемпературном режиме для повышения их твердости и стойкости к износу;

- диффузионного хромирования – безэлектролизного насыщения поверхностного слоя металлокерамических

изделий с диффузией (взаимозамещением) между атомами хрома и обрабатываемого металла, в результате чего образуется стойкое и эстетичное защитное покрытие;

- нанесения защитных гальванических покрытий методом электролиза и др.

Пористая структура металлокерамики способствует активизации термохимических процессов.

1.4.4.4. Пропитка жидкими металлами.

В отношении некоторых металлокерамических материалов применяется дополнительная операция в виде пропитывания спекаемой термостойкой каркасной основы жидким расплавом компонента с меньшей в сравнении с каркасом T° плавления. При этом происходит заполнение образуемым расплавом сообщающихся пор термостойкого каркаса и, как результат, обретение готовым изделием улучшенных эксплуатационных характеристик.

ГЛАВА 2. ПОРОШКИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Вольфрамовые порошки

2.1.1. Свойства вольфрама

Вольфрам (W) – самый тугоплавкий из металлов – имеет температуру плавления $t_{пл}$ около 3400 °С. К группе его

наиболее значимых физических свойств можно причислить показатели плотности, электросопротивления, твердости, T° плавления и некоторые другие.

Основные параметры физико-химических характеристик W приведены в следующих таблицах:

Таблица 2. Физические свойства Вольфрама

Свойства	W
Атомный №	74
Атомная масса	183,84
Атомный ϕ , нм	0.282
Значение плотности при 20°С, г/см ³	19,31
T° плавления, °С	3423
T° кипения, °С	5906
Показатель теплоты плавления, кДж/моль:	33
Показатель теплоты испарения, кДж/моль:	823
Показатель молярного объема, см ³ /моль:	9,54
Показатель теплопроводности, Вт/(м·К)	172
Показатель твердости, НВ	351
Искровая характеристика	Прерывисто-краткий сноп желтых искр
Группа металлов	Тугоплавкий металл

Таблица 3. Химические свойства Вольфрама

Свойства	W
Ковалентный радиус:	170 пм
Радиус иона:	(+6e) 62 (+4e) 71 пм
Показатель электроотрицательности* (Полинг):	2,31
Электродный потенциал:	$W \leftarrow W^{3+} 0,11; W \leftarrow W^{6+} 0,69$
Степени окисляемости:	6, 5, 4, 3, 2, 0

*Примечание: Электрoтpицáтeльнoсть называют количественный показатель потенциала атома в составе молекуле оттягивать на себя себе электроны прочих атомов.

Область практического использования W в значительной мере ограничивают такие его качества, как высокая плотность, ломкость в низкотемпературной среде, малая способность препятствовать окислению в условиях высоких температур.

2.1.2. Получение вольфрама для ПМ

W в чистом виде и в составе различных соединений широко используется в порошковой металлургии.

Базовым сырьем для изготовления порошка чистого W являются минералы вольфрамитовой (Fe, Mn)WO₄ и шеелитовой (CaWO₄) групп.

Технология изготовления вольфрамового порошка предусматривает последовательное осуществление трех основных производственных стадий. Четвертой стадией можно считать компактирование порошка W в первичные заготовки – штабики.

На первоначальной стадии измельченная рудная порода подвергается

обогащению различными способами (гравитационный, флотационный, сепарационный и т.д.) для получения концентрата, содержащего до 60-70% триоксида W (ангидрид WO₃).

На промежуточной стадии полученный концентрат обогащают до более насыщенного продукта, содержащего около 98% WO₃.

Завершающая стадия процесса заключается в непосредственном получении чистого порошка W (рис. 27).



Рисунок 27. Порошок вольфрама

Чистый порошок W получают способом его восстановления из ангидрида WO₃ с применением водорода или углерода. Углеродное восстановление применяют реже, поскольку в этом случае более высока степень насыщенности WO₃ карбидными составляющими, что, в свою очередь, повышает хрупкость: такой металл труднее поддается обработке.

Самый востребованный и наиболее эффективный промышленный способ получения порошков W – восстановление его оксидов водородом (H) в температурном режиме 450-850°C. При этом размеры зерен порошка будут тем выше, чем выше T° восстановления. Процесс осуществляется в специальных электропечах (рис. 28).

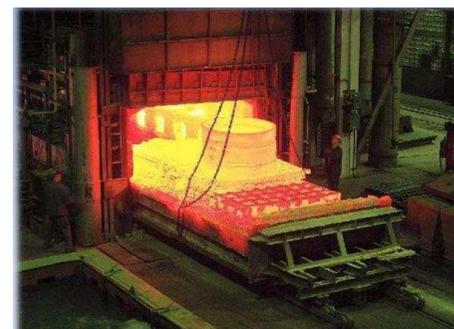


Рисунок 28. Электроиндукционная печь для восстановления W в противотоке H

Помимо указанного способа получения вольфрамового порошка практикуют также способы его производства путем распыления.

В зависимости от целей последующего использования порошки W могут

различаться по ряду критериев, важнейшими из которых являются средний диаметр зерен, насыпная плотность, показатели текучести, спекаемости и другие функциональные параметры.

Основной примесью в вольфрамовых порошках является кислород (0,076 - 0,4%). Содержание металлических примесей незначительно. Нередко в порошки вводятся легирующие присадки иных металлов для придания конечным продуктам дополнительного набора функциональных свойств.

Производство компактированного W может осуществляться двумя основными способами – металлокерамическим (штабики) и плавкой (слитки).

2.1.2.1. Металлокерамический способ.

Чистый порошок W компактируется в штабики – прямоугольные бруски поперечного квадратного сечения от 7x7 до 42x42 мм, которые могут иметь длину 275...655 мм (рис 29.).



Рисунок 29. Штабики W

С этой целью применяются исключительно порошки водородного восстановления с содержанием примесей ≤ 0,06%.

Процесс компактирования штабиков также происходит поэтапно:

- порошок W спрессовывают в заготовки будущих изделий;

- заготовки подвергают предварительному низкотемпературному спеканию до плотности 14-16 г/см³;

- для повышения плотности до 17,7 г/см³ (а значит, и прочности) заготовки подвергаются дополнительному спеканию в высокотемпературном режиме (электроиндукционный нагрев до 2200 °С в вакуумных или водородных средах);

- полученные штабики проходят финишную чистовую механическую обработку.

Штабики необходимы для последующего выпуска готовых полуфабрикатов (проволока, прутки, ленты и др.). Данный способ наиболее востребован, поскольку характеризуется возможностью осуществлять равномерное распределение частиц легирующих присадок в общей массе порошка, что особенно важно для получения ковкого вольфрама.

2.1.2.2. Способ плавки используют с целью получения более крупных, чем штабики, слитков компактного W массой от 0,200 до 3,5 т, для последующего изготовления готовой продукции методами прокатки, вытяжки, литья и т.д. Плавку чаще всего осуществляют в специальных печах электродугового и электронно-лучевого типа (рис. 30).



Рисунок 30. Плавильная печь электронно-лучевого типа

Для изготовления W мелкозернистой структуры применяют способ индукционно-дуговой плавки в гарнисаже – естественном защитном слое, образуемом коркой спеченного шлака на внутренней поверхности плавильной емкости (рис. 31).



Рисунок 31. Электроиндукционная гарнисажная печь

2.1.3. Марки вольфрамовых порошков.

Порошки W имеют вид сыпучей мелкодисперсной массы, химсостав которой может различаться сообразно составу исходного материала и размерных параметров частиц (0,81 – 6,01 мкм). Базовым компонентом каждого из порошков служит W. Возможны незначительные включения Ca, Al, C, Fe, S и других химических элементов. Наличие тех или иных добавок определяет

функциональные характеристики конечной продукции.

В таблице 4 представлены наиболее востребованные марки порошков с указанием регламентирующих нормативных актов и химического состава.

Таблица 4. Основные марки порошкового W, стандарты, применение, химический состав.

Название марки	ГОСТ, ОСТ, ТУ и основная сфера применения	Химсост., % на ед. массы
ПВ-1 (порошок вольфрамовый восстановленный)	ТУ 14-22-143-2000 (взамен ТУ 14-22-121-98)	W основн., примеси ≤ : Fe-0,007, Al-0,002, Si-0,003, Ca-0,003, Na-0,011, Ni-0,006, P-0,005, S-0,005, Mo-0,021, C-0,004, As-0,004, K-0,021, Cd-0,0004, Sn-0,0006, Pb-0,0004, Bi-0,0004, O+H2O-0,21
ПВ-2	Применяют для изготовления спеченных штабиков и литья ТВ. сплавов	W основн. примеси ≤ : Fe-0,009, Al-0,002, Si-0,004, Ca-0,006, Na-0,016, Ni-0,006, P-0,006, S-0,005, Mo-0,041, C-0,004, As-0,006, K-0,021, Cd-0,0004, Sn-0,0006, Pb-0,0004, Bi-0,0004, O+H2O-0,32
ПВЗК	ТУ 48-19-101-84	W основн., примеси ≤ : Fe-0,019, Al-0,004, Si-0,004, Ca-0,006, Ni-0,009, P-0,006, S-0,005, Mo-0,191, O+H2O-0,181
ПВ-0	Используют для нанесения покрытий на керамику в электротехнике и электронике (контакты и т.п.).	W основн., примеси ≤ : Fe-0,021, Al-0,011, Si-0,006, Ca-0,005, Ni-0,009, P-0,006, S-0,005, Mo-0,32, O+H2O-0,26
ПВ1 (вольфрам металлич. в виде порошка)		W основн., примеси ≤ : Fe<0,021, Al<0,011, Si<0,011, Ca<0,011, Ni-0,009, P<0,006, S<0,005, Mo<0,31, O+H2O<0,26
ПВТ		W ≥ 99,69, примеси ≤ : Fe-0,022, Al-0,003, Si-0,006, Ca-0,006, Ni-0,009, P-0,006, S-0,005, Mo-0,21, C-0,004, As-0,032, O+H2O-0,21, Na-0,021, K-0,021
ПВВ	ТУ48-19-72-92 Предназначены для изготовления компактного металла, твердых сплавов и др. целей	W ≥ 99,93, Fe<0,007, Al<0,002, Si<0,003, Ca<0,003, Ni-0,006, P<0,006, S<0,005, Mo<0,021, C<0,004, As<0,004, O+H2O<0,36, Na<0,012, K<0,021
ПВН		W ≥ 99,88, примеси ≤ : Fe-0,009, Al-0,002, Si-0,004, Ca-0,006, Ni-0,006, P-0,006, S-0,005, Mo-0,041, C-0,004, As-0,006, O+H2O-0,26, Na-0,016, K-0,021

Таблица 5. (продолжение) Основные марки порошкового W, стандарты, применение, химический состав.

Название марки	ГОСТ, ОСТ, ТУ и основная сфера применения	Химсост., % на ед. массы
ВП20	ТУ 48-19-32-72 Служит основным компонентом неплавящихся сварочных электродов	W основн., примеси ≤ : Fe-0,021, Al-0,003, Si-0,006, Ca-0,006, Na-0,021, K-0,021, Ni-0,009, P-0,006, S-0,005, C-0,004, Mo-0,21, As-0,032, O+H ₂ O-0,21
ВН-5	ТУ 48-19-108-74	W основн., Ni 3,51-5,01
ВЧДК	ТУ48-19-70-84 Для производства изделий сортового проката (листы, прутки, тигели и т.д.)	W-осн., примеси ≤ : Fe-0,006, Al-0,002, Si-0,003, Ca-0,003, Mg-0,002, Ni-0,006, Cu-0,004, Zn-0,002, Sn-0,0002, Cd-0,0002, Mo-0,021, P-0,005, S-0,005, C-0,021, Bi-0,0002, Pb-0,0002, As-0,004, O+H ₂ O-0,21
ПВФА	ТУ 48-19-470-89 Применяются для изготовления твердых сплавов.	W ≥ 99,934, примеси ≤ 0,068
ПВРА		W ≥ 99,934, примеси ≤ 0,068
ПВУА		W ≥ 99,934, примеси ≤ 0,068
ПВФБ		W ≥ 99,849, примеси ≤ 0,154
ПВРБ		W 99,848, примеси ≤ 0,153
ПВУБ		W ≥ 99,848, примеси ≤ 0,153
ПВТ-У		ТУ48-19-352-91 Применение в порошковой металлургии для производства деталей с улучшенными свойствами.
ПВП	ТУ 48-19-71-88 Для плазменного напыления износостойких покрытий.	W основн., Fe<0,21, Al<0,011, Ca<0,011, Mg-0,002, Mo<0,032, O+H ₂ O<0,21
ПВЧ	ТУ 48-19-57-91 Порошок вольфрама высокой чистоты используется в производстве высокосортного проката.	W основн., примеси ≤: Si-0,003, P-0,0036, S-0,0035, C-0,0071, As-0,0011, Mg-0,0011, Fe-0,006, Al-0,002, Sn-0,0002, Pb-0,0002, Cd-0,0002, Bi-0,0002, Cu-0,0011, Zn-0,0011.

Особенности марок порошкового вольфрама регламентированы соответствующими стандартами:

Таблица 6. Стандарты для порошков вольфрама

Продукция	Марки	Стандарты
Концентрат WO ₃	WO ₃	ГОСТ 213-83
Порошок вольфрамовый восстановленный	ПВ1, ПВ2	ТУ 14-22-143-2000
Вольфрам металлический высокой чистоты	ПВЧ	ТУ 48-19-57-91
Порошок вольфрамовый	ПВП-1, ПВП-2	ТУ 48-19-71-78
Порошок вольфрамовый низкоактивный, высокоактивный, технический	ПВН, ПВВ, ПВТ	ТУ 48-19-72-92
W металлический в виде порошок	ПВЗК, ПВ-0, ПВ-1	ТУ 48-19-101-84
Порошок вольфрам-никелевый	ВН-5	ТУ 48-19-108-74
Порошок вольфрамовый улучшенного качества	ПВТ-У	ТУ 48-19-352-91
Порош. W плазменного восстановления		ТУ 48-19-401-90
Порош. W марок для производства твердых сплавов	1,35; 4,0; 6,1; 9,5; 16,5	ТУ 48-19-417-86
Порошок вольфрамовый специальный	W 1,35; W 4,0; W6,1; W9,5; W16,5	ТУ 48-4205-62-2000
Порошок вольфрамовый чистый гранулированный	ВЧГ из ВЧДК	ЯеО.021.023
Порошок вольфрамовый без присадки	ВЧ-1, ВЧ-3, ВЧ-4, ВЧ-С	СУО.021.066
Заготовки из монокристаллов вольфрама	ОЧВ	ТУ 48-19-197-75

Ведущее место в плане практической востребованности занимает порошковый W марок ПВВ (порошок W высокоактивный), ПВН (порошок W низкоактивный) и ПВТ (порошок W технический), производимые из паравольфрамата аммония (NH₄)₁₀ (W₁₂O₄₁) • 5H₂O соответственно требованиям ТУ 48-19-72-92.

Показатели величины зерен в порошках данных марок приведены в табл. 7.

Таблица 7. Величины зерен по маркам порошков вольфрама

Марки	Средний диаметр частиц, мкм
ПВН (низкоактивный)	3,51 - 6,01 (наличие зерен $\phi \geq 4.2$ мкм – max. 40%)
ПВВ (высокоактивный)	0,8 - 1,71
ПВТ (технический)	3,51 - 6,01

Показатели насыпн. плотн. порошков марок ПВТ/ПВН могут варьироваться в диапазоне 3,0-15,5 г/см³. Для марки ПВВ значение данного параметра не рассматривается как браковочный критерий.

2.2. Молибденовые порошки

2.2.1. Свойства молибдена

Важнейшие достоинства молибдена (Mo) – его термостойкость, высокий модуль упругости, незначительное линейное расширение, устойчивость к коррозии, высокая механическая прочность. Эти и прочие полезные качества

обуславливают востребованность данного металла в различных промышленных отраслях.

Основные параметры физико-химических характеристик Mo приведены в следующих таблицах.

Таблица 8. Физические свойства молибдена

Свойства	Mo
Атомный №	42
Атомная масса	95,94
Параметр элементарной ячейки, нм	0,31470
Атомный ϕ , нм	0,272
Значение плотности при 20°C, г/см ³	10,2
T° плавления, °C	2610
T° кипения, °C	4612
Показатель теплоты плавления, кДж/моль:	28
Показатель теплоты испарения, кДж/моль:	590
Показатель молярного объема, см ³ /моль:	9,4
Значение удельной теплоемкости, Дж/(г·K)	0,256
Показатель теплопроводности, Вт/(м·K)	142
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ K ⁻¹	4,9
Показатель электросопротивл-я, мкОм·см	5,70
Значение модуля Юнга, ГПа	336,3
Значение модуля сдвига, ГПа	122
Козфф. Пуассона	0,30
Показатель твердости, HB	125
Искровая характеристика	Прерывисто-короткий сноп желтых искр
Группа металлов	Тугоплавкие металлы

Таблица 9. Химические свойства молибдена

Свойства	Mo
Ковалентный радиус:	130 пм
Радиус иона:	(+6e) 62 (+4e) 70 пм
Показатель электроотрицательности (Полинг):	2,16
Электродный потенциал:	0
Степени окисляемости:	6, 5, 4, 3, 2

2.2.2. Производство порошков молибдена.

Содержание редких металлов в рудах незначительно, и Mo в этом плане не составляет исключения. Вот почему его промышленная добыча из рудного сырья методом прямого восстановления экономически нецелесообразна: необходим более насыщенный металлом исходный продукт. Для этого руду прежде всего подвергают обогащению различными способами.

Существует около двух десятков минералов, в которых содержится молибден. Самым востребованным из них в промышленных целях является молибденит (MoS₂), известный под названием «молибденового блеска» (рис. 32).



Рисунок 32. Молибденит MoS₂ (60 % Mo)

Из руд, содержащих молибденит, получают более 90% Mo. Наиболее ценной в промышленном отношении считают медно-молибденовую, кварцево-молибденовую, кварцево-молибдено-вольфрамитовую и скарновую руду.

Молибден получают последовательным осуществлением ряда технологических этапов.

2.2.2.1. Обогащение руды Mo выполняют, в основном, флотационным методом, основанном на загрузке измельченной породы в емкость со специальным водным раствором. При этом не смачиваемая фракция искомого минерального сырья уносится потоком раствора, а смачиваемые частицы пустой породы тонут, оседая на дне загрузочной емкости (рис. 33).



Рисунок 33. Промышленная установка для флотации молибденовых руд

При обогащении молибденовых руд удается получить молибденитовые концентраты, в которых содержится от 92 до 96 % MoS₂. Промышленностью выпускается три марки таких концентратов, различающиеся по процентному содержанию Mo:

- KM1 (≥ 50% Mo);
- KM2 (≥ 48% Mo);
- KM3 (≥ 47% Mo).

В концентратах, получаемых из полиметаллических руд, наличие Mo обычно не превышает 25%,

в данных концентратах контролируют % включений P, As, Sn, Cu, SiO₂ и других химических элементов.

2.2.2.2. Получение ангидрида MoO₃ (триоксимолибден), используемого для выработки металлического порошкового Mo способом водородного восстановления. Сначала молибденитовый концентрат (MoS₂) подвергают окислительному обжигу, в результате чего получается огарок в виде молибденового ангидрида, загрязненного большим количеством посторонних примесей. Затем осуществляется горячая возгонка огарка (возгонкой, или сублимацией называют процесс перехода вещества из твердого агрегатного состояния, минуя фазу плавления), в результате чего удаляются посторонние примеси – очищенный MoO₃ содержит минимум 99,975 % Mo (рис. 34).

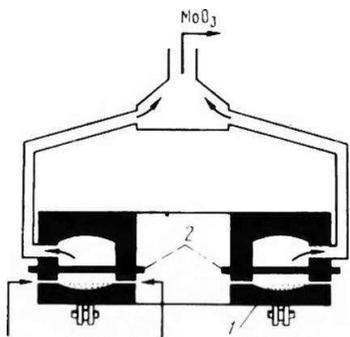


Рисунок 34. Схема возгонки ангидрида молибдена в круглой печи постоянного действия с вращающимся подом кольцевого типа (поперечный разрез)

На покрытый кварцевым песком обогреваемый вращающийся под (1)

непрерывно загружается огарок (технический MoO₃). Под действием высокой температуры огарок плавится, впитываясь в песок, и возгоняется (2). Над подом в определенном скоростном режиме прокачивается воздушный поток, который уносит пары MoO₃ и ускоряет процесс возгонки.

2.2.2.3. Получение порошка Mo.

Самый химически чистый молибден выпускают в виде порошка. Известен целый ряд технологий изготовления порошкового молибдена. Наиболее распространенным является метод восстановления ангидрида MoO₃ в среде водорода (рис. 35).

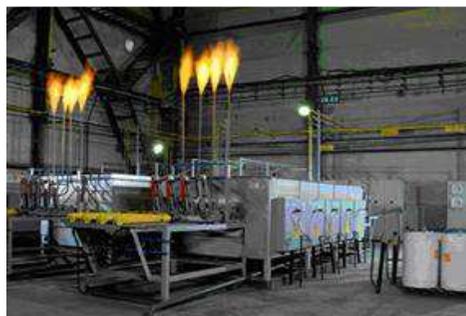


Рисунок 35. Установка для выработки порошков W и Mo водородно-восстановительным методом

Процесс восстановления происходит в 3 стадии:

- MoO₃ восстанавливается до MoO₂ при T° от 450 до 650 °C;

- Из MoO₂ при T° = 960 °C получают Mo с примесью 0,6-1,6 % O;

- Содержание O в Mo минимизируется до значений ниже 0,26-0,31% путем

восстановления в диапазоне температур от 1050 до 1150 °C.

Конечным продуктом является чистый порошок Mo со средней величиной частиц от 0,51 до 2,01 мкм.

Условия восстановительного процесса формируются сообразно целям применения получаемых порошков Mo. Необходимо, чтобы порошок, используемый для изготовления компактированных полуфабрикатов-штабиков, содержал, как минимум, 99,9% Mo, имея при этом мелкозернистую структуру. Порошок Mo для сталелитейной и чугунолитейной промышленности, входя-

щий в состав легирующих ферросплавов, должен состоять из Mo 99,01-99,63% и может иметь зерна более крупных размеров.

Величина зерен Mo в готовых порошках зависит как от аналогичного параметра исходного оксида молибдена, так и от условий проведения самого восстановительного процесса. Закономерность здесь такова, что средний размер зерен будет тем выше, чем выше T° восстановления. Путем подбора актуальных для каждого конкретного случая условий восстановления можно получать молибденовые порошки зернистостью от 0,6 до 11 мкм и более.

2.2.3. Марки и стандарты

Молибден в виде порошка представляет из себя сыпучую мелкодисперсную массу различной зернистости и процентной концентрации Mo, характеризующую устойчивостью к высоким температурам и воздействию агрессивных сред. В настоящее время выпускается ряд марок порошкового Mo с различными характеристиками, регламентируемыми нормативными актами (табл. 10).

Таблица 10. Стандартизация и основные разновидности порошкового Mo

ТУ	Типы порошков	Маркировка и применение
ТУ 48-19-316-92 ТУ 48-19-69-80 ТУ 48-19-102-82 ТУ 1741-003-00196150-90	Порошки Mo высокой чистоты	МПЧ Применяются для изготовления компактных штабиков и твердых сплавов, сварочных электродов, а также катализаторов.
ТУ 48-19-535-92 ТУ 48-19-536-92	Порошки Mo компактированные	
ТУ 1741-003-00196150-99	Порошки Mo брикетированные	
ТУ 48-19-313-79	Порошки Mo для плазменного напыления	
ТУ 14-22-160-2002	Порошки Mo восстановленные	ПМ 99,9; ПМ 99,95 Для использования в составе специальных сплавов (как легирующий элемент) и нанесения высококачественных защитных покрытий.
ТУ 14-22-168-2002 ТУ 48-19-316-80	Порошки Mo 99,8% Порошки Mo	

Ведущее место среди молибденовых порошков занимают:

- Порошки Мо высокой чистоты;
- Порошки, восстанавливаемые из оксидов Мо;
- Порошок Мо для напыления плазменным способом.

Данные продукты различаются между собой по величине зерен, процентной насыщенности Мо, характеру примесей и целям практического применения (см. табл. 11–13).

Таблица 11. МПЧ (ТУ 48-19-69-80) – молибден металлический высокой чистоты

Мо, ≥ %	Примеси, ≤ %	Средний диаметр зерен, мкм
99,67	Sn, Pb, Cd, Bi – по 0,0001, Al, Mg, As, Cu, Zn – по 0,001, Si – 0,003, S, P – по 0,004, Fe, Ni, Ca – по 0,005, C – 0,009, Na – 0,01, K – 0,08, W – 0,2, O – 0,25	5

Примечание: в порошке, имеющем характерный сероватый оттенок, практически отсутствуют посторонние добавки. Сфера применения – в производстве специальных сплавов.

Таблица 12. МПЧ (ТУ 48-19-316-92) – порошок молибденовый

Мо, ≥ %	Примеси, ≤ %	Средний диаметр зерен, мкм
99,5	Fe – 0,014, Al, Ni, Si – по 0,005, Mg – 0,003, Na – 0,015, K – 0,05, Ca – 0,007, W – 0,4, O – 0,3	5

Примечание: процент содержания примесей предельно минимален. Порошок отличается безопасностью в экологическом отношении, не причиняет вреда здоровью людей, взрыво-пожаробезопасен. Может использоваться как катализатор.

Сфера применения порошков МПЧ:

- как легирующие элементы;
- для напыления защитного слоя, повышающего износостойкость металлических поверхностей;
- как катализаторы в черной металлургии.

Таблица 13. Молибденовый порошок восстановленный (ТУ 14-22-160-2002)

Марки	Мо, не меньше %	Примеси, ≤ %	Средний диаметр зерен, мкм	Показатель насыпн. плотности г/см ³
ПМ 99,9	99,9	Fe – 0,014, Al, Ni, Si – по 0,005, Mg – 0,003, Na – 0,015, K – 0,05, Ca – 0,007, W – 0,2, Mn, Zn – по 0,001, C – 0,0075	2-4,5	0,8-1,8
ПМ 99,95	99,95	Fe – 0,01, Al – 0,003, Ni, Si – 0,005, Mg – 0,002, Na – 0,003, K – 0,008, Ca – 0,004, W – 0,013, Mn – 0,001, Zn – 0,0005, C – 0,004		

Примечание: выпускается в 2-х марках: ПМ 99,9 и ПМ 99,95. Порошок обеих марок, практически не содержащий примесей, может быть использован как катализатор.

Таблица 14. Состав восстановленных порошков Мо (Содержание примесей, % не более)

Марки	Мо, %	Fe	Al	Ni	Si	Mg	Na	K	Ca	W
ПМ99,95	99,95 min	100	30	50	50	20	30	80	40	130
ПМ99,9	99,90 min	140	50	50	50	30	150	500	70	200

Примечание: минимальное содержание зерен $\varnothing < 5$ мкм – 92,01%.

Сфера применения восстановленных порошков Мо:

- для выпуска компактированных штабиков;
- как ингредиент сварочных электродов.

Таблица 15. Порошок Мо для плазменного напыления (ТУ 48-19-313-79)

Мо, ≥ %	Примеси, ≤ %	Средний диаметр зерен, мкм
99,8	Fe – 0,03, Al, Ni, Si – по 0,01, Mg – 0,003, Na – 0,015, K – 0,04, Ca – 0,007, W – 0,08	40-80

Порошок данного типа характеризуется высокими значениями показателей твердости/износостойкости. Применяется для нанесения защитных покрытий на металлические поверхности и других целей, определяемых его эксплуатационными свойствами.

2.3. Кобальтовые порошки

2.3.1. Кобальт: определение, свойства, сферы применения

Кобальт (Co) – тяжелый металл блестящего синеватого оттенка, отличающийся высокими значениями показателей твердости, вязкости, износо- и термостойкости. В приведенных ниже таблицах представлены основные физико-механические и химические свойства Co.

Таблица 16. Физические свойства кобальта

Свойства	Co
Атомный №	27
Атомная масса	58,93
Атомный диаметр, нм	250
Значение плотности при 20°С, г/см ³	8,9
T° плавления, °С	1493
T° кипения, °С	2957
Показатель теплоты плавления, кДж/моль:	15,48
Показатель теплоты испарения, кДж/моль:	389,1
Показатель молярного объема, см ³ /моль:	6,7
Значение удельной теплоемкости, Дж/(г·К)	0,456
Показатель теплопроводности, Вт/(м·К)	100
Группа металлов	Тяжелые металлы

Таблица 17. Химические свойства кобальта

Свойства	Co
Ковалентный радиус:	130 пм
Радиус иона:	(+6e) 62 (+4e) 70 пм
Показатель электроотрицательности (Полинг):	2,16
Электродный потенциал:	0
Степени окисляемости:	6, 5, 4, 3, 2

Co в тех или иных процентных соотношениях наличествует в составе свыше трех десятков минералов, прежде всего, каролита (CuCo₂S₄), линнеита (Co₃S₄), кобальтина (CoAsS), сферокобальтита (CoCO₃), смальтита (CoAs₂) и др.

2.3.2. Порошки кобальта и их марки

Порошковый Co (рис. 36) незаменим как в сталелитейной промышленности для легирования сталей, так и в порошковой металлургии при изготовлении спеченных и литых твердых сплавов, используемых, в свою очередь, в самых разнообразных целях, включая изготовление бурового оборудования и наплавку (напыление) высокопрочного защитного слоя на металлические поверхности.



Рисунок 36. Порошок кобальта

В настоящее время производится ряд марок кобальтовых порошков с содержанием чистого Co от 99%. При этом кобальт марок K0, K1Ay, K1A, K1, K2 может выпускаться также в виде слитков, листов, полос, пластин и других полуфабрикатов. Химический состав данных марок кобальта регламентируется стандартом ГОСТ 9721-79 (табл. 18).

Таблица 18. Химический состав кобальтовых порошков марок K0, K1Ay, K1A, K1, K2 (ГОСТ 123-98)

Марки	K0	K1Ay	K1A	K1	K2
Co, ≥	99,98	99,35	99,30	99,25	98,30
Mg, ≥	0,0001	-	-	-	-
Примеси, ≤					
Al	-	-	-	-	-
Bi	0,0003	0,0004	0,0005	-	-
Fe	-	0,2	0,3	0,4	0,6
Si	0,001	-	-	-	-
Cd	0,0003	0,001	0,001	-	-
Mn	0,00005	0,03	0,05	0,07	0,1
Cu	0,001	0,02	0,03	0,03	0,08
As	0,0005	0,001	0,002	0,002	0,005
Ni	0,01	0,3	0,3	0,3	0,5
Sn	0,0003	0,0004	0,001	-	-
S	-	0,004	0,004	0,004	0,01
Sb	0,0003	0,0006	0,001	-	-
Pb	0,0003	0,0005	0,0005	-	-
C	0,005	0,02	0,02	0,03	0,1
P	0,0005	0,003	0,005	-	-
Zn	0,001	0,002	0,003	-	-

Существуют также марки кобальта, выпускаемые только в виде порошков, предназначенных для нужд ПМ. Это, прежде всего, изготавливаемый соответственно требованиям стандарта ГОСТ 9721-79 порошок Со марки ПК 1у, а также близких к нему марок ПК1 и ПК2. Их химический и гранулометрический состав приведен в таблице 19.

Таблица 19. Химический состав кобальтовых порошков марок ПК 1У, ПК1, ПК2 (ГОСТ 9721-79):

Марки	Со, ≥	ПРИМЕСИ					Утрата массы при отжиге Н
		Fe	Si	Ni	C	Cu	
ПК 1У	99,25	0,2	0,025	0,4	0,02	0,04	0,1
ПК1	99,2	0,2	0,3	0,4	0,02	0,05	0,1
ПК2	98,2	0,5	0,5	1	0,05	0,1	0,1

Примечания:

- влажность: ≥ 0,15%;
- размер зерен: < 71 мкм, зерна ≥ 71 мкм – max. 4% в партии;
- зерна размером < 45 мкм – min. 30% в партии.

2.3.3. Производство кобальтовых порошков

Основными методами изготовления кобальтовых порошков считаются термокарбонильная диссоциация, электролиз, а также термохимическое разложение/восстановление соединений Со и образуемых ими окислов.

2.3.3.1. Карбонильный метод

Порошок кобальта получают из карбонил кобальта (соединений типа Со+С) по ГОСТ 9722-97.

Процесс характеризуется двухэтапным протеканием.

1. Синтез карбонила Со. Содержащее кобальт исходное сырье вступает в реакцию с оксидом углерода, образуя карбонильное соединение.

2. Получение чистого Со путем термического разложения карбонила. На данном этапе полученный ранее карбонил подвергают нагреву до определенной температуры в присутствии восстановителя, в результате чего происходит его разложение (диссоциация) на чистый (порошковый) Со и оксид углерода, который устраняется.

2.3.3.2. Электролитический способ
Наиболее востребованный порошок Со

ПК-1у и близких к нему марок ПК1 и ПК2 получают электролитическим способом согласно ГОСТ 9721-79 (рис. 37).



Рисунок 37. Промышленная установка для получения Со электролитическим способом. Выемка готовой продукции.

В процессе электролиза сквозь растворенные в воде соединения Со или жидкие расплавы его солей пропускают постоянный ток. При этом используют два симметрично расположенных по отношению к катоду типа анодов: растворимый и нерастворимый*. Каждый из них подключается к автономному источнику питания (рис. 38). При этом чистый Со выделяется на катоде.

*Примечание: Растворимые аноды (Fe, Cu, Zn, Ag и др. окисляемые металлы) в ходе электролиза подвергаются разрушению за счет окисления, переходя в состав раствора в виде анионов.

Нерастворимые аноды (уголь, графит, свинец, платина, иридий и др. инертные элементы) под воздействием электрического тока не посылают своих ионов в раствор электролита и не разрушаются, выступая лишь в роли передатчиков электронов.

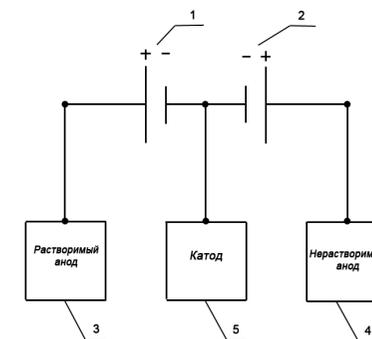


Рисунок 38. Принципиальная схема промышленной установки для получения кобальтового порошка электролитическим способом:

- 1 – источник питания №1;
- 2 – источник питания №2,
- 3 – растворимый анод;
- 4 – нерастворимый анод;
- 5 – катод.

2.3.3.3. Термохимическое разложение.

Еще одним методом получения порошкового Со является термохимическое разложение его химических соединений (окислов и солей) с последующим восстановлением (чаще всего с применением водорода в качестве реагента-восстановителя) чистого металла за счет устранения неметаллических компонентов (ТУ 1793-010-07622839-2010). Основные гранулометрические

характеристики и химические свойства термохимического порошка Со приведены в следующих таблицах.

Таблица 20. Гранулометрические характеристики термохимического порошка Со

Параметры	Номинальные значения
Насыпная плотность, г/см ³ , ≤	0,9
Условный размер зерен, мкм	0,7-1,6

Таблица 21. Химические свойства термохимического порошка кобальта

Со, ≥ % массы	Содержание элементов в общей массе, ≤ %						
	Ni	Fe	O	Mg	Mn	S	Zn
99,8	0,05	0,025	0,5	0,005	0,005	0,01	0,005
	Ca	Al	C	Cu	Si	Na	
	0,01	0,002	0,1	0,01	0,01	0,015	

Практическая востребованность порошка определяется его высокими функциональными свойствами и доступной себестоимостью.

2.3.4. Применение порошка Со в составе твердых сплавов для ПМ

Порошки Со широко применяются для легирования быстрорежущих инструментальных сталей, а также изготовления твердых сплавов, основу которых составляют карбиды тугоплавких металлов. Со здесь используется в качестве пластичного связующего компонента, делающего конечную металлокерамическую продукцию менее хрупкой. Со держащие Со твердые сплавы отличаются повышенной износо- термостой-

костью и прочностью, что позволяет использовать их в высокотемпературном режиме эксплуатации.

При производстве металлокерамических твердых сплавов порошки карбидов смешиваются с порошком кобальта. Затем происходит формирование и прессование различных инструментов, которые впоследствии подвергаются спеканию в специальных электропечах.

Наиболее востребованными в ПМ являются кобальтосодержащие сплавы 3-х основных групп:

- вольфрамо-кобальтовые сплавы группы ВК;

- двухкарбидные сплавы группы ТК на базе карбидов W и Ti;

- трехкарбидные сплавы группы ТТК на базе карбидов W, Ti и Ta.

Особенно прочный сплав образуется при соединении с порошком Со карбидов W и/или Ti. В частности, для изготовления бурового и режущего инструмента используют наиболее твердые сплавы марки ВК, производимые из микса ВК8, содержащего 8% Со и 92% WC (карбид вольфрама).

Сплавы Со с включениями Нг, W или Мо называют стеллитами.

Сплавы на базе кобальтового порошка определенных марок используют для плазменного нанесения износостойких покрытий. Слой нанесенного покрытия выполняет функцию поверхностного упрочнения деталей механизмов и рабочих кромок бурильного и режущего инструмента, эксплуатационный ресурс которых при этом увеличивается в несколько раз. Одновременно такие покрытия выполняют функцию защиты металлических поверхностей от абразивного износа.

2.3.5. Порошки композитных сплавов Со для нанесения покрытий

Сплавы на базе кобальтового порошка определенных марок (табл. 22) используют для плазменного нанесения износостойких покрытий. Слой нанесенного покрытия выполняет функцию поверхностного упрочнения деталей механизмов и рабочих кромок бурильного и режущего инструмента, эксплуатационный ресурс которых при этом увеличивается в несколько раз. Одновременно такие покрытия выполняют функцию защиты металлических поверхностей от абразивного износа.

Таблица 22. Химический состав порошков кобальтовых сплавов для нанесения покрытий

Марка	Номинальный состав, %							
	Со	Cr	W	Ni	Si	B	C	Fe
ПР-КХ30Н6ВСП (АН34)	О с н о в а	30	4,5	6	2	0,8	0,8	≤ 3
ПР-КХ30Н2ВС (АН35)		30	4,5	2	2	0	1,5	≤ 3
ПР-КХ30ВС (ВЗК)		30	4,5	1,2	2,5	≤ 0,1	1,1	≤ 2
ПР-КХ26В14С (ЗВ16К)		26	14	≤ 3	0,75	0	3,2	≤ 5
ПР-КХ33В18С		33	17,5	≤ 3	1,5	0	2,3	≤ 5

Примечания:

- размер зерен в основной фракции (мкм) – 40...50;
- твердость наплавленного слоя зависит от технологии его нанесения, при этом твердость покрытий, полученных методом плазменного нанесения – от 42 до 50 HRC.

2.4. Никелевые порошки

2.4.1. Свойства никеля

Никель (Ni) – серебристо-желтый металл, характеризуемый пластичностью, ковкостью, термостойкостью, способностью поддаваться механической обработке и сварке, а также стабильностью на воздухе за счет защищающей его от дальнейшего окисления тонкой пленки оксида NiO. К числу важнейших практических достоинств Ni причисляют высокую степень устойчивости к коррозии, в

т.ч. в условиях агрессивных сред. Эти и другие преимущества Ni обуславливают широту сферы его применения в качестве легирующего элемента при выплавке сталей и составного компонента твердых сплавов для порошковой металлургии.

Основные параметры физико-химических характеристик Ni приведены в следующих таблицах.

Таблица 23. Физические свойства Никеля

Свойства	Ni
Атомный №	28
Атомная масса	58,691
Атомный ϕ , нм	248,001
Значение плотности при 20°C, г/см ³	8,903
T° плавления, °C	1452
T° кипения, °C	2731-2916
Показатель теплоты плавления, кДж/моль:	17,615
Показатель теплоты испарения, кДж/моль:	378,61
Показатель молярного объема, см ³ /моль:	6,62
Значение удельной теплоемкости, Дж/(г·K)	0,442
Показатель теплопроводности, Вт/(м·K)	90,91
Группа металлов	Тяжелые металлы

Таблица 24. Химические свойства Никеля

Св-ва	Ni
Ковалентн. радиус:	115,01 пм
Радиус иона:	(+2e) 69,01 пм
Показатель электроотриц-сти:	1,912
Электродн. потенциал:	0
Степени окисляемости:	3, 2, 0

Ni – один из самых распространенных металлов: его наличие в коре нашей планеты приближается к 8•10⁻³,5% от общего массового состава.

2.4.2. Порошок Ni: марки и их особенности

Чистый Ni (99,1-99,95%) выпускается в форме порошков (рис. 39).



Рисунок 39. Порошковый Ni

Порошки Ni отличаются негорючестью (возможность спонтанного возгорания допустима лишь при T° ≥ 473 °C). При наличии в атмосфере в количествах ≤ 222,6 г/м³, порошковый Ni безопасен во взрыво- пожарном отношении. По степени токсичности (2-й класс по ГОСТ 12.01.007-76) принадлежит к категории высокоопасных веществ.

Номенклатура марок порошков Ni весьма обширна, включая в себя разновидности, характеризующиеся по таким основным критериям, как химический состав, величина зерен и насыпная плотность.

Наиболее востребованными для ПМ являются следующие типы порошков Ni, различающиеся по способу получения:

- тип ПНК (порошки Ni карбонильного генеза);
- тип ПНЭ (порошок Ni электролизного генеза).

В категории карбонильных порошков Ni наивысшим спросом пользуются марки ПНК-УТ1, ПНК-УТ2, ПНК-УТ3, ПНК-1Л5, ПНК-1Л6. Электролизные марки ПНЭ-1 и ПНЭ-2 в общем и целом сопоставимы между собой в плане практической значимости, значительно превышая уровень спроса на марки ПНК.

Химико-гранулометрический состав порошков ПНК/ПНЭ нормируется по ГОСТ 9722-97.

Эксплуатационные свойства порошков Ni во многом определяются характеристиками как химсостава, так и зерен металла. Так, зерна порошков ПНК имеют сферическую, а порошков ПНЭ – дендритовидную конфигурацию. Значимыми характеристиками для практического использования являются также величина самих зерен и показатель насыпной плотности.

Величина зерен порошков ПНК/ПНЭ по маркам приводится в табл. 25.

Таблица 25. Показатели величины зерен в порошках ПНК/ПНЭ

Марка	Величина зерен, мкм	Возможные несоответствия
ПНК-УТ1 ПНК-УТ2 ПНК-УТ3 ПНК-УТ4 ПНК-ОТ1 ПНК-ОТ2 ПНК-ОТ3 ПНК-ОТ4	≤ 20	В массе каждой партии допустимо содержание зерен величиной >20 мкм в количестве не > 20%
ПНК-1Л5 ПНК-1Л6 ПНК-1Л7 ПНК-1Л8	≤ 20	В массе каждой партии допустимо содерж. зерен величиной >20 мкм в количестве не >15 %
ПНК-2К9 ПНК-2К10	71...101	В массе каждой партии допустимо содерж. зерен иных величин в количестве ≤ 20%
ПНЭ-1	≤ 71	В массе каждой партии допустимо содерж. зерен величиной > 71 мкм в количестве ≤ 4%
ПНЭ-2	≤ 250	В массе каждой партии допустимо содерж. зерен величиной > 250 мкм в количестве ≤ 3%

Сообразно химическому составу порошки ПНК делят на группы У, О, 1, 2. При этом в группах У и О может наличествовать min. 99,91%, а в группах 1 и 2 – min. 99,71% Ni.

По насыпной плотности порошки ПНК делят на группы Т, Л, К, каждая из которых имеет свои подгруппы:

- группа Т – тяжелый, подгруппы 1, 2, 3, 4;
- группа Л – легкий, подгруппы 5, 6, 7, 8;
- группа К – крупнозерновой, подгруппы 9, 10.

Порошки ПНК У, О, 1 и 2 могут быть выполнены в параметрах насыпной плотности, приведенных в табл. 26.

Таблица 26. Соответствие групп порошков ПНК по химическому составу и насыпной плотности

Группа по хим. составу	Группа по насыпной плотности	Подгруппа по насыпной плотности
У	Т	1, 2, 3, 4
О	Т	1, 2, 3, 4
1	Л	5, 6, 7, 8
2	К	9, 10

Порошки ПНЭ по параметрам насыпной плотности делят на гр. 1 и 2, каждая из которых содержит min. 99,51% Ni.

В табл. 27 приводятся параметры насыпной плотности для основных марок порошков ПНК/ПНЭ.

Таблица 27. Основные марки порошков ПНК/ПНЭ и параметры их насыпной плотности.

Марки и подгруппы (в скобках)	Насыпн. плотн.
ПНК-ОТ1 (1)	3.0-3.5 г/см ³ .
ПНК-ОТ2 (2)	П 2.51-2.99 г/см ³ .
ПНК-ОТ3 (3)	1.91-2.5 г/см ³ .
ПНК-ОТ4 (4)	1.41-1.90 г/см ³ .
ПНК-1Л5 (5)	1.01-1.40 г/см ³ .
ПНК-1Л6 (6)	0.81-1.00 г/см ³ .
ПНК-1Л7 (7)	0.61-0.80 г/см ³ .
ПНК-1Л8 (8)	0.45-0.60 г/см ³ .
ПНК-2К10 (10)	≥1.2 г/см ³
ПНК-2К9 (9)	1.3-1.7 г/см ³ .
ПНК-УТ1 (1)	3.0-3.5 г/см ³ .
ПНК-УТ2 (2)	2.51-2.99 г/см ³ .
ПНК-УТ3 (3)	1.91-2.5 г/см ³ .
ПНК-УТ4 (4)	1.41-1.90 г/см ³ .
ПНЭ-1	3.4 г/см ³ .
ПНЭ-2	5.0 г/см ³ .

Помимо указанных выше, существуют порошки, получаемые посредством распыления воздушным или инертно-газовым потоком из Ni марок Н1, Н2 и Н3, а также из хромо-никелевой стали марок ОХ18НЮ и Х18Н9 (ГОСТ 14086-68). Промышленно значимыми счита-

ются три марки такой продукции: ПР-ОХ18НЮ, ПР-Х18Н9 и ПР-Н, где П – порошок, Р – распыленный, Х – Cr, Н – Ni. Цифровые обозначения после букв указывают на количественное содержание.

Сообразно гранулометрическим показателям данные порошки изготавливаются в 7 фракционных категориях, каждая из которых может поставляться в подгруппах А и Б, различающихся по параметрам насыпной массы и величины частиц. В общей массе поставляемой продукции обеих групп возможно наличие лишь ≤ 15% частиц, отличающихся размерами от зерен основной фракции. Наличие посторонних включений в порошках недопустимо. Значения их относительной влажности не должны быть > 0,2%.

Производятся также порошки Ni, изготавливаемые методом восстановления оксидов/солей Ni, используемые, в своем большинстве, для производства пористых фильтров.

2.4.3. Способы изготовления порошков Никеля

Порошки Ni для нужд ПМ получают с применением следующих основных методов:

- карбонильным;
- электролитическим;
- восстановительным.

2.4.3.1. Порошки ПНК производят методом термической диссоциации карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (рис. 40).

Процесс имеет двухстадийное течение.

На 1-й стадии измельченное никельсодержащее сырье подвергается воздействию монооксида углерода, в результате чего образуется карбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

На 2-й стадии происходит непосредственно процесс термодиссоциации – разложения карбонила $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при нагреве в присутствии восстановителя (чаще всего водорода) на чистый Ni (порошок) и удаляемый монооксид углерода CO.

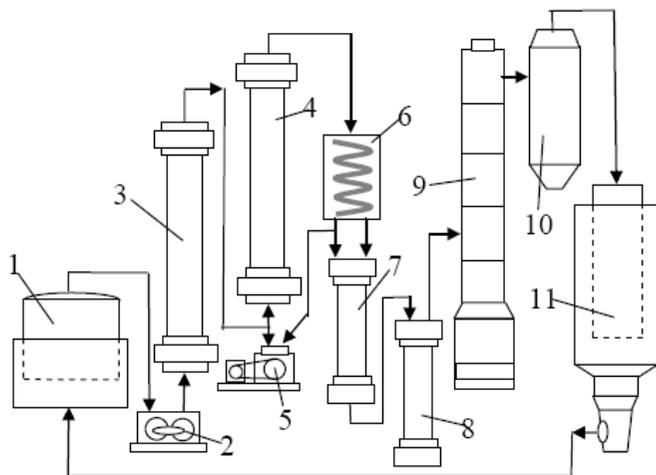


Рисунок 40. Схема промышленной установки для получения порошка карбонильного никеля

CO из газгольдера (1) поступает в компрессор (2) и под давлением нагнетается в емкость высокого давления – ресивер (3), а оттуда – в колонну синтеза карбонила (4), где в заданном температурном режиме CO вступает в реакцию с исходным сырьем. При этом циркуляционный насос (5) обеспечивает непрерывную циркуляцию CO и его насыщение парами Ni. Затем газообразный неочищенный карбонил пропускается через холодильник (6), где охлаж-

дается, после чего скапливается в виде конденсата в специальной накопительной емкости (7). После этого жидкий карбонил поступает в сосуд (8) для его сбора, а оттуда направляется в ректификационную колонну (9), в которой насыщенные примесями тяжелые фракции оседают на вертикально расположенных друг над другом тарельчатых пластинах. Очищенный карбонил-ректификат наивысшей фракции поступает в накопитель (10), а затем – в дис-

социатор (11), где разделяется на выпадающие в виде порошка дисперсные частицы чистого Ni (впоследствии сортируются на ситах по маркам) и газообразный CO, вновь поступающий в газгольдер для продолжения процесса.

2.4.3.2. Порошки ПНЭ изготавливают методом электролиза.

Согласно технологии, сквозь электролит в виде раствора/расплава оксидов/солей Ni пропускают постоянный ток. В ходе процесса на катоде промышленной установки выделяется чистый металл (рис. 41).



Рисунок 41. Электролизные ванны для промышленного получения порошков ПНЭ

2.4.3.3. Сущность восстановительного метода получения чистого порошкового Ni из солей металла заключается в устранении посторонних включений (кислород, солевой остаток). Восстановитель, в качестве которого чаще всего используют водород, образует с неметаллическими компонентами стойкие соединения, которые легко удаляются. Выделяющийся в ходе реакции чистый порошкообразный Ni подвергается суш-

ке, обработке термическим путем и отсеву.

2.4.4. Применение порошкового Ni.

Порошковый Ni всех марок незаменим в металлургической, электронной, электротехнической, химической, аэрокосмической, судостроительной, станкоинструментальной, добывающей, ювелирной и прочих производственных отраслях. Широчайшую сферу его практического использования обуславливает наличие множества ценных свойств, включая устойчивость к воздействию разрушающих химических сред и вызываемой ими коррозии, механо- и термостойкость, прочность/пластичность/ковкость и многие другие полезные качества.

С применением данного металла, в частности, изготавливают:

- легирующие ферросплавы для черной металлургии;
- твердые сплавы для порошковой металлургии;
- лопатки турбин;
- катализаторы для ускорения химических реакций;
- электроконтакты и электроаккумуляторы;
- электромагниты;
- электроды для сварки;
- фильтрующие элементы;

- защитные и восстановительные покрытия;
- композитные клеи;
- порошковые красители;
- другую продукцию.

Благодаря природному блеску Ni находит применение в производстве монет, ювелирном и декоративно-

прикладном искусстве (в составе сплавов благородных металлов либо для их имитации).

Помимо этого, сферу производства продукции из порошкового никеля расширяет богатейший ассортимент порошков, легированных для получения желаемых дополнительных свойств такими металлами, как W, Cu, Cr, Co, Ti и их соединения.

ГЛАВА 3. КОМПОЗИТНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1. Карбиды

3.1.1. Определение и общие характеристики

Карбиды (от лат. *carbo* – уголь) – группа стойких химических соединений, образуемых металлами в связке с углеродом (C). К карбидам относят также углеродные соединения некоторых неметаллов, в частности, бора (B) и кремния (Si). Углерод в составе карбидов характеризуется более высокой степенью электроотрицательности в сравнении с прочими составляющими, что дает основания не причислять их к категориям оксидов и галогенов.

Наиболее значимыми в практическом отношении технологическими качествами карбидов считаются высокие показатели их прочности, термостойкости, химической инертности. Так, карбиды WC/W₂C, TaC, TiC, MoC, ZrC, B₄C и SiC, сравнимые твердостью с корундами, не разлагаются даже в режиме экс-

тремальных температур и слабо растворимы в самых агрессивных кислотных средах.

Для получения карбидов могут использоваться как непосредственно чистые элементы, так и различные методы синтеза (углеродное восстановление, осаждение из газовой фазы, электролиз расплавов солей и т.д.). Промышленными партиями карбиды выпускают в порошкообразном виде (категория спеченных карбидов) или как специальные отливки (категория литых карбидов) (рис. 42)



Рисунок 42. Образцы промышленных карбидов

3.1.2. Общефизические свойства карбидов

Наряду со многими другими соединениями элементов таблицы Менделеева, карбиды имеют определенную гамму свойств, обуславливающих их востребованность в строительной, промышленной и горнодобывающей сферах деятельности.

К категории важнейших общих качеств, которыми характеризуются все промышленные карбиды, можно отнести следующие.

1. Высокие показатели твердости — в сравнении с чистыми элементами их карбиды отличаются значительно большей твердостью, что делает возможным применение в различных промышленных сферах. Так, одними из самых твердых веществ считаются вольфрамовые карбиды (9 из 10 баллов по шкале Мооса, используемой для определения твердости минералов).

2. Более высокая T° плавления в сравнении с аналогичным показателем соответствующих чистых металлов и неметаллических карбидообразующих элементов.

3. Спротивляемость коррозионным воздействиям и негативному влиянию атмосферных факторов.

3. Высокая степень теплопроводности и термостойкости.

3.1.3. Способность к гидролизу

Многие карбидные соединения реагируют с H₂O. Некоторые (наприм., карбид Ca) – гидролизуются сразу, без дополнительных операций, иные – только в контакте с водяным паром, разогретым до температур свыше 1000°C (наприм., в случае с карбидом Si – до 1850°C). Способность к реагированию при этом обуславливается характером атомарных связей. В результате взаимодействия карбидов с водой могут быть образованы те или иные углеводороды вследствие диффузии водорода из H₂O с углеродом, содержащимся в карбиде.

Предугадать состав получаемых углеводородов (возможно образование предельных и непредельных композиций), вполне реально, учитывая валентность углерода, который содержится в составе исходного вещества

Так, в составе молекулы карбида кальция CaC₂ содержится ион углерода. Следовательно, существует возможность реакции присоединения к нему двух положительно заряженных ионов водорода, в результате чего будет происходить выделение ацетилена C₂H₂. Аналогичным путем из алюминиевого карбида Al₄C₃ станет выделяться метан CH₄. Почему именно метан, а не, как, вроде бы, должно случиться, пропан C₃H₁₂, ведь ион углерода в данном случае имеет отрицательный потенциал 12.

Ответ не сложен: предельное количество атомов Н определяют формулой $2n+2$, где n – показатель количества атомов С.

3.1.4. Классификация по типам

Поначалу карбиды принято было классифицировать, ставя во главу угла их стойкость к воздействию H_2O и кислотных сред, а также по характеру газов, выделяемых при разложении.

Принятую позднее классификацию, актуальную по сегодняшний день, основывают на типе межатомной связи, обуславливающей набор конкретных свойств. Согласно ей карбиды условно подразделяют на три основных типа: солеобразные с ионной связью, ковалентные и металлоподобные (рис. 43).

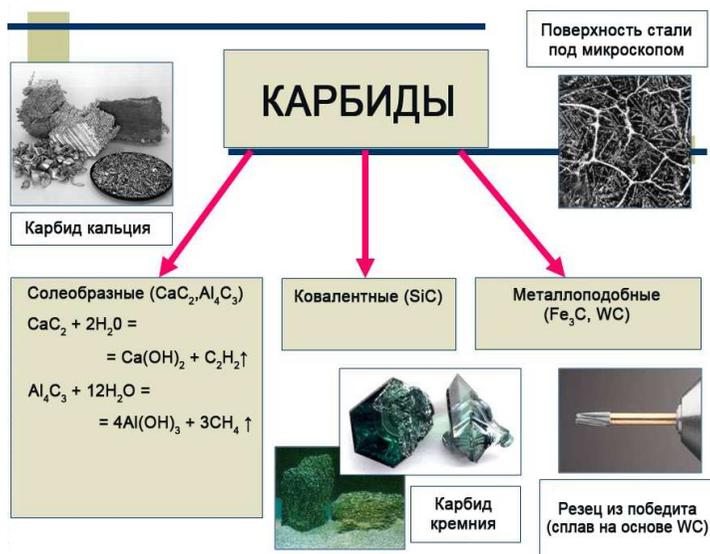


Рисунок 43. Типология карбидов

В таблицах 28 и 29 приведены, соответственно, наборы основных характеристик ионных, а также ковалентных и металлоподобных карбидов.

Таблица 28. Характеристики солеобразных (ионных) карбидов

Карбид	Сингония	Т пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{обр}^\circ$, кДж/моль
Li_2C_2	Ромбич.	800 (с разл.)	1,3	- 59,46
Na_2C_2	Гексагон.		1,6	17,12
K_2C_2	То же		1,62	
Be_2C	Кубич.	2400	2,44	- 59,26
MgC_2	Тетрагон.	2300	2,073	- 87,99
CaC_2	То же		2,204	- 58,49
BaC_2	»		3,895	- 75,42
Al_4C_3	Ромбоэдрич.	2100	2,95	- 206,900
LaC_2	Тетрагон.	2360	5,35	- 91,23
CeC_2	То же	2290	5,60	- 62,85
ThC_2	Моноклинная	2655	9,736	- 125,28
UC_2	Тетрагон.	2350	11,79	- 91,76

* Модуль упругости 320 ГПа, микротвердость 26,9 ГПа.

Таблица 29. Характеристики ковалентных и металлоподобных карбидов

Карбид	Сингония	Т.пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{обр}^\circ$, кДж/моль	Модуль упругости, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Микротвердость, ГПа
TiC	Кубич.	3257	4,92	- 231,70	460	196	31,70
ZrC	То же	3530	6,66	- 199,86	355	165	29,50
HfC	»	3890	12,67	- 227,09	514	225	28,30
VC	»	2648	5,48	- 102,02	430	159	24,80
NbC	»	3613	7,82	- 140,78	345	202	21,70
TaC	»	3985	14,40	- 144,97	291	220	17,20
Cr_3C_2	Ромбич.	1895	6,74	- 98,04	380		18,00
Mo_2C	Гексагон.	2522	9,18	- 45,67	544		14,99
WC	То же	2720*	15,6	- 35,2	720		17,16
Fe_3C	Ромбич.	1650	7,69	25,05			
B_4C	Ромбоэдрич.	2450	2,52	- 62,00	450		49,1
SiC	Кубич.	(с разл.)	3,208	- 71,900	394		33,00
SiC	Гексагон.	2540 (с разл.)	3,217				

* Т-ра разложения по перитектич. р-ции.

3.1.4.1. Первый тип

В состав первого типа входит категория так называемых солеобразных карбидов, главным отличительным признаком которых является наличие ионной связи.

Данные карбиды образованы металлами щелочной и щелочноземельной групп, редкоземельными элементами, актинидами, а также алюминием. Они широко востребованы для корректирования химических реакций (используются с целью раскисления, восстановления и катализа).

Солеобразные (ионные) карбиды, вступая во взаимодействие с H_2O и водокислотными средами, активно разлагаются с выделением значительного объема метана (CH_4) либо ацетилена (C_2H_2) и образованием различных углеводородов, сопровождаемым выпадением в осадок металлических гидроксидов. По данному признаку их, в свою очередь, подразделяют на 2 подтипа – метанидов и ацетиленидов.

Кристаллы метанидов – бесцветные и прозрачные – в соединении с водой и кислыми водными средами разлагаются с выделением CH_4 . К наиболее востребованным метанидам относятся карбиды MgC_2 , Mg_2C , Al_4C_3 и Be_2C .

Ацетилениды в ходе гидролиза выделяют ацетилен (этин) C_2H_2 . Наиболее популярен метод получения ацетилена путем гидролиза карбида кальция: $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$. Вот почему среди ацетиленидов едва ли не самым

актуальным в промышленном отношении, особенно для газосварочных процессов, считают именно карбид CaC_2 , нередко именуемый в обиходе «топливом для сварки».

Генерируемый при гидролизе CaC_2 ацетилен C_2H_2 незаменим для газосварки и резки тугоплавких металлов, поскольку в кислородной среде T° пламени ацетиленовой горелки может достигать $3200^\circ C$ и даже превышать это значение, что, в среднем, более чем вдвое выше, чем T° плавления самих металлов.

Для обеспечения безопасной работы с ацетиленом его производство на основе CaC_2 осуществляют с применением специальных генераторов (рис. 44).

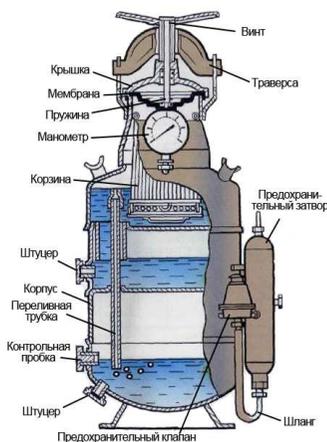


Рисунок 44. Сварочный генератор ацетилена

Корпус устройства состоит из пары последовательно расположенных в вертикальной плоскости камер: нижней

промывочной и верхней газогенерирующей с жестко приваренной крышкой, через отверстие в которой в закрепленный под крышкой короб вставляют корзинку с CaC_2 . Крышка герметично притягивается к верху горловины и фиксируется винтом.

В генератор заливают воду, пропускаемую сквозь короб. C_2H_2 , образуемый в ходе гидролиза, через переливную трубку поступает в заполненный водой бак промывочной камеры. Проходящий через водяной затвор ацетилен подвергается охлаждению и через клапанное устройство поступает в шланг, соединенный с горелкой либо резаком.

Чтобы избежать вступления промышленных партий CaC_2 в реакцию с атмосферными парами H_2O и неконтролируемого выделения в атмосферу ядовитого и крайне пожароопасного ацетилена, хранение CaC_2 , согласно нормативам, регламентируемым ГОСТ 1460-81, осуществляют в азотной среде, в герметичных стальных барабанах емкостью 100 дм^3 , изготавливаемых по ГОСТ 5044-79 (рис. 45).

Заполненную CaC_2 тару, в свою очередь, хранят только в закрытых помещениях, имеющих соответствующий класс пожарной безопасности, строго соблюдая весь комплекс соответствующих мер.

Выделение C_2H_2 происходит также в ходе гидролиза Na_2C_2 , K_2C_2 и других ацетиленидов.



Рисунок 45. Стальные герметичные емкости с упакованным в них карбидом кальция, предварительно уложенным в заполняемые азотом полиэтиленовые пакеты.

Все металлы щелочной группы гидролизуются очень активно. Так, при соединении CaC_2 с H_2O сразу же возникает сильный взрыв с мгновенным разложением образующегося C_2H_2 и выделением свободного углерода. Поэтому реакцию $K_2C_2 + 2H_2O = 2KOH + C_2H_2 \uparrow$ проводят, постепенно пропуская над карбидным слоем водяной пар.

В некоторых случаях возможно получение карбидов ацетиленидного типа путем прокачки C_2H_2 сквозь растворы металлических солей (например, карбиды Ag , Cu , Au , Hg и др). Ацетилениды получают также воздействием C_2H_2 на свободные щелочные металлы.

3.1.4.2. Второй тип

Ко второму типу причисляют линейку так называемых ковалентных карбидов, образуемых кремнием (SiC) и бором (B_4C , $B_{12}C_3$).

В периодической таблице данные элементы соседствуют с углеродом, чем обусловлена близость размерных атомарных характеристик и свойство электроотрицательности.

Образование данных соединений происходит при частичном замещении в алмазной кристаллорешетке атомов С на атомы В и Si, чем обусловлена их близость к алмазу по ряду физико-химических свойств, включая исключительную твердость и жаростойкость, прочность межатомных связей, химическую нейтральность. Набором этих и других полезных качеств обусловлена промышленная ценность карбидов Si и В.

Так, важнейшей областью применения ковалентных карбидов является изготовление на их основе сверхтвердых сплавов, близких по твердостным показателям к корундам (рис. 46).

На базе ковалентных карбидов осуществляется и производство шлифовально-полировальных абразивных кругов для обработки металлических поверхностей (рис. 47), а также линейки огнеупоров и нагревательных элементов, без которых становятся невозможными высокотемпературные производственные технологии.



сплавов на базе ковалентных карбидов методом плавки в индукционной печи.



Рисунок 47. Сверхтвердые абразивные круги из карбида B_4C



Рисунок 48. Карбид кремния, обладающий свойствами полупроводника, широко используется в производстве светодиодов

Широко используют группу карбидных соединений данного типа в производстве полупроводниковой продукции (рис. 48.).

На основе бора образуется два карбида, имеющих четко выраженную структуру – это B_4C и $B_{12}C_3$. Наиболее используемым в промышленных целях является первый из них, имеющий вид черных кристаллов с присущим им характерным блеском. Данный карбид в композиции с изотопом ^{10}B применяют в качестве необходимого для атомной энергетики поглотителя нейтронов.

Чистый кристаллический карбид SiC (карборунд) бесцветен. Тем не менее, при наличии тех или иных примесей, кристаллы карборунда могут иметь широкую гамму цветовых оттенков, вплоть до темно-бордового, густо-фиолетового или даже черного. По кристаллической структуре SiC схож с алмазом: его получают путем замены половины атомов С в решетке алмаза на атомы Si. Карбид кремния в сравнении с карбидами бора более хрупок, но зато он более стоек в химическом отношении, окисляясь только при $T^\circ > 1000^\circ C$ и частично растворяясь лишь в царской водке (смесь соляной и серной кислот). SiC получают только искусственным путем: в природе он почти не встречается, за исключением разве что ничтожного количества чрезвычайно редкого минерала — муассанита, имеющего внеземное (метеоритное) происхождение.

3.1.4.3. Третий тип

К третьему типу причисляют категорию металлоподобных карбидов, образуемых металлами IV–VII групп таблицы Менделеева, а также Co, Fe и Ni.

Металлоподобные карбиды имеют иную структуру, чем солеобразные и ковалентные. В их кристаллорешетках атомы С, отличающиеся скромными размерными параметрами, не объединены с атомами металлов, свободно размещаясь в промежутках между ними. Данный фактор обуславливает разнообразие химсостава карбидов даже в рамках одного металла. Так, на базе Cr могут быть образованы карбиды Cr_3C_2 , Cr_4C , Cr_7C_3 и другие. Именуемые еще карбидами внедрения, подобные вещества обычно имеют высочайшую степень жаропрочности и твердости. Уместно подчеркнуть, что карбиды TaC и HfC являются самыми тугоплавкими из всех химических соединений, имея, соответственно, T° плавления 3986 и 3892 $^\circ C$.

Карбидам металлоподобного генеза присущи также высокие значения электропроводности и невосприимчивости к воздействию агрессивных сред. Вот почему их столь актуально применять в различных металлургических отраслях, в т.ч. в порошковой металлургии. Так, в частности, с помощью карбидов Fe_3C , Cr_3C_2 и MoC осуществляют поверхностную цементацию сталечугунных изделий, а на базе карбидов WC, TiC, TaC, VC с демпфирующими добавками Co и других смягчающих химических элемен-

тов производят твердые сплавы, необходимые для нанесения термостойких покрытий на детали машин и механизмов, производства электротехнической продукции, металлорежущего и породо-разрушающего оборудования.

Среди металлоподобных карбидов наиболее значимыми с практической точки зрения являются карбиды вольфрама.

3.2. Карбиды вольфрама

Вольфрамовые карбиды подразделяются на две разновидности – монокарбид WC и полукарбид W_2C . Первый в сравнении со вторым отличается меньшей устойчивостью и твердостью, зато, в противоположность W_2C , он образует кристаллы в расплавленном вольфраме (рис. 49).

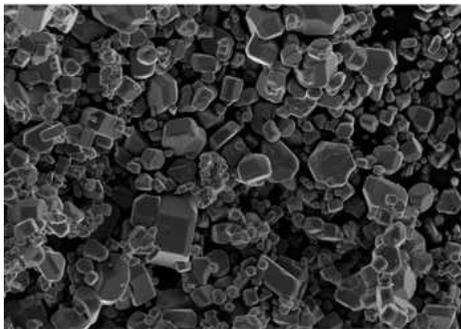


Рисунок 49. Кристаллы WC под микроскопом

В отличие от монокарбида WC полукарбид W_2C является более термостойким и сравнительно быстро внедряется в твердые растворы WC с Fe, Co и др. металлами. Помимо, этого, к полезным свойствам полукарбида вольфрама

можно причислить исключительную износостойчивость.

Для промышленного применения актуально каждое из данных химических соединений.

Набор физикомеханических характеристик WC и W_2C определяется их дисперсностью, степенью химической чистоты, а также зависит от технологии получения, и, как следствие, от планируемой сферы практического использования.

3.2.1. Методы получения вольфрамовых карбидов

К практически значимым причисляют следующие промышленные методы производства карбидов вольфрама.

3.2.1.1. Метод углеродного насыщения.

Самым распространенным методом получения карбидов WC и W_2C является прокаливание смеси сажи с порошком чистого W, восстановленного из WO_3 , при температуре $\geq 1300^\circ C$

Взятые в требуемом соотношении порошки W и сажи подвергают сухому смешиванию в барабанной или шаровой мельнице, а затем – брикетированию. После этого полуфабрикат прокаливают в печи непрерывного действия, где и происходит процесс карбидизации – химического взаимодействия W и C с целью получения стойкого соединения, в коем атомы углерода пребывают в химически связанном состоянии

с атомами металла. Чтобы защитить спекаемую смесь от окисления, синтез карбида проводят в водородной среде. Взаимодействие C и H в высокотемпературном режиме ($\geq 1300^\circ C$) приводит к образованию ацетилена (C_2H_2), который мгновенно выгорает. Рабочим тепловым режимом карбидизации для мелкодисперсных порошков W является температура около $1350^\circ C$, а для крупнодисперсных – около $1650^\circ C$ при времени прокаливания 1,5-2,5 часа соответственно. По окончании термообработки партия слегка спекшихся карбидных брикетов поступает в мельницу, где измельчается до состояния порошка, просеиваемого, в конечном итоге, сквозь отверстия калибровочных сит. Релит вольфрамового карбида получают путем расплавления полученных спеченных брикетов с последующим размолом образовавшегося слитка.

3.2.1.2. Метод углеродного восстановления трехоксида вольфрама с сопутствующей карбидизацией.

Реакция восстановления WO_3 осуществляется через газовую фазу в присутствии CO и H. В отличие от описанного выше, данный метод является комбинированным, объединяя в себе как восстановление, так и карбидизацию W, поскольку в состав исходной шихты добавляют требуемый для синтеза карбида объем сажи.

3.2.1.3. Метод восстановления соединений W с последующей карбидизацией.

Еще один промышленный метод карбидизации W заключается в нагревании до $860-1100^\circ C$ в метановодородной среде смеси, которую составляет вольфрамовая кислота (моногидрат триоксида вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$) в сочетании с WO_3 .

3.2.1.4. Электролиз солевых расплавов.

Карбид вольфрама получают также, подвергая электролизу смеси расплавов тетрабората или карбоната натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и Na_2CO_3 соответственно), фторида лития (LiF) и трехоксида вольфрама (WO_3).

3.2.1.5. Карбид вольфрама монокристаллический.

Получение монокристаллического вольфрамокарбида осуществляется путем выращивания монокристаллов WC из микса Co-40%WC, расплавленного в тигле из Al_2O_3 при $1620^\circ C$. Расплав после гомогенизации остужают до $1520^\circ C$ в низкоскоростном режиме (не более $1-3^\circ C/мин.$) и выдерживают на протяжении 13 час. Затем расплав подвергают охлаждению с последующим растворением образовавшейся кобальтовой матрицы в среде кипящей концентрированной HCl.

3.2.2. Технологические свойства карбидов вольфрама

К важнейшим технологическим свойствам вольфрамовых карбидов относят высокие значения их твердости (в т.ч. при повышенных температурах), износостойкости и тугоплавкости, обусловленные прочностью межатомных связей в кристаллах WC/W₂C. Их, как и карбиды иных твердых металлов, характеризуют также металлическая проводимость и положительный коэффициент электросопротивления.

К основным свойствам чистого монокарбида WC (≥ 98%) можно причислить:

- предельную прочность изгиба (МПа) – ≥ 1020;
- предельную прочность сжатия (МПа) – ≥ 9510;
- значение модуля упругости (ГПа) – 69,3;
- значение ударной вязкости (кГм\см²) – 1,21...1.31;
- значение твёрдости (Роквелл, HRA) – ≥ 90;
- значение плотности (г\см³) – 15,1...15,52;
- значение эрозионной стойкости (10-6 моль) – 0,31...0,81.

Характерно, что при высоких показателях T° плавления карбидов WC/W₂C, значения их термостойкости являются весьма низкими. Этот кажущийся парадокс можно объяснить жесткостью кри-

сталлической структуры данных соединений, и, значит, почти полным отсутствием терморасширения. В то же время вольфрамокарбидам присущи высокие показатели теплопроводности, возрастающей у WC по мере повышения T° нагрева вдвое быстрее, нежели у W₂C.

Карбиды WC/W₂C обладают неплохой электропроводимостью, значение которой у WC почти вчетверо превосходит показатель данного параметра у W₂C. По мере нагрева значения удельного электросопротивления обоих карбидов возрастают, а показатели упругости – пропорционально снижаются. Именно поэтому вольфрамокарбиды легко подвергаются электрофизической обработке: при локальном воздействии электрического искрового либо дугового импульса, других высококонцентрированных источников тепловой энергии, наблюдается резкий рост температуры, способствующий размерной деструктуризации этих соединений в обрабатываемой области.

3.2.3. Практическое применение

Сферы промышленного использования карбидов вольфрама во многом определяются их механическими характеристиками – твердостью и хрупкостью. В свою очередь, микротвердость зерен зависит, главным образом, от температурного режима, в котором происходит процесс карбидизации. Показатели пористости в данном случае менее значимы. По мере возрастания температурных значений и сопутствующего роста

активности атомов W и C дефекты зерен самоустраиваются, способствуя увеличению конечной микротвердости соединений. При этом анизотропия свойств проявляется слабее по сравнению с аналогичной характеристикой металлов.

Значения упругости вольфрамовых карбидов являются наивысшими для класса вольфрамо-углеродных соединений, возрастая на фоне роста пористости. Данный фактор важен для карбидосодержащих изделий, которые предполагается эксплуатировать в знакопеременных нагрузочных условиях. Показатели пластичности карбидов WC и W₂C малозначительны (≤ 0,016%) и не ухудшают полезных свойств.

Чистые вольфрамокарбиды используют в основном с целью нанесения на металлические детали защитно-упрочняющих покрытий (рис. 50).



Рисунок 50. Деталь с нанесенным на нее покрытием из карбида вольфрама.

Наличие поверхностного карбидовольфрамового покрытия обуславливает значительное повышение устойчивости к износу и эрозионным воздействи-

ям, препятствует образованию окалины. При этом значение фактора хрупкости минимизируется благодаря предельно малой толщине наносимого карбидонасыщенного слоя, исчисляемой десятками микрон.

3.2.4. Методы формирования карбидовольфрамовых покрытий

Чаще всего применяются такие распространенные технологии формирования тонкослойных карбидовольфрамовых покрытий, как:

- метод газопламенного напыления;
- метод плазменного напыления;
- метод детонационного газотермического напыления.

3.2.4.1. Газопламенное напыление

В ходе газопламенного напыления (рис. 52) мелкодисперсный карбидовольфрамовый порошок плавится ацетиленокислородным пламенем, температура которого может достигать 21000°С. При этом частицы в потоке раскаленного газа перемещаются со скоростью от 155 до 215 м/с, обретая высокий энергетический потенциал, что позволяет им быстро заполнять пространство микропустот на обрабатываемой металлической поверхности и формировать на ней при застывании тончайший слой прочного покрытия.



Рисунок 51. Метод газоплазменного напыления

3.2.4.2. Плазменное напыление

При всех плюсах метода газоплазменного напыления ему присущ весьма значимый минус: кислородонасыщенный пламя горелки выжигает часть углерода. Вот почему, если возникает необходимость формирования покрытий наивысшего качества, предпочтение отдается более высокотехнологичному плазменному напылению (рис. 52).



Рисунок 52. Плазменное напыление

Исключительно высокая температура плазмы, превышающая 55000°C, исключает возможность проникновения на обрабатываемую поверхность кислорода даже на атомарном уровне, что де-

лает химсостав карбидосодержащего покрытия практически идеальным. Помимо этого, плазменное напыление характеризуется в разы более высокой производительностью в сравнении с аналогичным показателем газоплазменного метода, при котором рабочая область нуждается в периодической аргонной очистке от налета шлака, образуемого остаточными продуктами выгорающего углерода.

3.2.4.3. Детонационное напыление

В основу метода детонационного напыления заложен принцип нагрева частиц напыляемого порошкового материала до высоких температур с последующим их резким ускорением и взрывным переносом на исходную поверхность детали посредством детонации горючей кислородоуглеводородной смеси в герметичной рабочей камере-«стволе» так называемой детонационной пушки (рис. 53).

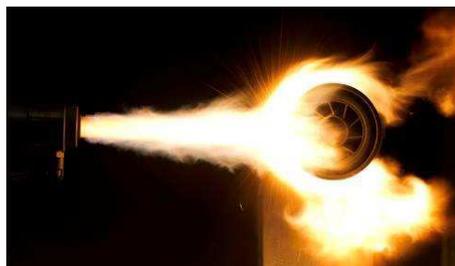


Рисунок 53. Напыление детонационно-термическим способом

Детонационный процесс является дискретным и предусматривает поэтапную реализацию отдельных процедур в составе единого цикла (выстрела):

- ствольная камера детонационной пушки заполняется горючей смесью летучих углеводородов;

- в камеру пушки подается карбидовольфрамовый порошок мелкой дисперсии;

- при искровом разряде в камере происходит мгновенное возгорание и взрывная детонация газовой смеси;

- под воздействием энергии детонации происходит стремительное оседание частиц карбида на исходную поверхность с равномерным формированием слоя карбидовольфрамового покрытия.

Детонационные покрытия, обладая высокой адгезией за счет больших скоростей частиц напыляемого материала (650—1100 м/сек.), имеют плотность, приближающуюся к аналогичному показателю металлокерамики. При этом сама подвергаемая напылению деталь почти не нагревается.

Наряду с высочайшей твердостью вольфрамовым карбидам присуща и высокая хрупкость, что ограничивает возможность их механической обработки. Поэтому в чистом виде данные углеродистые соединения используют главным образом для нанесения покрытий. Основной же сферой промышленного применения карбидов вольфрама является создание на их основе высокопрочных вольфрамокобальтовых твердых сплавов, содержащих 85-95% WC и 5-14% Co. Широко распространен-

ны и комбинированные композиции с добавками карбидов титана и тантала. Тем не менее, содержание карбида вольфрама в таких сложных соединениях остается преобладающим и не может быть ниже 70%.

3.3. Карбидосодержащие твердые сплавы

3.3.1. Основные сведения о твердых сплавах

Сами по себе тугоплавкие металлы характеризуются низким пределом прочности. Чрезмерно высокая хрупкость при высочайшей твердости присуща также карбидам тугоплавких металлов – вольфрама (W), титана (Ti), тантала (Ta) и т.д., что затрудняет их механическую обработку. Вот почему в порошковой металлургии прямое использование твердых металлов и их карбидов для непосредственного изготовления деталей (в т.ч. металлорежущего инструмента) весьма ограничено. Для этой цели применяют, главным образом, их сплавы (спеченные и литые) с более мягкими и пластичными металлическими компонентами, образующими демпфирующую связующую среду. В качестве такого связующего компонента в сплавах на вольфрамокарбидной основе обычно выступает кобальт (Co), не оказывающий на карбиды разрушительного воздействия и, что немало важно, не образующий своих карбидов. Довольно часто, особенно при получении не содержащих вольфрама сверх-

твердых сплавов (безвольфрамовые сплавы) демпфирующей связкой служит сочетание никеля (Ni) с примесями таких переходных металлов, как Mo, W, Cr, Nb и т.д. Твердые сплавы (здесь и далее – ТС) обладают набором свойств, присущих одновременно всем входящим в их состав компонентам, что значительно расширяет сферу практического применения подобных композитных материалов.

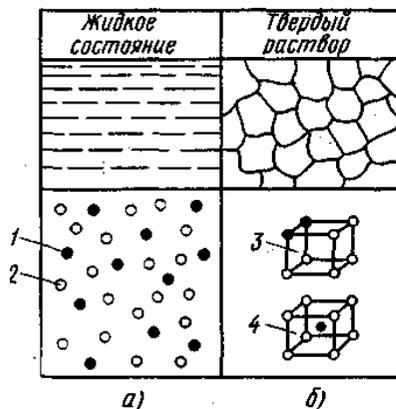


Рисунок 54. Структурная схема элементарной ячейки ТС из металлических компонентов А и В:

1. – Атомы компонента А (основной растворимый компонент).
2. – Атомы компонента В (металлическое связующее-растворитель).
3. – Структура твердого раствора замещения.
4. – Структура твердого раствора внедрения.

а). Структурная однородность расплава (жидкого раствора) присуща большинству образующих его металлов, способных взаиморастворяться в любых процентных концентрациях. В однородном расплаве атомы растворяемого компонента А равномерно распределяются между атомами компонента В, выполняющего функцию растворителя. Лишь некоторые металлы, ввиду значительного размерного несоответствия, ограниченно взаиморастворяются в составе расплава либо вообще не образуют друг с другом жидких растворов даже частично однородной структуры. В ходе отвердевания и кристаллизации компоненты сплавов могут взаимодействовать по-разному.

б). Переход в твердую агрегатную фазу, однородных расплавов по мере их остывания завершается кристаллизацией твердых растворов. При этом функцию матрицы выполняет сохраненная решетка компонента-связки (растворителя), а основной растворимый компонент присутствует в ней в виде отдельных атомов, либо замещая атомы растворителя в тех или иных узлах его кристаллической решетки (неупорядоченные твердые растворы замещения), либо располагаясь в межузловом пространстве матрицы (упорядоченные твердые растворы внедрения). Примерами твердых растворов замещения можно, в частности, считать композиции Ag+Au, Ni+Cu, Mo+W, V+Ti, Al+Cu и др., а твердых растворов внедрения – сочетания металлического матричного

компонента-растворителя с растворяемыми неметаллическими элементами (H, C, O, N, B и др.), напр. Fe+C.

Все твердые растворы гомогенны, являясь однофазными системами без поверхностей раздела, в которых отделить друг от друга составляющие их компоненты механическими способами не представляется возможным.

3.3.2. Общее определение твердых сплавов

В металлокерамических карбидо-держакующих сплавах, являющихся твердыми растворами, растворяемыми

компонентами служат, главным образом, зерна тугоплавких вольфрамокарбидов (WC и W₂C) и/или титанокарбидов (TiC), а матрицей-растворителем (цементирующе-демпирующим связующим) – металлический Co, Fe или соединение Ni+Mo. Процентная концентрация связки в тех или иных марках металлокерамических сплавов неодинакова и может изменяться в пределах от 3,5 до 16 % от массы состава в целом. Помимо вольфрамо- и титанокарбидов, в производстве твердосплавной промышленной продукции более всего востребованы карбиды Ta, Ti, Cr, Mg, Hf, Nb (рис. 55).



Рисунок 55. Определение твердых сплавов и образцы изделий из них

3.3.3. Видовые категории твердых сплавов

Большинство металлокерамических сплавов производят из порошкового микса, образуемого тщательным смешением мелкодиспергированных порошков тугоплавких металлических

карбидов и чистого металлического связующего (рис. 56). Полученную шихту подвергают формопрессованию, после чего образовавшиеся заготовки спекают.

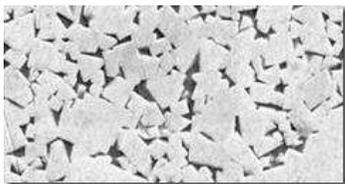


Рисунок 56. Порошковый микс под микроскопом.

фаза, подразделяют на следующие основные видовые категории (рис. 57):

- Одно-карбидная – WC + Co (типа ВК – вольфрамовые);
- Двух-карбидная – WC + TiC + Co (типа ТК – титан-вольфрамовые);
- Трех-карбидная WC+TiC+TaC+Co (типа ТТК – титан-тантал-вольфрамовые).

Всю номенклатуру ТС, в зависимости от того, какой состав имеет карбидная

Твердые сплавы – твердый раствор карбидов вольфрама (WC), титана (TiC), тантала (TaC) с кобальтом (Co). Кобальт используется для связки частиц карбидов. Твердые сплавы подразделяются на следующие виды:

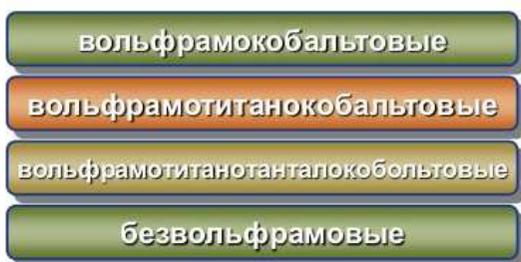


Рисунок 57. Видовые категории твердых сплавов

Отдельного внимания заслуживает категория, в которую входят безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) типа ТН, где карбидными компонентами служат TiC, NbC, TaC и карбиды иных тугоплавких металлов, а в роли матричного связующего выступает композиция Ni+Mo. Производство продукции из БВТС обеспечивает возможность замены дефицитных W и Co менее дорогостоящими металлами с целью расширения номенклатурного спектра

промышленно-значимой твердосплавной продукции.

Каждую из видовых категорий, в свою очередь, подразделяют на подвиды-марки, имеющие различные химсостав и набор физикомеханических свойств, регламентируемый ТУ 48-19-60-78.

3.3.3.1. Вольфрамо-кобальтовые сплавы.

Сплавы вольфрамо-кобальтовой группы состоят, главным образом, из вольфрамокарбидов, а в качестве матричного связующего в них, как правило, используют чистый Co. В отечественной ПМ эти сплавы обозначают двумя главными буквами русского алфавита – ВК (вольфрам-кобальт) и цифрой, указывающей процентную концентрацию Co.

Физикомеханические свойства сплавов ВК определяются размерными параметрами карбидных зерен, количеством Co (от 1,5 до 32 %) в общей массе и технологическими различиями производственных процессов спекания и литья. Укрупнение карбидовольфрамовых зерен делает сплав более вязким и одновременно влечет за собой повышение твердости. При повышении концентрации Co улучшаются прочностно-режущие характеристики, однако ухудшаются прочность и стойкость к износу. Вот почему сплавы с невысокой концентрацией Co (ВК2, ВК3, ВК4), характеризующиеся относительно малыми значениями жесткости и устойчивости к износу, ввиду их невысокой прочности целесообразно применять при изготовлении инструмента, предназначенного для чистовой обработки поверхностей.

Наряду с концентрацией Co и параметрами зернистости вольфрамокарбидной фазы, существенное воздействие на комплекс эксплуатационных

свойств сплавов ВК оказывает степень их науглероживания. Это можно объяснить тем, что от концентрации C (графита) во многом зависит состав Co-фазы, влияющий, в свою очередь, на условия растворимости W в Co, а значит, и на качественные параметры соединения. Так, переизбыток C в сплаве ухудшает его износостойкость, а недостаточное количество данного химического элемента, напротив, вызывая возникновение фазы (W₃Co₃C) и увеличивая степень устойчивости к износу, одновременно негативно влияет на прочностные характеристики. Как видим, при неизменной концентрации Co низкоуглеродистые сплавы ВК обладают большей износоустойчивостью, но меньшей прочностью в сравнении с высокоуглеродистыми. По мере роста в составе сплава концентрации Co пропорционально возрастает и влияние C на эксплуатационные качества сплава.

К настоящему времени разработан ряд технологических методов, обеспечивающих возможность создания твердых вольфрамокарбидных сплавов со средними размерными параметрами карбидных зерен, варьирующимися в широких пределах от 0,1 до 11-16 мкм. Закономерность, согласно которой укрупнение карбидозернистости влечет за собой снижение значений твердости, упругости и сопротивляемости абразивноизносу с одновременным возрастанием прочности на изгиб, учитывается при получении сплавов необходимых характеристик.

В число самых практически востребованных ВК-сплавов входят, прежде всего, марки ВК6, ВК8 и ВК10, в которых концентрация Со-составляющей достигает, соответственно, шести- восьми- и десятипроцентной отметки. Их используют, главным образом, для производства режущего инструмента, позволяющего эффективно осуществлять грубую механообработку чугунов и цвет. металлов/сплавов, а также ряда материалов неметаллического генеза.

Для наглядности приведем химический состав марки ВК8 (в % от общей массы):

- Со – 7,55-8,15;
- О – ≤ 0,51;
- С (общ.) – 5,31-5,66;
- С (свободн.) – ≤ 0,12;
- Fe – 0,31.

Обработку стальных поверхностей инструментами из сплавов ВК вышеуказанных марок проводить нецелесообразно ввиду их недостаточной устойчивости к износу. К разряду исключений здесь можно причислить лишь марки ВК6-М, ВК6-ОМ, ВК8, ВК10-ОМ, успешно применяемые для обработки жаро- и коррозиестойких сталей/сплавов Тi. Однако с этой целью лучше использовать особомелкозернистые марки ВК-сплавов с легирующими включениями хромокарбидов (ВК10Х-ОМ и ВК15Х-ОМ).

Сфера применения. Продукция из твердых ВК-сплавов – это, в основном, представленные в широком ассортиментном спектре подшипники скольжения, уплотнения торцов, компоненты запорной арматуры, матрицы, пуансоны, пресс-формы, штампы, другие изделия различных функциональных назначений. (рис. 58).



Рисунок 58. Деталь из вольфрамкобальтового сплава ВК8

3.3.3.2. Титано-вольфрамкобальтовые твердые сплавы.

Сплавы данного типа включают в себя зерна сложной вольфрам-титановой карбидной композиции, цементированные демпфирующей Со-связкой. Тип сплавов обозначается буквенной аббревиатурой ТК (Т – Ti; К – Со). В конкретных марках цифры после букв указывают, соответственно, на процентную концентрацию в общей массе сплава долей TiC и Со. Оставшаяся часть соединения представлена вольфрамокарбидом. С возрастанием концентрации TiC прочность сплава снижается, а концентрация Со – повышается.

Технологию изготовления титано-вольфрамкобальтовых сплавов можно, в общих чертах, отобразить в виде следующей схемы (рис. 59).

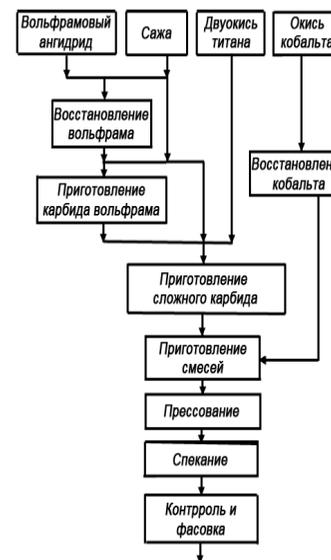


Рисунок 59. Схема изготовления титано-вольфрамкобальтовых сплавов

Восстановленный из ангидрида WO_3 порошок чистого W в смеси с С (угледородная сажа) и диоксидом титана TiO_2 подвергается карбидизации, после чего полученный сложный карбид микшируется с порошковым кобальтом, восстановленным из соответствующего оксида (обычно Co_3O_4). Затем готовая исходная шихта прессуется в формы и спекается. Заключительным этапом процесса является контроль качества конечного продукта и его расфасовка.

Титано-вольфрамкобальтовые сплавы (ТК), в сравнении со сплавами ВК, более устойчивы к окислению, имея также большую твердость и термостойкость (показатель термостойкости ТК-

сплавов составляет около $920\text{ }^\circ\text{C}$, ВК-сплавов – около $820\text{ }^\circ\text{C}$), имея при этом меньшие значения тепло-электропроводности и модуля упругости.

Сплавам ТК присуща и такая отличительная особенность, как повышенное сопротивление износу адгезионно-усталостного генеза, что объясняется более высоким, в отличие от сплавов ВК, значением термopорога схватываемости со сталями. Благодаря данному фактору термостойкий инструмент из ТК-сплавов можно использовать в режиме высокоскоростной обработки стальных заготовок.

Стандартизированные марки ТК-сплавов различаются по химсоставу, что обуславливается их функциональным назначением. Концентрация в них титанокарбида может варьироваться в диапазоне 5.5-30.5 %, а Со – от 3.5 до 11%.

Как и в случае с ВК-сплавами, с увеличением концентрации Со у ТК-сплавов возрастают показатели прочностного предела на изгиб/сжатие и ударовязкости. С повышением концентрации С в рамках 3-х фазовой области изгибопрочность также возрастает на фоне снижения показателей твердости/износоустойчивости. Наличие в структуре свободных углеродных зерен (графит) одновременно минимизирует значения прочности, твердости и износоустойчивости при обработке методами резания.

У ТК-сплавов, в которых концентрация Со и размерные параметры карбидных фаз сопоставимы, по мере повышения концентрации титанокарбида снижаются прочностные показатели изгиба/сжатия, ударовязкости и модуля упругости.

Сообразно перечисленным закономерностям изменяется и режущие характеристики марок титано-вольфрамо-кобальтовых сплавов: повышение концентрации Со снижает износостойкость при механообработке путем резания, а возрастание концентрации TiC (при неизменной объемной концентрации Со) сопровождается повышением устойчивости к износу при одновременном снижении функциональных прочностных характеристик. Поэтому сплавы марок ТЗОК4 и Т15К6 с невысокой концентрацией Со, имеющие наивысший потенциал пластичной прочности, используются для создания режущего инструментария, которым выполняют чистовую/получистовую механообработку сталей в высокоскоростном режиме при допустимых динамических нагрузках. Инструмент из сплавов Т5К10, Т5К12 с максимальным содержанием Со и наивысшим запасом хрупкопрочности применяют в экстремальных условиях с высокими ударонагрузками в режимах малых скоростей.

Едва ли не самым востребованным в сфере промышленного производства считается титано-вольфрамо-кобальтовый сплав марки Т15К6,

имеющий следующий химсостав (в % от общей массы):

- вольфрамокарбиды – 79;
- TiC – 15;
- Со – 6.

Основные физикомеханические характеристики:

- предельная прочность на изгиб ($\text{кгс/мм}^2 - \text{Н/мм}^2$) – $\geq 1176 \cdot (120)$;
- показатель твёрдости (HRA) – $\geq 90,1$;
- значение плотности $\text{г/см}^3 - 11,12-11,62$.

Рекомендуемые виды механообработки инструментом из сплава Т15К6:

- получерновое точение в непрерывном режиме;
- чистовое точение в прерывистом режиме;
- токарная резьбонарезка;
- получистовая/финишная фрезеровка плоских поверхностей;
- расточка отверстий, подвергнутых предобработке;
- чистовая зенкеровка и прочие сходные разновидности механообработки заготовок из легированных и высокоуглеродистых сталей.

Таким образом, ТК-сплав данной марки, ввиду невысокой концентрации

в его составе СО, актуален преимущественно для обработки заготовок в беспрерывном режиме (т.е., в частности, не для строгания/долбления, а для выполнения токарных и фрезеровочно-сверлильных операций). Изготовленный из него инструмент используют при работе со сталями, латунями, бронзами, другими высоковязкими металлами/сплавами.

3.3.3.3. Титано-тантало-вольфрамо-кобальтовые твердые сплавы.

Группа промышленных титано-тантало-вольфрамо-кобальтовых сплавов (сокращенно – аббревиатура ТТК) – это разновидности твердых растворов, включающих в свой состав 3 основные фазы: карбидовольфрамовую, сложнокарбидную (TiC –TaC) и матричное демпфирующее связующее на базе Со.

Российским ГОСТ 3882-74 регламентированы четыре марки ТТК-сплавов – ТТ8К6, ТТ10К8Б, ТТ7К12 и ТТ20К9, где концентрация ТаС варьируется в пределах 1.98...12.03 %.

Наличие в данных соединениях танталокарбида способствует оптимизации их физикомеханических и функциональных свойств за счет увеличения прочностных и твердостных характеристик в широком температурном диапазоне, снижению ползучести и деформационной устойчивости при циклических нагрузках, существенному повышению усталостного предела, жаростойкости и

устойчивости к коррозии под воздействием атмосферных факторов.

Результаты многочисленных исследований эксплуатационных качеств изделий из ТТК-сплавов показывают, что рост в их составе концентрации танталового карбида повышает устойчивость к износу при механообработке способами резания.

Учитывая перечисленные особенности, инструмент из ТТК-сплавов целесообразно использовать для прерывистой обработки резанием с целью получения срезов переменных сечений, прежде всего, путем фрезеровки с циклическими нагрузками термомеханического характера. Подобные фрезеровочные операции при обработке стальных заготовок рекомендуется выполнять с применением сплава марки ТТ20К9.

Процедуры черновой/получерновой механообработки сталей тех марок, которые причисляют к высоко легированным, нержавеющей и жаростойким, а также некоторых сплавов, показано осуществлять инструментарием из сплава ТТ10К8-Б.

Чистовую/получистовую расточку и фрезеровку чугунов, цв. металлов, а также непрерывную механообработку сплавов Ti и сталей, отличающихся высокой прочностью и устойчивостью к коррозии, производят инструментом из сплава ТТ8К6.

Наивысшей хрупкопрочностью характеризуется сплав ТТ7К12, инструмент

из которого рекомендован для механообработки вязких металлов в экстремальных прерывистых режимах. Использование сплава ТТ7К12 делает возможным выполнение операций резания со скоростями, более чем вдвое превышающими значения аналогичного критерия для быстрорежущих инструментальных сталей.

3.3.3.4. Безвольфрамовые твердые сплавы.

Применение инновационных технологий в сфере получения твердых сплавов, развитие металлургической промышленности в целом и ПМ в частности, а также высокая стоимость дефицитного вольфрама – объективные факторы, обусловившие необходимость

создания широкого спектра т. наз. безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС), регламентируемого нормативами ГОСТ 26530-85. В отечественном металлостроении буквенные значения марок БВТС обозначают аббревиатурой ТН (твердые, не содержащие вольфрама).

К категории ТН причисляют марки не содержащих вольфрамокарбиды твердых растворов, в которых выполнение основной рабочей функции возложено на зерна карбидов иных металлов, а также карбонитридов и боридов титана, а в роли цементирующего связующего выступают Ni и/или Co с возможными легирующими включениями переходных металлов – Mo, W, Cr, Nb и т.д. (табл. 30).

Таблица 30. Химический состав стандартных марок БВТС

Марка сплава	TiC	%Ni	%Mo	$\sigma_{изл}$, МПа
ТН20	79	20	1	1080
ТН25	74	19	7	1180
ТН30	70	24	6	1270
ТН50	50	37	13	1225

Примечание: цифровой индекс после буквенного в обозначении марок БВТС показывает суммарный массовый процент связующего компонента (Ni+Mo).

БВТС органично сочетают в своем составе комплекс свойств как керамического (высочайшие значения твердости/износоустойчивости, неподверженность коррозии, минимальная адгезия), так и металлического генеза (прочность, устойчивость к ударным деформациям и т.д.). По твердостным характери-

кам БВТС не уступают вольфрамосодержащим сплавам, хотя несколько проигрывают им в плане прочности/упругости.

БВТС характеризуют высокие значения термостойкости (до 1200°C), но меньшая крепость, чем у вольфрамосодержащих ТС, поэтому их целесообраз-

но применять для чистовых/получистовых операций. Вследствие незначительной способности слиться с обрабатываемой областью почти не возникает наростообразования на режущих кромках. Инструментарий из БВТС высокоэффективен для механообработки, поэтому вместо шлифования можно применять гораздо более выгодное в технологическом отношении чистовое точение. Однако инструмент из БВТС практически не поддается пайке и затачиванию, вследствие чего выпускается как неперетачиваемые многогранные пластины.

3.3.3.5. Пластифицированные твердые сплавы.

Пластифицированные твердые сплавы не составляют какой-то отдельной видовой группы с уникальным химсоставом. Пластификации может быть подвергнут любой из твердых сплавов. Сущность процесса заключается в том, что брикеты, спрессованные и сформованные из порошка того или иного сплава, погружают в среду кипящего парафина и выдерживают в ней при температуре 420°C до тех пор, пока брикет не пропитается парафином до состояния однородной массы с высоким показателем пластичности. После застывания брикеты подвергают мундштучному прессованию с продавливанием пластифицированной массы в формы готовых рабочих пластин. Затем заготовки-полуфабрикаты вновь спекаются при 1350°C и в заключение прохо-

дят процедуры финишной механообработки и заточки.

Пластифицированные ТС незаменимы при изготовлении мелких режущих инструментов криволинейных конфигураций (сверла, фрезы, развертки и т. п.), оснащение которых рабочими пластинами из обычных твердых сплавов не представляется возможным.

Применение инструментария из пластифицированных твердосплавных материалов – залог высокоэффективной механообработки металлических поверхностей.

3.3.3.6. Сверхтвердые материалы.

Особого внимания заслуживают т. наз. сверхтвёрдые материалы – вещества, превышающие по характеристикам твердости и устойчивости к износу сплавы на основе вольфрамотиано- танталовых карбидов со связкой типа Co или Ni-Mo. Наиболее распространены сверхтвердые материалы в виде электрокорундов, оксидов циркония, карбида кремния и бора, нитридов бора, диборида рения, минералов алмазной группы. Сверхтвёрдые материалы используют, главным образом, с целью изготовления абразивных кругов, а также оснащения рабочих кромок металлорежущего и породоразрушающего инструмента.

3.3.4. Основные марки твердых сплавов

Марки отечественных ТС многочисленны и разнообразны по своим свойствам. Выпуск столь широкого ассортиментного спектра направлен на эффек-

тивное решение задач по максимальному удовлетворению запросов всех производственных отраслей. Информация о наиболее востребованных твердых сплавах представлена в табл. 31

Таблица 31. Химсостав и функциональные характеристики некоторых твердых сплавов.

Состав, % по массе				Плотн., г/см ³	$\sigma_{\text{дл}}$, МПа	Твердость по Роквеллу, HRA	Модуль упругости, ГПа	Коеф. термич. расширения, К ⁻¹	Коеф. теплорасшир., Вт/(м·К)
WC	TiC	TaC	Co						
Вольфрамкобальтовые									
96	—	—	4	14,9–15,2	1519	89,5	638	4,7·10 ⁶	50,2
94	—	—	6	14,6–15,0	1519	88,5	630	4,9·10 ⁶	62,8
92	—	—	8	14,4–14,8	1666	87,5	598	5,1·10 ⁶	50,2
90	—	—	10	14,2–14,6	1764	87,0	590	5,5·10 ⁶	54,4
85	—	—	15	13,9–14,1	1862	86,0	559	6,0·10 ⁶	67,0
80	—	—	20	13,3–13,7	2100	84,0	481	5,7·10 ⁶	41,9
Титановольфрамкобальтовые									
66	30	—	4	8,5–9,8	980	92,0	422	6,6·10 ⁶	12,6
79	15	—	6	11,2–11,6	1176	90,0	520	5,6·10 ⁶	23,0
78	14	—	8	11,2–11,6	1274	89,5	520	6,0·10 ⁶	16,7
85	6	—	9	12,4–13,1	1421	88,5	549	5,5·10 ⁶	20,9
Титанотанталовольфрамкобальтовые									
86	8	2	6	12,8–13,3	1323	90,5	—	4,9·10 ⁶	—
82	3	7	8	13,5–13,8	1617	89,0	481	—	—
81	4	3	12	13,0–13,3	1666	87,0	530	—	—
Безвольфрамовые									
—	79	—	21**	5,5–6,0	1050	90,0	430	8,5·10 ⁶	11,0
—	74***	—	26**	5,5–6,0	1200	89,0	426	8,5·10 ⁶	17,0
10	56,3	—	33,7**	6,3–6,7	1323	89,0	—	—	—

* Образец сечением 5 × 5 мм, расстояние между опорами 30 мм. ** Для Ni + Mo. *** Для Ti(C, N).

Обозначение марок строится на следующей основе.

3.3.4.1. Сплавы типа W-Co обозначают буквенной аббревиатурой ВК, цифровая маркировка после которой указывает на процентную концентрацию Co в составе соединения.

Марки, относимые к типу ВК:

- ВК3;
- ВК3М;
- ВК6;
- ВК6М;
- ВК60М;

- ВК6КС;
- ВК6В;
- ВК8;
- ВК8ВК;
- ВК8В;
- ВК10КС;
- ВК15;
- ВК20;
- ВК20КС;
- ВК10ХОМ;
- ВК4В.

3.3.4.2. В сплавы Ti-W-Co помимо вольфрамокарбида и Co входит также титанокарбид TiC. Для обозначения используется аббревиатура ТК, где цифровой индекс после Т указывает на процентную концентрацию TiC, а после К – Co. При этом, по умолчанию, оставшаяся процентная доля от общей массы приходится на вольфрамовый карбид, который буквенными и цифровыми индексами не отображается.

К типу ТК причисляют марки:

- Т5К10;
- Т14К8;
- Т15К6;
- Т30К4.

3.3.4.3. Сплавы типа Ti-Ta-W-Co включают в свой состав, наряду с вольфрамо- и титанокарбидами, также танталовый карбид TaC, а функцию цементирующего связующего по-прежнему выполняет Co. Соединения данного типа маркируют аббревиатурой ТТК. Цифровой индекс за буквами ТТ обозначает процентную концентрацию TiC и TaC, а за буквой К – Co.

Марки сплавов ТТК:

- ТТ7К12;
- ТТ20К9.

3.3.4.4. Сплавы для износостойких покрытий, наносимые на пластины из обычных вольфрамосодержащих сплавов для придания им дополнительной

прочности, маркируют аббревиатурой ВП.

К этому типу относятся следующие марки:

- ВП3115 (наносят на базовую поверхность ВК6);
- ВП3325 (наносят на базовую поверхность ВК8);
- ВП1255 (наносят на базовую поверхность ТТ7К12).

3.3.5. Категории твердых сплавов по способу изготовления

По данному критерию твердые сплавы подразделяют на 2 категории:

- спеченные, изготавливаемые методом спекания карбидных порошков WC, TiC, TaC с металлическим связующим в виде Co (ГОСТ 3882-74);
- литые, получаемые в результате плавки и последующего формовочного прессования прутков (ГОСТ 21449-75).

Продукция, изготавливаемая из спеченных сплавов, не поддается механической обработке (за исключением шлифования алмазными кругами). Обработка возможна с использованием физико-химического (кислотное травление), лазерного и ультразвукового методов.

Все разновидности литых твердых сплавов используют для наплавления на рабочие кромки режущего и горнобурового оборудования, а также с целью нанесения защитно-упрочняющих

покрытий на металлические поверхности. Они могут обрабатываться как механическими, так и термоспособами (закалки, отжига, старения и т.д.).

3.3.6. Спеченные твердые сплавы.

1. Определение, марки, эксплуатационные преимущества

К категории спеченных твердых металлокерамических сплавов, или керметов (ГОСТ 3882-74) причисляют линейку композитных материалов (твердых растворов), получаемых методом формопрессования с последующим спеканием в вакуумно-водородных средах при 1550-2100 °С карбидных порошковых

компонентов (вольфрамо- или титанокарбидов, а также сложных карбидов W, Ti и Ta, реже — иных карбидов, боридов и т. п.) с демпфирующим матричным связующим, в качестве которого используют более мягкие и пластичные металлы/сплавы. Обычно в роли такого связующего компонента выступает Co, не вступающий в реакцию C и не образующий собственных карбидов; иногда — Ni либо сплав Ni-Mo.

Наиболее востребованные марки спеченных твердых сплавов (СТС) с указанием их основных промышленно-значимых свойств перечислены в табл. 32.

Таблица 32. Марки спеченных твердых сплавов

Марки сплавов	WC %	TiC %	TaC %	Co %	Предел прочности (σ), МПа	Значения твердости, HRA	Значения плотн. (ρ), г/см ³	Значения теплопроводности (λ), Вт/(м·°С)	Значения мод. Юнга (E), ГПа
ВК2	98	—	—	2	1210	91,55	15,11	51.1	645.1
ВК3	97	—	—	3	1210	89,55	15,31	50,21	643.3
ВК3-М	97	—	—	4	1560	91.05	15,31	50,22	638.02
ВК4	96	—	—	4	1510	89,52	14,8-15,3	50,31	637,61
ВК4-В	96	—	—	4	1560	88.1	15,3	50,71	628.04
ВК6	94	—	—	6	1540	88,57	15.1	62,82	633.01
ВК6-М	94	—	—	6	1460	90.25	15	67.02	632.01
ВК6-ОМ	94	—	2	6	1320	90,51	15.1	69.01	632.02
ВК8	92	—	—	8	1710	87,51	14,7	50,24	598.03
ВК8-В	92	—	—	8	1760	89.06	14,8	50,41	598,52
ВК10	90	—	—	10	1820	87.12	14.7	67.05	574.21
ВК10-ОМ	90	—	—	10	1510	88,53	14,7	70.01	574.11
ВК15	85	—	—	15	1920	86.22	14,2	74.04	559.03
ВК20	80	—	—	20	2100	84,54	13,9	81.02	546.01
ВК25	75	—	—	25	2160	83.03	13,2	83.06	540.02
ВК30	70	—	—	30	2450	81,51	12,6	85.01	533.11
Т5К10	85	6	—	9	1460	88,51	13,2	20,93	549.21
Т5К12	83	5	—	12	1720	87.01	13,6	21.04	549,33

Таблица 32 (продолжение)

Марки сплавов	WC %	TiC %	TaC %	Co %	Предел изгибо прочности (σ), МПа	Значения твердости, HRA	Значения плотн. (ρ), г/см ³	Значения теплопроводности (λ), Вт/(м·°С)	Значения мод. Юнга (E), ГПа
Т14К8	78	14	—	8	1310	89,53	11,7	16,77	520.02
Т15К6	79	15	—	6	1220	90.17	11,6	12,65	522.06
Т30К4	66	30	—	4	1050	92.12	9,9	12,58	422.04
ТТ7К12	81	4	3	12	1730	87.21	13,4		
ТТ8К6	84	8	2	6	1360	90,52	13,4		
ТТ10К8-Б	82	3	7	8	1660	89.33	13,9		
ТТ20К9	67	9,4	14,1	9,5	1510	91.06	12,6		
ТН-20	—	79	(Ni 15%)	(Mo 6%)	1050	89,55	5,9		
ТН-30	—	69	(Ni 23%)	(Mo 29%)	1120	88,54	6.1		
ТН-50	—	61	(Ni 29%)	(Mo 10%)	1160	87.1	6,3		

Значения твердости СТС на вольфрамокарбидной основе (ВК2, ВК3, ВК4, ВК6, ВК8, ВК10) могут достигать 91.5 HRA, а жаростойкости 810-860 °С. Присуща им также высокая прочность и устойчивость к износу. Эти соединения не утрачивают своих функциональных качеств даже в режиме температур, превышающих 1000°С, обеспечивая возможность скоростной механообработки металлов путем резания, точения, волочения, прокатки, штамповки и т.д. Так, в частности, инструментом из СТС можно обработать в 4-6 раз большее количество металла, нежели инструментом из быстрорежущих сталей с той же концентрацией металлического W, за счет в

разы более высоких скоростей резания. При этом твердосплавным инструментом можно обрабатывать не только закаленные стали, но и неметаллические материалы в виде стекла, фарфора и т. п.

2. Получение и производственный цикл.

Спеченные твердые сплавы производят только методами ПМ.

Для изготовления металлокерамической твердосплавной продукции мелкодисперсный карбидный порошок тщательно перемешивают с порошковым Co или Ni в требуемом соотношении. Образовавшуюся шихту засыпают в

формы, имеющие конфигурацию будущих изделий (пластин и т.д.), после чего подвергают прессованию. Образовавшиеся черновые заготовки предварительно обжигают, с тем, чтобы они, обретя начальную прочность, все же поддавались механообработке для придания точных размерных параметров. После доводки и заточки осуществляется финишный обжиг, в результате которого изделиям становятся присущи необходимые физико-механические характеристики (прочность, твердость, износостойкость и т.п.). Готовые изделия из СТС уже не поддаются механическим обрабатывающим воздействиям за исключением обработки абразивами из сверхтвердых материалов.

Производственно-технологический цикл реализуется в несколько последовательно осуществляемых стадий:

1. Восстановление из оксидов порошков основной (карбидной) и связующей (Co или Ni + Mo) фаз.

2. Длительный (≥ 2 сут.) тонкий (до 1.5-2.5 мкм) размол полученных порошков на мельничных агрегатах шарового типа.

3. Тонкое просеивание с повторным размолотом недостаточно мелких (не прошедших в ячейки сита) частиц.

4. Подготовка исходной шихты (миксация порошков, взятых в требуемых процентных соотношениях, для обеспечения необходимого химсостава будущего сплава).

5. Холодное формопрессование.

6. Горячее спекание под прессом при T° плавления матричного компонента (напр, для Co – 1410 $^\circ\text{C}$). В таком температурном режиме связующий металл, расплавившись, смачивает имеющие более высокую T° плавления и потому остающиеся твердыми зерна карбидов. Застывая, металл-связка образует с карбидозернами твердый сплав – кермет.

7. Конечная продукция из керметов имеет вид фасонных цельнотвердосплавных изделий, в т.ч. пластин различных форморазмеров (рис. 60).

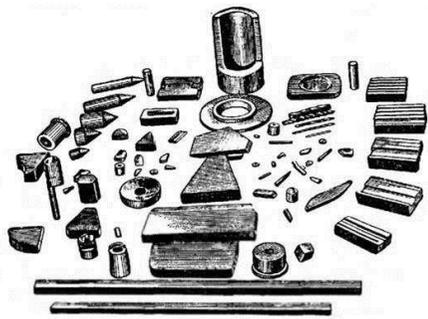


Рисунок 60. Спеченные твердосплавные фасонные изделия

Пластины из СТС используют в качестве рабочих элементов резцов, фрез, сверл, зенкеров и другого металлорежущего инструмента. Широко применяют их также для оснащения породоразрушающего оборудования в буровой, горнодобывающей и дорожно-строительной сферах (рис. 61).



Рисунок 61. Буровая коронка и дорожная фреза с металлокерамическими вставками из СТС.

3. Особенности применения

Керметы не выносят перегрева. Это объясняется тем, что при слишком высоких температурах плавится металл-связка, вследствие чего сплав, теряя прочность, растрескивается и крошится при рабочих нагрузках.

Утраченные под воздействием перегрева функциональные свойства сплава восстановить не представляется возможным. Данная особенность, в свою очередь, обуславливает невозможность крепления СТС-пластин на державках и корпусах металлорежущих инструментов способом сварки – температура сварочной дуги слишком высока. Вот почему пластины приходится крепить к инструменту либо с применением метизов (винты, прижимы и т.п.), либо, гораздо чаще, напаечным способом. На-

пайку осуществляют припоем из меди (Cu), поскольку T° ее плавления, составляя $\approx 1085^\circ\text{C}$, существенно меньше аналогичного значения для используемых в СТС металлов-связок, а потому не оказывает пагубного влияния на их структуру. Особенно эффективно проводить такую пайку в водородной среде.

Однако применять СТС-пластины нецелесообразно, когда речь идет о мелком инструменте. Такой мелкогабаритный инструментариий изготавливают в виде монолитных изделий, целиком состоящих из СТС. Исходную шихту в этом случае пластифицируют, вводя в нее до 8% технического парафина, а затем брикетируют. Формование из брикетов полуфабрикатных заготовок осуществляют мундштучным способом: пластиковые брикеты помещают в обойму с фасонным мундштуком из СТС и продавливают ее в требуемые формы сквозь отверстие фильеры. Сформованные заготовки предварительно обжигаются для упрочнения, а затем шлифуются, затачиваются и спекаются до состояния готовой продукции.

Иногда, если это обусловлено объективной необходимостью, цельный инструмент из СТС изготавливают по технологии, согласно которой полностью спеченные цилиндрические заготовки подвергают профильному шлифовыванию алмазными абразивами.

Твердосплавный инструментариий почти не истирается под воздействием сходящей стружки и обрабатываемого

материала, а также не утрачивает своих режущих качеств при T° нагрева до 1150 $^\circ\text{C}$.

Единственный недостаток СТС в сравнении с быстрорежущими сталями заключается в их более высокой хрупкости, возрастающей по мере уменьшения концентрации в составе сплава металлического связующего компонента.

3.3.7. Литые твердые сплавы

3.3.7.1. Определение и общие положения.

Литые твёрдые сплавы (ЛТС), именуемые также наплавочными, производят плавно-литьевым способом. Конечная продукция может иметь вид прутков (ГОСТ 21449-75) либо специальных наплавочных электродов (ГОСТ 10051-75).

Расплавы ЛТС применяют с целью газотермического или электродугового наплавления защитно-упрочняющих покрытий на рабочие поверхности подверженных интенсивному износу деталей станочных и кузнечнопрессовых устройств, выполняющих режущештамповочную функцию, а также различных породоразрушающих механизмов, с целью увеличения степени стойкости к износу и коррозии.

Литым сплавам присущи высокие показатели твердости (HRG 61-66), прочности, износоустойчивости. Доста-

точно отметить, что значения износоустойчивости изделий с покрытием из ЛТС повышаются на порядок и более.

ЛТС-прутки, \varnothing которых в заводском исполнении составляет 0,5- 0,7 см, а длина – 20-30 см, наплавляют на режущие кромки вступающего в непосредственное взаимодействие с обрабатываемыми металлами или горными породами инструмента, функционирующего в режимах повышенного износа и высочайших температур.

Все ЛТС, сообразно их химсоставу, делятся на 3 основных типа – релитов, стеллитов и сормайт-ов.

3.3.7.2. Релиты

К 1 типу относят релиты (ТУУ 24.6-33876998-001-2006), представляющие собой композицию литых вольфрамокарбидов (WC и W₂C). T° плавления этих сплавов достигает 3600 $^\circ\text{C}$. Имея, помимо этого, особенно высокие показатели твердости/износостойкости, они в то же время являются высокохрупкими соединениями.

Группа релитов состоит из:

- литых вольфрамокарбидов ЛКВ-«З» (ТУ У 24.6-33876998-001-2006);
- сферич. вольфрамокарбидов КВС (ТУ У24.1-19482355-001:2010);
- ленточн. релитов ЛЗ, ЛС, ЛСЗ (ТУ У28.7-19482355-002:2014).

3.3.7.3. Стеллиты

2-й тип ЛТС — это группа собственно стеллитов – литых твердых растворов композиционной карбидной структуры W-Co-Cr. Их T° плавления не столь высока, как у релитов (приближаясь к значениям аналогичного параметра сталей) при высоких значениях твердости и стойкости к износу/коррозии. Отечественные стеллиты производят в виде марок В2К и В3К, имеющих в своем составе около 2,55% С, примерно 42% Cr, 12,5-17,5 % W и 51-56% Со при незначительной концентрации Ni, а также выполняемых исключительно как прутки марок ПР-В3К и ПР-В3К-Р (ГОСТ 21449-75).

Структура и комплекс механических свойств стеллитов во многом зависят от быстроты остывания. Так, в режиме быстрого охлаждения их структура становится мелкозернистой при заметном улучшении механических свойств. Характеризуются стеллиты и значительной коррозионной стойкостью. Эти ЛТС хорошо поддаются сварке, что позволяет без проблем осуществлять их наплавку на быстроизнашиваемые поверхности. В составе режущих инструментов стеллиты также используют в виде наварных или вставных пластин.

3.3.7.4. Сормаиты

К 3 типу ЛТС причисляют сормаиты — не содержащие дефицитных вольфрама и кобальта стеллитоподобные сплавы, в которых в качестве основного компонента применяются Fe (до 61%), карби-

ды Cr (до 31%), и углерод (до3,5%), а в роли демпфирующего связующего выступает композиция Ni+Mn. Благодаря такому химсоставу сормаиты отличаются весьма низкой себестоимостью, что является едва ли не самым ценным их качеством.

Сормаиты подразделяют на 2 подтипа – сормайт №1 и сормайт №2. Последний, в сравнении с сормайтом №1, отличается более высокими показателями прочности/вязкости, а также тем, что его можно обрабатывать термическим способом (напр. отжиг). При этом сормаиты имеют меньшую твердость и тугоплавкость, чем стеллиты. Слой, наплавляемый сормайтом № 1, имеет значение твердости HRC48,01-50,01. Термообработке он не подлежит. Слой сормайта № 2, после его наплавления до толщины 1,1-6,1 мм., подвергается отжигу в температурном режиме 860-910 $^\circ\text{C}$, после чего закаливается в масляной среде при высоком отпуске до твердости HRC 74-77 ед. Прутки сормайта №1 окрашиваются по торцам ярко-зеленым цветом, а сормайта №2 – ярко-красным. Отечественной промышленностью выпускаются сормайт-прутки марки Пр-С (ГОСТ 21449-75).

Данные о химическом составе релитов, стеллитов, сормайт-ов представлены в сводной табл. 34

Таблица 33. Химсостав ЛТС

Тип	Марка сплава	Химический состав, %						
		Co (Ni)	Fe	Cr	Mn	Si	W	C
Литые карбиды	Релит	-	<0,25	-	-	-	Основа	3,0-4,5
Стеллиты	ВК2	47-53 Co <2 Ni	<2	28-32	<1,0	1,0-2,0	13-17	1,8-2,5
	ВК3	58-62 Co <2 Ni	<2	28-32	-	1,5-3,0	4,0-5,0	1,0-1,5
	ВХН1	50-60 Ni	<5,0	35-40	<0,5	1,5-2,5	-	0,5-1,2
	ВХН2	35 Ni	25	35-40	<0,5	1,5-2,5	-	0,5-1,2
Сормайты	Сормайт №1	3,0-5,0 Ni	Основа	25-31	1,5	2,8-3,2	-	2,5-3,3
	Сормайт №2	1,3-2,2 Ni	-	13-17,5	1,0	1,5-2,2	-	1,5-2,0

3.3.7.5. Технологии производства и наплавки.

Технология изготовления ЛТС типа стеллитов. Плавку стеллитов осуществляют в электроиндукционных тигельных электропечах (рис. 62).



Рисунок 62. Плавка сплава в тигельной электропечи.

Использование подобных печей, в отличие от электродуговых, исключает возможность нежелательного обогаще-

ния подвергаемой плавке шихты избыточным углеродом (благодаря тому, что в электроиндукционных печах не применяют угольных электродов), а также делает возможными регулировку температурного режима и постоянное перемешивание расплава под воздействием сил электродинамического генеза.

В качестве исходных компонентов используют чистометаллические порошки Co, алюмотермического Cr и W (из отходов при механической обработке компактных штабиков либо вольфрамокарбидов), а также C (древесный уголь или графит). В ходе плавильного процесса сплав рафинируют, вводя в его состав немного раскислителя из отведенной на процесс дозы, а также подбирая состав шлака.

При использовании исходных металлических компонентов с незначительной концентрацией S и P ($\leq 0,041-0,051\%$) допускается применять как кислый,

так и основной шлаки. Для кислотошлаковой среды используют стеклянный бой с примесью $\approx 6\%$ оксида K_2O , для основного шлака – микс оксида CaO с фторидом CaF_2 .

При повышенной концентрации S и P в исходных металлокомпонентах, что делает сплав хрупким, используют основной шлак, в который переходят сульфаты/фосфаты. В состав шлака вводится также некоторое количество добавок C либо Si, усиливающих воздействие раскислителя в шихтовой массе.

Для изготовления полноценного сплава учитывается

фактор выгорания C, а также возможность перехода в состав шлака Si и прочих компонентов, добавочное количество которых для введения с целью компенсации угара определяется методом контрольных плавов.

После разогрева печи до $1550-1600^\circ C$ на металлический расплав наводится шлак. При $\approx 1580^\circ C$ начинается бурное газовыделение (металл «закипает»). Расплав выдерживают до завершения «кипения», после чего остужают до $\approx 1480^\circ C$ и вводят в тигель оставшийся раскислитель. В завершение процесса расплав выпускается в нагретый ковш и разливается в формы из земляной смеси или чугунные сосуды-кокилы.

Разливку в земляные формы применяют для получения наплавочных прутков. Метод кокильного литья в данном

случае неприменим, поскольку в кокилях расплав почти мгновенно застывает, что исключает возможность полноценного наполнения форм узкого сечения.

Разливку в кокилы осуществляют для получения заготовок заданных форм-размеров (рис. 63.).



Рисунок 63. Кокильное литье

В кокиле расплав быстро охлаждается, вследствие чего получаемая продукция обретает мелкозернистую структуру, а значит, и набор повышенных физикомеханических свойств.

Наплавку ЛТС чаще всего выполняют при помощи газовых ацетиленокислородных горелок, а в ряде случаев – электродуговым способом. Наплавка осуществляется послойно, не менее чем в 2, а нередко и в 3 слоя. Физикомеханические свойства каждого из наплавляемых слоев будут тем выше, чем интенсивнее происходит их охлаждение, чем более мелкозернистой окажется структура.

Необходимость многослойного наплавления обусловлена рядом объек-

тивных причин. Первый наплавляемый слой является «черновым», поскольку при его нанесении расплав, частично сплавляясь с металлом обрабатываемой поверхности, не достигает требуемых значений твердости/износостойкости. Таким образом, первый наплавочный слой образует лишь своеобразную «стартовую платформу» для следующего слоя, который станет уже более функционально насыщенным. Для получения идеального результата необходима наплавка третьего чистового слоя, который будет обладать полным набором полезных качеств чистого сплава.

Наплавлять защитно-упрочняющие слои ЛТС можно как на чугунные, так и на стальные детали. В последнем случае рабочие части инструмента, которые будут подвергаться наплавке, с целью экономии дорогостоящих легированных материалов обычно выполняются из углеродистых сталей.

3.3.8. Сфера практического применения изделий из твердых сплавов

В настоящее время твердые сплавы – основной инструментальный материал, способный обеспечить высокоэффективную обработку металлов/сплавов методом резания. Сегодня условная общая масса твердосплавного инструментария, используемого в различных промышленных отраслях, превышает 45%, при том, что с его помощью удаляется до 70% стружки за счет возможности проведения высокоскоростной об-

работки, в несколько раз более интенсивной по сравнению с инструментом из быстрорежущих сталей.

Способность ТС к сохранению изначально высокой твердости и сопротивляемости деформационным воздействиям в высокотемпературном режиме, в сочетании с приемлемыми прочностными характеристиками, – их неоспоримое преимущество перед линейками всех прочих инструментальных материалов.

Современные ТС новейших марок востребованы во множестве промышленных отраслей (рис. 64).



Рисунок 64. Образцы промышленной продукции из твердых сплавов

Твердые сплавы различных марок повсеместно используются для создания режущих металлокерамических пластин, продления срока службы подверженных быстрому износу и коррозии поверхностей путем наплавления многослойных защитно-упрочняющих покрытий, армирования рабочих частей породоразрушающих машин и механизмов с целью обеспечить возмож-

ность их задействования для обработки горных пород наивысших степеней вязкости и крепости.

Основными сферами практического применения ТС являются:

- создание резцов, фрез, сверл, протяжек, зенкеров, разверток и другого инструментария для механической обработки различных конструкционных материалов способами резания;
- изготовление штампов, матриц, пуансонов, мундштучных фильер, протяжек и т.п. изделий, применяемых для обработки материалов давлением;
- обустройство рабочих поверхностей аппаратуры для микрометрии и взвешивания, прочих высокоточного измерительно-дозировочных инструментов и приспособлений;
- оснащение рабочих элементов устройств для нанесения клеев;
- оснащение функциональных частей волоочильного оборудования;
- изготовление породоразрушающих элементов оборудования для добывающей и дорожно-строительной отраслей (буровые головки, шарошки, долота и т.д.) с применением металлокерамических вставок из СТС или наплавляемых покрытий из ЛТС;
- изготовление элементов подшипников качения (шариков, роликов, обойм);

- порошковое СТС-напыление или ЛТС-наплавление износостойких покрытий.

3.3.8.1. Выбор марки ТС

Выбор необходимой марки следует осуществлять исходя из таких важнейших критериев, как сфера применения, физикомеханические параметры обрабатываемого материала, предполагаемый класс точности обработки поверхности изготовленным из сплава инструментом, методы обработки и т.д. Так, некоторые из марок могут быть одинаковы по химсоставу, но иметь неодинаковые размерные параметры карбидозерен, что и определяет различия в практическом назначении.

Для того, чтобы минимизировать потенциальную возможность ошибок при выборе режущего инструментария из необходимой марки ТС, предлагаем воспользоваться нижеприведенными таблицами, в которых приведены данные о методах, условиях и ориентировочных режимах, рекомендуемых для выполнения конкретных операций механообработки.

Таблица 34. Использование ТС для механообработки резанием.

Сплав	Применение:
ВК6*	- получистовая фрезеровка сплошных поверхностей; - черновое и получерновое точение; - черновая нарезка резьбы с использованием токарных резцов; - рассверловка и раззенковка отверстий; - фрезеровка заготовок из серого чугуна, цветного металла и неметаллических заготовок.
ВК6С	- изготовление матричных устройств для синтеза искусственных корундов.
ВК6ОМ*	- чистовая и получистовая обработка твердых, легированных и отбеленных чугунов, закаленных сталей и ряда марок нержавеющей, высокопрочных и жаропрочных сталей и сплавов, в т.ч. на базе Ti, W и Mo.
ВК8*	- черновое строгание при неравномерных сечениях срезов; - дискретная механообработка; - черновая фрезеровка, сверловка, раззенковка заготовок из серого чугуна, цветных металлов и неметаллических заготовок.; - обработка нержавеющей, высокопрочных и жаропрочных заготовок из титаносодержащих сталей.
ВК15	- изготовление опорных пластинок и отрезных лезвий.
ВП322*	- черновая механообработка поковок из коррозионностойких, жаропрочных сплавов Ni-Co, Ti, легированных чугунов при значительных сечениях срезов в умеренном скоростном режиме.
ВП3115 (CVDпокр-е)	- получистовое и чистовое точение, растачивание, сверловка, раззенковка отверстий, фрезеровка чугунных и цвет. мет. заготовок, неметаллических элементов при средних сечениях срезов и щадящих условиях обработки.
ВП3325 (CVDпокр-е)	- черновое и получистовое точение, растачивание, сверловка, раззенковка отверстий, фрезеровка чугуна и цвет. мет., а также неметаллических заготовок с большими сечениями срезов в среднескоростном режиме.
МС121*	- восстановление колесных пар ж/д подвижного состава (тяжелое точение сталей).

МС137*	- фрезеровка при оптимальных сечениях срезов для отливок из конструкционной, автоматной, инструментальной, коррозионностойкой сталей. Сплав имеет высокую механическую прочность режущих кромок.
МС146*	- тяжелое черновое точение, фрезеровка, растачивание, сверловка, раззенковка, заготовок из конструкционных, инструментальных и коррозионностойких сталей со срезами значительных сечений в среднем и щадящем скоростном режиме. Сплав имеет высокую термоударную прочность режущих кромок.
МС221*	- черновая и получистовая фрезеровка, точение, раззенковка, сверловка, нарезка резьбы на отливках из конструкционной, жаростойкой и коррозионностойкой. - точение сталей и титана, со средними сечениями срезов в интенсивном скоростном режиме. Имеет высокую механическую прочность режущих кромок, износостоек.
МС321*	- черновая и получистовая фрезеровка, точение, раззенковка, сверловка, резка резьбы на чугунных, цвет. мет. и неметаллических отливках со средними сечениями срезов. Имеет высокую термоударную прочность режущих кромок, износостоек.
МС1465 (CVDпокр-е)	- черновая и получистовая механообработка стальных отливок, в том числе из нержавеющей, аустенитных и жаростойких сталей, увеличенные сечения срезов в низкоскоростном режиме с учетом неблагоприятных условий обработки.
МС1466 (CVDпокр-е)	- получистовая и чистовая фрезеровка стальных заготовок со средними сечениями среза при умеренной или низкой скорости резки.
МС2215 (CVDпокр-е)	- получистовая и чистовая обработка стальных заготовок со средними сечениями срезов в интенсивно-скоростном режиме механической обработки.
МС2216 (CVDпокр-е)	- чистовая фрезеровка стальных заготовок со средним сечением срезов в умеренно-скоростном режиме механической обработки.
МС3215 (CVDпокр-е)	-точение, фрезеровка, расточка, сверловка заготовок из серых и ковких чугунов, а также ряда коррозионностойких и жаропрочных ста-

	лей/сплавов.
MC3216 (CVDпокр-е)	- получистовая и чистовая фрезеровка чугунных заготовок в интенсивном и умеренно-скоростном режиме.
T5K10*	- черновое точение при неравномерных сечениях срезов в режиме дискретной механообработки; - фасонное точение; - отрезка при помощи токарных резцов; - чистовое строгание; - черновая фрезеровка прерывающихся поверхностей, а также иных разновидностей механической обработки углеродистых и легированных стальных отливок/поковок с удалением корки/окалины.
T14K8*	- черновое точение при неравномерных сечениях срезов в беспрерывном режиме; - получистовое и чистовое точение в дискретном режиме; - черновая фрезеровка сплошных поверхностей; -рассверловка отверстий в отливках/поковках; - черновая раззенковка; - и другие схожие разновидности механообработки углеродистых и легированных сталей.
T15K6*	- получерновое точение при обработке в непрерывном режиме; - чистовое точение при обработке в дискретном режиме; - нарезка резьбы с помощью токарных резцов и вращающихся головок; - получистовая и чистовая фрезеровка сплошных поверхностей; - получистовая и чистовая расточка/раззенковка заранее подготовленных отверстий; - иные сходные виды механообработки заготовок из углеродистой и легированной сталей.
T30K4	- чистовое точение, нарезка резьбы, рассверловка и раззенковка заготовок из незакаленной и закаленной высокоуглеродистой сталей с небольшими сечениями срезов.
TC1T (CVDпокр-е)	- сплав повышенной надежности для точения стальных заготовок в экстремальных условиях
TC1Ф (CVDпокр-е)	- сплав повышенной надежности для черновой и получистовой фре-

	зеровки вязких легированных сталей.
TT7K12*	- тяжелое черновое точение стальных отливок/поковок неравномерными сечениями срезов, в т.ч. по шлаку, с наличием следов ударной деформации, раковин, включений песка и др. неметаллических элементов; - любые разновидности строгания и сверловки заготовок из высокоуглеродистых и легированных сталей.

Примечание: *Шкала Протодьяконова – шкала коэффициентов крепости горн. пород (f) по возрастианию от 1 до 20. (http://miningwiki.ru/wiki/Шкала_Протодьяконова)

Таблица 35. Использование ТС для волочильного оборудования

Сплав	Применение:
ВКЗ	- сухое волочение стальной и цвет. мет. проволоки; - изготовление подверженных интенсивному износу деталей механизмов, КИП и А, а также измерительных инструментов.
ВК6	- сухое волочение стальной и цвет. мет. проволоки при невысоких значениях обжатия; - изготовление подверженных интенсивному износу деталей механизмов, КИП и А, а также измерительных инструментов., предназначенных для работы без ударных воздействий.
ВК8	- изготовления подверженных интенсивному износу деталей механизмов, КИПиА, а также измерительных инструментов, предназначенных для работы в условиях небольших ударных воздействий.
ВК20КС	- холодной высадки метизной продукции.

В современной промышленности категория твердосплавных соединений становится все более востребованной, постоянно обогащаясь новой высокотехнологичной продукцией. Развитие твёрдосплавных техник продвигается поступательно: на фоне оптимизации

составов и технологических особенностей получения данных веществ расширяется сфера их практической востребованности, также требующая научного подхода. Динамика развития производства ТС-материалов во многом определяется дальнейшим становлением тех

областей жизнедеятельности, где они находят свое применение.

Использование чистых ТС-материалов, совершенствование этапов производственного цикла, включая разработку новейших методик их шлифования и затачивания (в т. ч. с использованием лазеров, ультразвука, алмазных абразивов, других инновационных техник) – основные векторы приложения творческих сил инженеров и конструкторов, обеспечивающие возможность создания высокотехнологичных твердосплавных инструментов отечественного производства.

3.4. Порошковые материалы и области их применения

3.4.1. Назначение и категории по видам применения

Метод порошковой металлургии в последние годы прочно вошел во все сферы техники. С его помощью производят различные материалы, имеющие уникальные функциональные характеристики. Сегодня из них изготавливаются конструкционные элементы машин и механизмов, металлорежущий и породоуничтожающий инструмент, подшипники и прочие компоненты узлов трения, детали электротехнического оборудования и оснащения атомных реакторов, магниты, охладители испарительного типа, множество других незаменимых изделий промышленного назначения. Повсеместное распространение получил в последнее время также

способ нанесения на металлические поверхности защитных покрытий путем напыления и наплавления.

Технологическими достижениями в сфере ПМ обусловлено создание порошковой продукции исключительных функциональных качеств, при наиболее выгодных экономических характеристиках, способствующих ресурсо- и энергосбережению. В последние годы ПМ развивается особенно бурно в плане разработки как инновационных технологий, так и новейших порошковых материалов.

Современные порошковые материалы по видам применения условно подразделяют на следующие функциональные категории:

- конструкционные (включая группы металлов и их сплавов, металлокерамических твердых сплавов и минералокерамики);
- пористые (включая группы фильтрующих, триботехнических, «потеющих» и пеноматериалов);
- электротехнического назначения;
- специальные материалы для ядерной энергетики и др.

Все они по-своему востребованы, а потому нуждаются в более подробном рассмотрении.

3.4.2. Конструкционные порошковые материалы

Конструкционными называют материалы металлического, неметаллического и композиционного генеза, сочетающие в себе комплекс свойств, обеспечивающих возможность применения в машиностроительных отраслях для производства наиболее ответственных узлов и агрегатов.

Порошковые материалы конструкционного назначения – самая распространенная продукция ПМ. Потребность в них сегодня достигает 65% общей востребованности. Обладая набором высоких механических характеристик, они повсеместно используются в машиностроении для производства высоконагруженных шестерен, звездочек, зубчатых колес, червячных пар, клапанов и седел к ним, муфт, фланцев, эксцентриков, накладок, заглушек, храповиков, гаек, ограничителей, кулачков, шайб, крышек, корпусов подшипников, компонентов насосного оборудования и измерительного инструмента, различных дисков, втулок, деталей множества других элементов технических устройств. Некоторые из таких изделий можно видеть на рис. 65.

Основным требованием, предъявляемым к материалам данной категории, является сочетание повышенных физико-механических свойств и экономичности.



Рисунок 65. Образцы продукции из порошковых материалов конструкционного назначения

Изделия из конструкционных материалов подразделяются на малонагруженные, средненагруженные и высоконагруженные, а по типу материала – продукцию на основе черных (стали/чугуны), цветных (сплавы Al, Mg, Ti, Cu и др.) и тугоплавких металлов (W, Mo, Nb, Ta и др.), а также полученную из твердых сплавов металлокерамического генеза, безметаллической порошковой керамики и композитных армированных материалов.

Правильность выбора конструкционных материалов прямо зависит от того, насколько верно учтены особенности их применения в технологическом и эксплуатационном аспектах, последний из которых обусловлен наличием подходящего химостава и необходимых физико-механических свойств.

К физико-механическим свойствам, зависящим от внутренней структуры и химсостава материала, относят значения:

- прочности;
- плотности;
- твердости;
- тепло-электропроводности;
- теплоемкости;
- T° плавления;
- пластичности/вязкости/упругости;
- хрупкости.

К технологическим свойствам, определяющим степень способности материала поддаваться термомеханической обработке, относят значения:

- деформируемости (ковкости);
 - свариваемости;
 - обрабатываемости резанием и давлением;
 - обрабатываемости термическими способами;
 - обрабатываемости методами литья.
- К эксплуатационным (служебным) свойствам, востребованным в тех или иных рабочих условиях, относят значения:

- сопротивляемости износу;

- устойчивости к воздействию коррозии;

- устойчивости к температурным факторам (хладостойкость, жаростойкость, жаропрочность и т.п.).

3.4.2.1. Конструкционные металлические материалы

По признаку технологического исполнения материалы данной группы подразделяются на подгруппы деформируемых, литейных и спеченных, что отображается в их маркировке.

Черные металлы - стали и чугуны.

Стали – это поликомпонентные железоуглеродистые сплавы с концентрацией С до 2,15 %. Стали могут быть углеродистыми (высокоуглеродистыми при концентрации $C \leq 0,31\%$, среднеуглеродистыми при $C \leq 0,61\%$, высокоуглеродистыми при $C > 0,61\%$,) или легированными (низколегированными с суммарной концентрацией легирующих компонентов $\leq 2,51\%$, среднелегированными, соответственно, 2,51...10,01%, высоколегированными, соответственно, > 10,01 %).

Чугуны – это поликомпонентные железоуглеродистые сплавы с концентрацией С > 2,15%, при затвердении образующие эвтектику. Чугуны принято классифицировать по степени их графитирования. В рамках данной классификации различают классы белых чугунов, графитированных чугунов (серых – СЧ, высокопрочных – ВЧ, ковких – КЧ), а также т. наз. половинчатых чугунов с от-

беленной поверхностной и внутренней серочугунной структурой.

В табл. 37 приводятся данные о наиболее востребованных марках черно-

металлических конструкционных порошковых материалов (ГОСТ 28378-89) и сфере их практического использования.

Таблица 36. Общие характеристики и назначение некоторых конструкционных порошковых материалов на чернометаллической основе

Марка	ρ , г/см ³	$\sigma_{0,2}$, МПа	КСУ, Дж/м ³	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	НВ		Область применения	Заменяемый материал
						МПа	кгс/мм ²		
						Не более			
Ж10-66	6,6	170	15	5,0	200	45	450	Мало- и среднеагруженные конструкционные детали	Углеродистые стали
Ж10-72	7,2	200	25	9,0	—	55	560		
Ж10-75	7,5	230	40	20,0	—	65	660		
Ж10Д3-66	6,6	260	6	4,0	300	65	650	Среднеагруженные конструкционные детали	Углеродистые качественные конструкционные стали
Ж10Д3-70	7,0	340	—	7,0	—	90	900		
Ж50НЗД2-66	6,6	320	3,0	3,0	—	100	1000		
Ж50НЗД2-70	7,0	440	—	4,5	—	130	1300	Легированные, качественные и углеродистые конструкционные стали 20, 30, 40, 45, 50, 20Х	
Ж40НЗД2Х-66	6,6	800	—	1,0	—	180	1800		
Ж20Х2-76	7,6	850	50	4,0	1150	250	2500	Тяжелонагруженные конструкционные детали	20ХНЗ, 40Х
Ж10Х18Н9-68	6,8	400	—	12,0	—	—	—	Конструкционные детали, работающие в условиях повышенной коррозии	Коррозионно-стойкие стали
Ж10Х23Н18-66	6,6	350	—	18,0	—	—	—	Абразивостойкие и тяжелонагруженные детали	40Г2
Ж30Х7-76	7,6	800	10	2,0	—	—	—		

3.4.2.1.1. Эрозионно-стойкие металлические материалы

Данная группа металлических материалов обладает набором свойств, получение которых в сплавах не представляется возможным. Их производят на базе чистых тугоплавких металлов или С в форме композиций, в частности, пропитывая каркас из W или С расплавами Cu/Ag. Компоненты механизмов из устойчивых к эрозии материалов могут функционировать в режиме температур, превышающих 2600 °С. В процессе работы Cu (Ag) подвергаются ис-

парению, благодаря чему снижается интенсивность теплопотока, влекущая за собой улучшение условий эксплуатации вольфрамовой или углеродной каркасной матрицы.

По мере увеличения связующих межзеренных сил возрастают расходы на изготовление конечной продукции, зато снижается степень вероятности воздействий на материал негативных факторов со стороны наружной среды и минимизируются затраты на защитные мероприятия. Порошки, выступающие в роли исходных компонентов для ПМ, в

этом плане находятся как бы на промежуточной ступени между фазами жидкости и твердого тела, обладая, в общем объеме зерен, свойством текучести, а в составе каждого из отдельных зерен – способностью к деформированию.

Вот почему группа эрозиостойких материалов сочетает в себе широкий набор полезных качеств, стабилизирующих их рабочие характеристики в экстремальных эксплуатационных режимах. Наглядное тому подтверждение – турбины, где едва ли не самым нагруженным компонентом является выполняемый из эрозиостойкого материала вкладыш сопла, бесперебойно функционирующий в диапазоне поверхностных рабочих температур 3550-3650°C.

К категории конструкционных порошковых материалов относятся и керамические (спеченные), подразделяемые, в свою очередь, на металлокерамику и минералокерамику.

3.4.2.2. Конструкционные металлокерамические материалы

К данной группе конструкционных материалов относятся отличающиеся сложной структурой металлокерамические твердые сплавы (керметы), содержащие в своем составе более 50% (по объему) твердозернистой фазы (карбиды, бориды, оксиды, нитриды различных металлов), а также используемое в качестве матрицы для удержания зерен пластичное связующее в виде чистых металлов (никель, кобальт, тугоплавкие

металлы). Керметы применяют для производства активных компонентов металлорежущего, штамповочного, бурового инструмента. Физикомеханические и другие эксплуатационные свойства керметных ТС подробно описаны в предыдущей главе данного раздела.

Металлокерамические твердые сплавы – один из наиболее распространенных классов конструкционных порошковых материалов, в ходе получения которых потенциал ПМ реализуется во всей его широте, поскольку речь идет о создании методом безотходной технологии сложноструктурных соединений компонентов с резко различающимися значениями T° плавления и уникальным набором физикомеханических свойств. Твердые сплавы находят применение в инструментальном производстве, кузнечно-прессовом и буровом оборудовании. Показатели плотности керметов (керамики с матричным металлическим связующим) достигают 3,97 г/см³, а твердости (HRA) – 93 ед.

Твёрдые сплавы совершенно незаменимы при изготовлении металлорежущего и контрольно-измерительного инструментария, функциональных вставок волоочильных фильер, прессоштамповочных матриц и пуансонов. В сфере легкого, среднего и тяжелого машиностроения широко используются детали с твердосплавным армированием. Так, в текстильной отрасли применяют твёрдосплавные направляющие кольца и прочие трущиеся компоненты; в сфере

ПМ из твёрдых сплавов изготавливают размольные шары для шаровых мельниц и детали для оснащения литейных прессов.

3.4.2.2.1. Высокотемпературные конструкционные материалы

К разряду высокотемпературной порошковой металлокерамики, получаемой в большинстве случаев только методами ПМ, принадлежат сплавы на базе жаростойких металлов (W, Mo, Nb, Ta, Zr, Re, Ti).

Производство изделий из жаропрочных конструкционных материалов во многом определяют темпы дальнейшего расширения круга эксплуатационных возможностей современных систем и агрегатов для космической, авиационной, судостроительной, электротехнической, радиоэлектронной, химической и станкостроительной индустрии. Что не представляется возможным без обеспечения специальных функциональных свойств, среди которых одним из важнейших является именно термостойкость (рис 66.)



Рисунок 66. Компоненты нагревательных устройств из высокотемпературной металлокерамики

3.4.2.3. Конструкционные минералокерамические материалы

Повышение твёрдостных параметров подвергаемых обработке заготовок вызвало необходимость расширить диапазон применяемых режущих материалов от твёрдосплавных до минералокерамических и прочих сверхтвёрдых соединений, получаемых посредством ПМ.

Минералокерамические материалы – группа неорганических безметаллических соединений, отличающихся весовыми преимуществами в сравнении с группами металлов и керметов. Их характеризуют оптимальные соотношения параметров прочность/плотность и жесткость/упругость, а также устойчивость к коррозии наряду с непревзойденными прочностными показателями при эксплуатации в высокотемпературном режиме.

Минералокерамику, структурно включающую в свой состав кристаллиты, соединенные стекловидным аморфным связующим, получают преимущественно на базисе порошковых оксидов и высокотвердых безоксидных карбидных, боридных, нитридных и силицидных тугоплавких композиций, а также подобных соединений Al, Ti, Zr и ряда других металлов. Минералокерамические материалы являются высокопрочными, термостойкими, износостойчивыми. Минералокерамика имеет плотность в диапазоне 4,2-4,6 г/см³ и твердость (HRA) в пределах 92-94 ед.

Минералокерамические материалы по маркам условно подразделяют на 3 группы:

1. Оксидную, состоящую из оксидов Al, Ti (99,2%) с незначительными примесями оксида Mg и прочих химэлементов. К данной группе причисляют марки В0-13, ЦМ-332 и ВШ-75.

2. Оксидно-карбидную из оксида Al (61...80%), а также карбидов и оксидов тугоплавких металлов. К ней причисляют марки В0-3 и В0К-60 (ГОСТ 25003-81).

3. Нитридную из нитридов Si (до 97,1%) и тугоплавких минералов с добавками оксида Al и ряда других включений. К ней относят кортинит ОНТ-20 и силинит-Р.

Свойства минералокерамических материалов регламентируются по ГОСТ Р 50151-92.

Минералокерамику чаще всего применяют с целью изготовления рабочих компонентов режущего инструментария, которым производят получистовую и чистовую обработку (в режиме безударных нагрузок и скоростей обработки до 8100 мм/мин на неинтенсивных подачах) сталей углеродистой и легированной групп (включая закаленные и улучшенные), а также чугунов, цветочугунов и тугоплавких сплавов.

Металлокерамику для режущего инструментария выполняют в форме сменных пластинок, конфигурационно сходных с твердосплавными аналогами. Такие пластинки отличают высокие значения термостойкости (1210...1410 °С), твердостных показателей (30010...33010 МПа), износостойчивости и стойкости к воздействию агрессивных химических сред, что обуславливает возможность высокоскоростной обработки (рис. 67).



Рисунок 67. Металлокерамические пластины для металлорежущего инструментария

В сравнении с твердосплавными, минералокерамические пластины обеспечивают возможность обработки чернометаллических заготовок во вдвое более интенсивном скоростном режиме. К тому же, поскольку минералокерамика почти не сродственна металлам, при их обработке инструментами из данных материалов практически исключен риск слипания с обрабатываемыми поверхностями.

К группе минералокерамики по свойствам причисляют также корунды. Корунды незаменимы при изготовлении износостойчивых насадок к породо-разрушающим долотам гидромониторного типа, насосных горловин, нитеводных устройств ткацкого оборудования. Применяют корунды и в электротехнической отрасли при изготовлении компонентов гироскопных подшипников. Весьма результативным оказывается использование корундов для изготовления рабочих кромок грунтопланировочных машин.

3.4.2.3. Композитные дисперсно-прочные и металловолоконные материалы

Поликомпонентные конструкционные материалы, структурно являющиеся композициями с пластичноматричной основой, армированной металловолоконными или мелкодисперсными наполнителями, так и именуют композитами.

Объединение в одно структурное целое химэлементов с различными наборами свойств обуславливает получение инновационного материала, обладающего набором эксплуатационных характеристик, в количественном и качественном отношении в разы превышающих аналогичные параметры каждого из отдельных компонентов. Большинство композитов по своим физико-механическим свойствам выгодно отличаются от традиционных конструкционных материалов, являясь при этом, что немаловажно, намного более легкими. Применение композитоматериалов позволило минимизировать вес и габариты конструкций при сопоставимых либо даже лучших функциональных параметрах.

Исходным материалом металломатрицы обычно служат Al, Mg, Ni и их сплавы, в качестве армирующего компонента используются материалы в виде волокон либо порошков из мелкозернистых (тонкодисперсных) термостойких частиц, не подверженных растворению в металле матрицы (дисперсноармированные материалы). Металломатрица увязывает армоволокна (дисперсные зерна) в единый прочный монолит.

Подобные композиты можно получить путем пропитывания волоконных пучков металлическими расплавами, или миксации и последующего спекания материала металлоосновы с мелкозернистым порошковым наполнителем.

На рис. 68 схематично проиллюстрированы принципы армирования металломатричных композиционных материалов.



Рисунок 68. Схема структуры композитов: а — зернистый дисперсно-армирующий материал ($l/d = 1$); б — волокнистые армоматериалы с прерывным и неидискретным волокном.

Дисперсноармированные металлокомпозиты по функциональному признаку являются изотропными, обладая набором свойств, одинаково распространяемых по всем направлениям. Добавки 6-12% армирующих наполнителей (тугоплавких оксидных, нитридных, боридных, карбидных порошков) позволяют существенно повысить сопротивляемость матричного каркаса разноплановым нагрузочным воздействиям, увеличить степень термостойкости композитного соединения в сравнении с исходной матрицей. Дисперсноупрочненные композитные материалы с металломатрицей изготавливают путем ввода порошка наполнителя в металлический расплав или методами ПМ.

Композиты с волоконным армонаполнителем по принципу упрочнения подразделяют на прерывистые, с примерно равным соотношением длины и диаметра волоконных нитей, и неидискретные, с волокном непрерывной структуры. При этом ϕ волоконных нитей может варьироваться в широких пределах (от десятых долей до нескольких сот мкм.). Чем большим значением выражается соотношение длины волоконных нитей к их ϕ , тем выше будет прочность композита.

Композиты, в отличие от всех иных конструкционных материалов, имеют повышенные на 55-95 % показатели предельной сопротивляемости/упругости/жесткости и пониженную склонность к растрескиванию. Использование композитов позволяет увеличить конструкционную жесткость и минимизировать металлоемкость производимой из них конечной продукции.

Набор полезных качеств композитоволоконных материалов определяется свойствами волокна; основная же функция матрицы заключается в перераспределении напрягающих сил между нитями. Вот почему показатели прочности/упругости волокон должны существенно превышать аналогичные параметры матричного каркаса. Жесткие армоволокна, демпфируя возникающие в композиции нагрузочные напряжения, усиливают прочностные свойства нитей, распределяя их соответственно направлению, в котором нити ориентированы.

Для армирования матриц на базе Al и Mg применяют карбидо-нитридо-, боридо- и оксидоволокна, имеющие высокие значения коэффициента прочности и модуля упругости. Довольно часто в качестве армоволокна используется тонкая стальная проволока.

Армирование титаноматричных композитов выполняется с применением проволоки из Mo, а также сапфировых, кремнеборидных и титанокарбидных волокон.

Повысить значение термостойкости никелевоматричных композитов удается путем армирования проволокой из W или Mo. Металловолоконные композиты являются востребованными и тогда, когда необходимо добиться высоких значений тепло-электропроводимости.

Композиты на металлооснове при высоких значениях механической и жаропрочности, одновременно являются малопластичными, что способствует минимизации разрушений трещинного и хрупкостного генеза.

Композитные дисперсно- и волоконноармированные конструкционные материалы широко применяют в ракетно-, авиа-, судо- автостроении, многих других машиностроительных отраслях.

3.4.3. Пористые порошковые материалы

Характерная особенность данной категории порошковых материалов состоит в наличии в них большого количества пор, равномерно распределенных по

всему объему, что дает возможность обеспечения необходимых функциональных характеристик.

По основным свойствам пористые материалы можно подразделить на подкатегории:

- фильтрующих;
- капиллярных.

Пористые материалы отличает разнообразие физикохимического состава исходного сырья и применяемых производственных технологий, по которым они изготавливаются. Этим обусловлен широкий диапазон значений степени пористости, который может варьироваться в пределах от 2-3 % до 95-98 %.

Степень пористости существенно влияет на проявление структурных, физических, технологических и эксплуатационных свойств конечной продукции из данных материалов. На комплекс функциональных характеристик, которым обладают те или иные пористые изделия, помимо этого, воздействуют факторы формы, состояния поверхности и распределения зерен исходных порошков во всем объеме по размерным параметрам.

К категории пористых относят классы фильтрующих, «потеющих», пенистых и триботехнических порошковых материалов.

3.4.3.1. Фильтрующие пористые материалы

Пористые фильтры (степень пористости 45-55%), применяемые для механической очистки различных жидкостей и газов от частиц посторонних включений, составляют значительную долю продукции, выпускаемой из пористых порошковых материалов. Они изготавливаются методом формовки (формопрессование с различными усилиями или свободная засыпка в формы) с последующим спеканием бронзового, никелевого, титанового, вольфрамового, молибденового порошка, а также порошков нержавеющей стали и тугоплавких композиций. Рабочий температурный диапазон составляет от -270 до +1000 °С. Методами ПМ в числе прочих изготавливают фильтрующие элементы, степень пористости которых, а значит, и очищающую способность, можно изменять и даже регулировать в зависимости от круга конкретных задач (рис. 69)

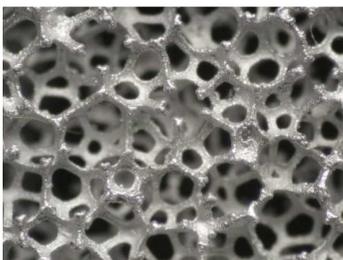


Рисунок 69. Структура пористого фильтра под микроскопом

Определяющими критериями качества пористых фильтроматериалов являются:

- характер пористости;

- степень проницаемости;
- тонкость очистки;
- грязеемкость;
- капиллярность.

Характер пористости. Различают пористость наружную (открытые поры) и внутреннюю (закрытые поры). При этом в наружной пористости проявляется сочетание пор сквозного и несквозного (тупикового) характера. Степень сквозной пористости определяется интенсивность пропускаемого потока очищаемой среды – критерий, именуемый скоростью очистки.

Степенью проницаемости называют показатель, определяющий пропускную способность фильтрующего элемента и выражаемый количественным значением интенсивности фильтруемого потока, проходящего за единицу времени через единицу рабочей площади при стабильной силе давления. Степень проницаемости увеличивается по мере возрастания степени пористости и количества сквозных наружных пор в сравнении с количеством тупиковых.

Тонкость очистки (фильтрации) – показатель, количественно характеризующий качество процесса очистки фильтруемой среды от посторонних включений (загрязнений). Общая очищающая способность фильтра определяется соотношением значений абсолютной и номинальной тонкости фильтрации, а также коэффициентом полноты очистки.

Абсолютной тонкостью фильтрации называют значение показателя наибольшего размера пропускаемых сквозь фильтр загрязняющих частиц, а номинальной тонкостью – их наименьшего размера. Коэффициентом полноты очистки характеризует количественное значение уменьшения массы загрязнений в фильтруемой среде при её единоразовом пропускании сквозь фильтрующий элемент.

Грязеемкость – количественный показатель массы загрязняющих включений, которую способна задержать единица площади фильтра во временном интервале увеличения силы давления от начальной до предельной.

Критерий капиллярности характеризует в количественном выражении особенности процесса взаимодействия пористого фильтрующего элемента с очищаемыми средами. Величина потенциала капиллярности (для жидкостей) определяется произведением наибольшей высоты, на которую способна подняться жидкость в данном пористом теле, на величину ускорения свободно падения.

Спекаемые фильтрующие элементы производят из металлопорошков однородной дисперсии и требуемого химического состава. Зерна при этом могут по своей форме быть сферическими и несферическими. Важнейшим достоинством фильтрующих элементов из несферич-

ных порошков является повышенная механическая прочность, достигаемая благодаря более плотному взаимоконтакту зерен произвольной конфигурации, чем у сферических порошков, округлые зерна которых могут вступать лишь в точечный контакт. Тем не менее, спеченные пористые фильтры чаще всего изготавливают из сферических порошков, поскольку такие изделия характеризуются гораздо большей степенью проницаемости, поддаваясь, к тому же, регулированию и восстановлению.

Порошковые фильтры имеют целый ряд преимуществ перед непорошковыми аналогами, среди которых основными являются:

- несложное изготовление;
- повышенная прочность;
- лучшие очищающие свойства;
- высокие значения жаростойкости, теплопроводности, сопротивления абразивному износу;
- равномерное распределение фильтрации по всей площади фильтрующего элемента.

По форме фильтрующие элементы из спеченных порошковых материалов могут являть собой диски, пластинки, цилиндры, втулки, конусы и фасонные изделия более сложной конфигурации (рис. 70)



Рисунок 70. Пористопорошковые фильтрующие элементы

Для изготовления бронзовых фильтров применяют, по преимуществу, порошки со сферическими зернами, получаемые распылением расплава. Т° спекания заготовок может быть в пределах 855-955 °С при длительности процесса 35... 65 мин. Из бронзовых порошков крупной дисперсии (Ø зерен 55-135 мкм) производят фильтры, с помощью которых осуществляют грубую очистку; из мелкодисперсных порошков (Ø зерен 1,8-30,5 мкм) – фильтры, способные осуществлять тонкую очистку.

Использование бронзовых фильтров распространено во множестве промышленных отраслей. С их помощью очищают от посторонних частиц размерами 4,5 – 210 мкм горюче-смазочные материалы для ДВС и двигателей на реактивной тяге, различные газы и кислотощелочные среды, парафиновые расплавы и т.д.

Никелевые пористые фильтры производят (путем формовки-спекания в температурном режиме 1050 – 1150 °С) из порошков, имеющих электролитическое либо карбонильное происхождение. Помимо фильтрующих элементов,

из них изготавливают также группу пористых электродов для никель-кадмиевых и щелочных аккумуляторов.

Широко востребованными являются порошковые фильтры из нержавеющей стали, которые, в сравнении с никелевыми, более устойчивы к коррозии, имея, к тому же, меньшую стоимость. Первичные заготовки производят формопрессованием или прокатыванием, после чего спекают в продолжение 2,5-3,5 час. при 1210-1255 °С. Для производства таких фильтров используются порошки сталей марок X17H2, X18H9, X30 и некоторых других.

Фильтры данного типа применяются в металлургии: с их помощью очищают от механических примесей жидкое литье и горячие доменные/мартеновские газы. Нередко их используют в качестве противопожарной преграды на участках автогенной сварки и обработки металлов газопламенным методом, а также в емкостях для легковоспламеняющихся и взрывоопасных жидкостей.

Титановые пористые фильтры изготавливают из порошков карбонильного генеза, Ø зерен которых не превышает 61 мкм. (с применением наполнителя), а в некоторых случаях – из электролитического порошка с Ø зерен до 1,2 мм (наполнитель не применяют). Спекание осуществляют в специальных газовых средах при 955 – 1155 °С в продолжение 1,6-2,6 час. Востребованность пористотитановых фильтров объясняется наличием таких полезных функциональных качеств, как высокая стойкость в воздействию коррозии при фильтровании агрессивных жидкостей и газов в сочетании с высокой удельной прочностью. Значение тонкости фильтрации для фильтров из пористого Ti может составлять ≤ 5,2 мкм.

Технология производства спеченных пористых фильтров в каждом случае является избирательной. В зависимости от особенностей условий фильтрации учитывают необходимые значения тонкости очистки, степени проницаемости, пропускной способности, прочности и размерных параметров.

Фильтры, размеры которых невелики, производят, спекая свободно засыпанный в формы исходный порошок. Формы подвергают постоянной вибрации, чтобы спекаемое содержимое равномерно распределялось по всему их объему. При этом сферичность и размеры частиц сохраняются, что обуславливает наивысшую степень проницаемости материала.

Традиционным методом производства спеченных пористых фильтров является деформирование порошка прессованием. Для изготовления фильтров высокой степени пористости (55-76 %) и повышенных прочностных характеристик в состав подвергаемой прессованию порошковой шихты вводится ряд специальных добавок, обеспечивающих усиление прочности без ущерба для пористости.

Сегодня пористые фильтрующие элементы применяются повсеместно. Их используют на всех промышленных предприятиях с целью недопущения вредных выбросов в атмосферу, для очищения природных и сточных вод, на АЭС и теплоэлектростанциях. Коррозионноустойчивые фильтры применяют для очистки кислото-щелочных растворов, питьевой воды и т.д.

3.4.3.2. «Потеющие» пористые материалы

К «потеющим» причисляют пористые материалы, сквозь поры которых к функциональной внешней поверхности изделия принудительно (под определенным давлением) подаются рабочие жидкости или газы. За счет эффекта испарения поверхность охлаждается.

Возможности применения «потеющих» материалов с целью регулировать температуру поверхностей чрезвычайно широки. Продукция из них может использоваться при создании условий как для недопущения перегрева, (в частности, турбинных лопаток), так и для раз-

решения проблем обратного характера, когда, например, крылья самолета или лопасти подъемного вертолетного винта покрываются слоем «потеющего» медноникелевого материала, сквозь поры которого просачиваются мельчайшие капельки антифриза, равномерно растекающегося по всей площади поверхности и сводящего на нет эффект обледенения. При этом расход антифриза снижается чуть ли не в половину.

Поверхностное испарительное охлаждение с применением «потеющих» материалов – едва ли не самый эффективный способ снижения температуры нуждающихся в этом технических устройств, элементов строительных конструкций, других объектов хозяйственного назначения. Научно доказан и экспериментально подтвержден тот факт, что охлаждение испарением более продуктивно, нежели осуществляемое в равноценных системах по конвекционному или пленочному принципу. Так, использование паровых турбин с лопатками, охлаждаемыми посредством «потеющих» материалов, обеспечило возможность повышения температуры рабочего пара с 845 до 1250 °С и увеличения полезной мощности на 15-20 %.

Степень проницаемости материалов из «потеющей» металлокерамики прямо пропорциональна степени их пористости и силе давления, под которым подается хладагент. Изготавливаются они на базе порошков Cu, Ni, нихромов и нерж. сталей с порами, \varnothing которых

может достигать 9,5...12,5 мкм при степени пористости до 35%. Конечная продукция из них (листы, полосы, ленты, конусы, втулки и т.д.) производится путем прессоформования либо прокатки и последующего спекания получаемых заготовок.

3.4.3.3. Тепловые трубы из пористых материалов

Наряду с «потеющими» широкую популярность в промышленной сфере обрели пористые порошковые материалы, именуемые капиллярно-пористыми. В них рабочая жидкость также транспортируется к наружной поверхности сквозь поровые каналы, но уже не принудительно, а под воздействием естественных капиллярных сил, поскольку диаметр капиллярных пор в разы меньше в сравнении с диаметром пор «потеющих» материалов. С появлением материалов капиллярно-пористой структуры появилась возможность создания изделий, проницаемых для одних жидкостных сред и непроницаемых для прочих, с осуществлением в капиллярах пор фазовых преобразований, сопровождаемых теплопоглощением либо, напротив, тепловыделением. Наличие данных свойств обусловило применение капиллярно-пористых материалов в самых разных технических отраслях, например, в конструктивных элементах теплообменной аппаратуры.

Одним из самых перспективных направлений в этом аспекте стало создание так называемых тепловых труб,

способных стабилизировать термополе в установках различного назначения и обеспечить наличие оптимальных изо-

термичных условий для обработки различных заготовок (рис 71.)



Рисунок 71. Теплотрубы из пористых материалов

Так, применение низкотемпературных теплотруб, используемых в электротехнике для того, чтобы охлаждать роторы/статоры электродвигателей и электрогенераторов, а также обмотку трансформаторных сердечников, обеспечило повышение их мощностных показателей почти в полтора раза. Все чаще применяются теплотрубы с целью охлаждения тяжелых высоковольтных автоматов смыкания-размыкания цепи. Теплотрубы, наряду с паровыми камерами, имеют существенные достоинства перед традиционными теплопередающими элементами в виде, например, теплообменников циркуляционного типа: в них отсутствуют подвижные детали, в работе они не создают шума и не нуждаются в расходе электроэнергии на перекачивание теплоносителя из конденсационной в испарительную зону, имеют небольшую массу и отличаются незначительным термосопротивлением в сравнении с металлостержнями сопоставимых габаритных параметров.

3.4.3.4. Высокопористые пеноматериалы

Пеноматериалы – материалы высокой степени пористости (95,5-98,5 %), обуславливающей малые значения их плотности. К примеру, плотность пенвольфрама шестеро меньше, нежели плотность вольфрама (соответственно, 3,1 г/см³ и (19,32 г/см³). Такие материалы имеют пенопластовую основу (на базе поливинилхлоридов, полистиролов и т.п.) армированную прочным металловолокном. Используют их, главным образом, как легкие теплоизолирующие наполнители в авиастроительной и судостроительной отраслях.

3.4.3.5. Триботехнические пористые материалы

Триботехническими (от греч. «трибос» – «трение») называют пористые материалы, используемые для изготовления пар трения. Группа триботехнических материалов, в свою очередь, подразделяется на подгруппы анти-

фрикционных материалов, обеспечивающих наименьшее сопротивление при взаимодействии трущихся поверхностей, и фрикционных материалов, которые, напротив, применяются с целью сделать силу трения максимальной.

Проблема трения и сопутствующего ему изнашивания находится в центре внимания инженеров-материаловедов не только в силу многообразия проявлений данного явления, но и его непреходящего практического значения во всех производственных сферах.

Триботехнические характеристики материалов:

Изнашивание – процесс, заключающийся в отделении частиц материала с поверхности изделия, из которого оно изготовлено, а также накопление деформационных последствий, постепенно приводящее к изменению формо-размеров.

Износ – результат изнашивания, исчисляемый конкретными величинами (длина, объем, масса и т.п.).

Износостойкость – характеристика материала, проявляющаяся в его сопротивляемости изнашиванию в тех или иных обстоятельствах трения, исчисляемая величиной, обратной скорости изнашивания.

Прирабатываемость (обкатка) – способность трущихся поверхностей к улучшению путем взаимосглаживания своих контактных характеристик в начальном периоде трения, сопровож-

даемая уменьшением коэффициента трения, и, как следствие, замедлением изнашивания и снижением тепловыделения. Лучшая прирабатываемость наблюдается у материалов, менее стойких к износу, а потому, чтобы улучшить прирабатываемость, на износостойкие трущиеся поверхности нередко наносят слой специального приработочного материала.

Влияние пористости материалов на триботехнические характеристики

Триботехнические характеристики материалов подлежат регулированию путем повышения или снижения коэффициента трения. Поры являются своеобразными резервуарами, заполненными входящим в состав материала смазывающим компонентом (различным в зависимости от сферы применения), выдавливающимся из объема материала по мере изнашивания и поступающий в зону трения для регенерации смазочной пленки. Самовыдавливание смазывающего компонента осуществляется также по мере фрикционного нагрева и теплорасширения материала. По мере охлаждения излишек смазки вновь впитывается пористым слоем.

3.4.3.5.1. Антифрикционные пористые материалы

Пористые антифрикционные материалы (ГОСТ 26614-85) изготавливают методом формопрессования с последующим спеканием из металлопорошков на основе Fe, Cu и Ti, а также боридных, карбидных и оксидных компо-

зиций со смазывающей пропиткой из свинца, графита, дисульфида молибдена, сернистого цинка, селенидов, фторопластов и других мягких наполнителей. Степень пористости таких материалов может быть различной, варьируясь в диапазоне 15-35 %. Образцы изделий из таких материалов представлены на рис. 72.



Рисунок 72. Образцы изделий из антифрикционных материалов

Большинство изделий из порошковых антифрикционных материалов – самосмазывающиеся (смазывающий компонент содержится в порах матричной основы). Оптимальную структуру антифрикционных материалов в виде твердой матричной основы с заполняющим ее мягким смазывающим компонентом – возможно получить лишь с применением метода ПМ. Изготавливаемая таким образом продукция способна обеспечить стабильно малые показатели трения благодаря идеальной прирабатываемости, высоким характеристикам износостойкости/теплопроводности, оптимальной вязкости в режиме ударных нагрузок и сопротивляемости схватывающему эф-

фекту. Данные материалы применяются как для производства деталей пространственной конфигурации, так и в виде функциональных покрытий, наносимых на поверхность специальных подложек.

Из антифрикционных материалов – достойной альтернативы традиционным чистометаллическим сплавам – выпускают, в частности, широкий ассортимент подшипников скольжения рис. 73



Рисунок 73. Металлокерамический подшипник скольжения

Различия в назначении и функционировании обуславливают потребность в использовании подшипниковых изделий из пористой металлокерамики с теми или иными значениями пористости. Для эксплуатации в экстремальных условиях (высокоскоростной режим с возможными ударными нагрузками), требующих наличия особенно прочных опор, применяют изделия из мелкодисперсных порошков с невысокой степенью пористости (до 22%). В средненагруженном режиме рекомендовано ис-

пользовать пористоподшипниковую продукцию из порошков среднего зерна (порист. 22-28%). Для эксплуатации в щадящем режиме нужны изделия из порошков крупной дисперсии (порист. 28-35%). Чем выше показатель пластичности и ниже степень пористости металлопорошка, тем ближе он по набору функциональных свойств к компактному металлу.

В оптимальном температурном диапазоне (150-180 °С), при слабых нагрузках и приемлемом количестве дополнительной смазки (около 2,5 капель/мин. на 1 см²) подшипники в железографитовом исполнении с пористостью 22-28% нормально функционируют в следующих режимах:

V(м/сек)	0.6	1.1	1.6	2.1	2.6	3.1	3.6	4.5
P(кг/см ²)	71	66	61	56	55.5	35.5	18.5	8.6

Для подшипников со степенью пористости 16-21 % значения допустимых нагрузок повышают в сравнении с рекомендованными на 22-32%. При эксплуатации подшипников в режиме скоростей $v < 1$ м/сек применяют консистентную смазку, в высокоскоростном режиме – негустое минеральное масло.

При высокотемпературных условиях (до 280 °С) металлокерамические подшипники на железографитовой пористой основе могут эксплуатироваться в режиме невысоких скоростей ($v < 0,11$ м/сек) с использованием графитосмазки.

Применение самосмазывающихся подшипников из пористого железографита возможно лишь в условии малой нагруженности и небольших скоростей, когда $pv \leq 1$ кгм/см²/сек.

Подшипники скольжения из пористой металлокерамики обычно представляют собой цилиндрические втулки и поставляются уже подготовленными к монтажу.

Применение антифрикционных материалов обусловило возможность повышения надежности и долговечности пар трения, замены дорогостоящих подшипников качения имеющими весьма умеренную цену подшипниками скольжения, а также недорогих традиционных баббитов и бронз – недорогими железографитовыми псевдосплавами. Возможность пропитывания материалов основы твердыми смазочными наполнителями позволило применять пористые подшипники в случаях, в оборудовании для фармацевтической промышленности, или при эксплуатации в режиме высоких температур.

3.4.3.5.2. Фрикционные пористые материалы

Фрикционные порошковые материалы (ГОСТ 17359-82) при степени пористости 10-13% имеют высокие показатели коэффициента трения, износо/тепло/коррозионной стойкости, прочности, прирабатываемости. Поэтому их используют в составе технических

устройств, предназначенных для передачи или рассеивания кинетической энергии (тормозов, фрикционных муфт, демпферов и др.). Результативность эксплуатации фрикционных материалов во многом зависит от показателей коэффициента трения и износоустойчивости. Широкие возможности ПМ позволяют получать современные фрикционные материалы с различными наборами заданных функциональных свойств.

Как и антифрикционные, фрикционные материалы также являются пористыми композитами, хотя в практическом отношении и выполняют противоположную функцию.

Они состоят из металлических и неметаллических компонентов для деталей, работающих в масле (75%) и при сухом трении, в виде, соответственно, металлической основы (стальной, чугунной, медно-никелевой и т.д., рис. 74),



Рисунок 74. Изделия из спеченных фрикционных металлопорошков

а также припекаемых к основе под давлением керамических фрикционных накладок (рис),



Рисунок 75. Керамические фрикционные накладки

представляющих собой спеченную композицию из материалов с высоким коэффициентом трения (металло/асболоволокно, кварциты, карбиды, оксиды, бориды), пропитанных твердой смазкой (Pb, Sn, Bi, оксиды Al, сульфаты Ba и Fe, графит).

При этом металлокомпоненты позволяют добиться высоких значений теплопроводности и прирабатываемости, а безметаллические составляющие (SiO₂, Al₂O₃, графит и др.) способствуют увеличению силы трения и минимизируют возможность заедания вследствие схватывания.

К наиболее востребованным маркам антифрикционных материалов причисляют:

- ФМК-8
- ФМК-11
- МКВ-50А
- СМК-80
- МК-5
- МК-263

Первые 3 марки разработаны для сильнонагруженных тормозов, муфт сцепления летательных аппаратов и дорожной техники военного назначения.

Марка СМК-80 используется в составе тормозов и муфт сцепления большегрузной автотехники (например, карьерные самосвалы грузоподъемностью свыше 70 т.).

Самыми же распространенными являются марки МК-5 и МК-263 на латунно-бронзовой основе, предназначенные для эксплуатации в условиях тяжелых и средних нагрузок при температуре поверхности трения не свыше 550-650 °С. Из материалов данных марок производят широчайший ассортимент дисков сцепления и тормозных колодок, которыми комплектуют автотракторную технику и спецтехнику строительного и дорожно-строительного назначения.

В последнее время для автомашин, тракторов, малой и средней грузоподъемности все чаще используются фрикционные материалы на полимерной основе.

3.4.4. Электротехнические порошковые материалы

Несмотря на то, что некоторые из таких материалов можно причислить к конструкционным, а некоторые – к пористым, по ряду основных эксплуатационных свойств их целесообразно выделить в отдельную категорию.

Электротехническая порошковая металлочерепица по большей части пред-

ставляет собой псевдосплавы сложно-композитной структуры, получать которые можно только методами ПМ. Они востребованы при изготовлении электроконтактных групп, постоянных магнитов, ферритов, прочих токопроводящих материалов и диэлектриков (рис. 76).



Рисунок 76. Электротехническая продукция из порошковых материалов

Группа электротехнических материалов подразделяется на подгруппы:

- электроконтактных (металлических, металлографитовых, металлооксидных и металлокарбидных), из которых производят контакты скользящего и разрывного типов;
- магнитомягких из сплавов типа Fe-Ni, Fe-Si-Al, Fe-Cr-Al и нек. др. ферросплавов;
- магнитотвёрдых из сплавов типа Fe-Al (альни), Fe-Al-Ni-Co (альнико), Fe-Al-Mg-Co (магнико);
- магнитодиэлектриков из карбонильного Fe, пермаллоя Fe-Ni(45-85%), альсифера (Fe -Al(5.5%)-Si(9,5)), ферртов (Fe₃O₄ с включением NiO, MgO, MnO, ZnO).

3.4.4.1. Контактные электротехнические материалы

Химсостав и сферы применения электротехнических композиционно-контактных металлокерамических материалов регламентированы ГОСТ 3884—67. В свою очередь, их подразделяют на материалы для контактов разрывного и скользящего типа (рис. 77).



Рисунок 77. Контакты из порошковых электротехнических материалов

Разрывные контакты применяются для многократных циклов (до нескольких миллионов) замыкания-размыкания электроцепей. Им присущи высокие показатели износоустойчивости, эрозионной стойкости при электродуговом воздействии, механической прочности, электропроводности, они не обгорают и не склонны к самопривариванию. При этом значения контактного сопротивления должны быть минимальными, а критические показатели силы тока и дугообразующего напряжения – максимальными.

Чистых металлов, способных в равной мере соответствовать перечисленным требованиям, в природе нет, по-

этому разрывные контакты изготавливают только посредством ПМ, применяя, в частности, способы:

- формопрессования и спекания готовых изделий из металлопорошка или миксов требуемого химсостава
- штампования из металло/керамо/проката
- прессования заготовок пористых тугоплавких матриц с последующей их пропиткой металлами, имеющими меньшую T° плавления

Для получения набора требуемых функциональных характеристик и в целях экономии дефицитных цветочметаллических ресурсов металло/керамо/контакты часто выполняют многослойными, причем каждый слой представлен материалом определенного химсостава. Многослойные разрывные контакты получают путем спекания заготовок, спрессованных из порошков различного состава, загруженных в пресс-форму в виде последовательно засыпаемых слоев.

Контактами разрывного типа комплектуют как слаботочную, так и высоковольтную аппаратуру (в этом случае применяются разрывные контакты со спеченной вольфрамовой матрицей, пропитанной более легкоплавкими Cu или Ag).

Скользящие контакты (электрошестки) производят из сплавов на базе порош-

ков Cu, Ag, Ni, Fe с добавлением графита, нитрида В, а также сульфидов (с целью минимизации силы трения); они применяются при изготовлении электродвигателей, электрогенераторов, потенциометров, токосъемной и другой электротехнической аппаратуры.

Контакты скользящего типа используются для подвода/отведения тока на коллекторах различных электроустановок, включая:

- тяговые двигатели постоянного тока с пониженным напряжением,
- зарядные генераторы с пониженным напряжением,
- асинхронные двигатели любых мощностных групп с подъемными щетками, предназначенные для эксплуатации в режиме высокой окружной скорости и плотности тока;
- асинхронные двигатели любых мощностных групп со щетками постоянного налегания.

Кроме того, скользящими контактами также комплектуют:

- контактные кольца к одноякорным преобразователям, эксплуатируемым в режиме высоких окружных скоростей, высокой и средней плотности тока;
- кольца возбуждения синхронных и электродвигателей и электрогенераторов любых мощностных групп и напряжений, эксплуатируемых в режиме средних окружных скоростей.

Металлокерамические контактные электрощетки изготавливают с применением методов ПМ из микса порошков Cu, Ag и др. металлов. Применяются также порошковые углеграфитные материалы, нередко с присадками Pb, Sn и других смягчающих добавок, с тем, чтобы снизить степень жесткости материала и одновременно повысить его вибростойкость и устойчивость к распылению. Включения графита минимизируют возможность налипания и взаимосваривания металлических частиц, снижают степень окисляемости, помогают понизить коэффициенты износа и трения. Самыми востребованными являются контакты скользящего типа из меднографитных и бронзографитных композиционных материалов.

3.4.4.2. Магнитные электротехнические материалы

С применением методов ПМ осуществляют получение электротехнических материалов, из которых производят постоянные магниты. Благодаря наличию постоянных магнитных свойств, а также потому, что основой каждого из них является железо (Fe), эти материалы называют также ферромагнитными.

Исходными материалами для изготовления металлокерамических магнитов служат сплавы на базе Fe с добавками легирующих присадок в виде соединений Ni, Co, Al и ряда других металлов. Микс порошков подвергают формопрессованию, затем – спеканию, а в заключение спеченные заготовки за-

каливают-отпускают либо проводят их намагничивание иными способами термического воздействия. Степень пористости таких материалов должна быть минимальной, так как по мере возрастания пористости снижаются магнитные свойства.

Магниты из ферромагнитной металлокерамики применяют в аппаратуре связи, медприборах, системах зажигания ДВС, полюсах электродвигателей постоянного тока и т.д. Конечная продукция из магнитных материалов представляет собой пластины, полосы, втулки, кольца, изделия других конфигураций.

Порошковые магниты превосходят аналоги, изготавливаемые традиционными способами, по целому ряду функциональных параметров, основными из которых являются более точный химсостав и повышенная однородность эксплуатационных характеристик.

Спеченные магнитоматериалы подразделяют на магнитомягкие (в т.ч. магнитодиэлектрики), характеризующиеся высокими показателями магнитопроницаемости и невысокими – коэрцитивной силы*, а также магнитотвердые, отличающиеся напротив, малыми показателями магнитопроницаемости и высокими – коэрцитивной силы (рис. 78).



Рисунок 78. Изделия из ферромагнитных материалов

* **Коэрцитивной силой** (лат. coercitio «сдерживание») называют такие показатели напряжённости магнитных полей, которые необходимы для окончательного размагничивания постоянного магнита. Чем выше коэрцитивная сила магнита, тем он более устойчив к размагничиванию.

В качестве исходных порошковых компонентов магнитомягких ферромагнетиков используются чистое железо (карбонильн. или электролитич. генеза), а также порошковые сплавы Fe с Ni и Co (пермаллои, перминвары и др.).

Особую группу составляют порошковые ферриМагнетики на основе ферритов – спеченных в кислородной среде магнитных композиционных материалов из мелкодисперсных порошковых смесей оксидов Fe с оксидами двухвалентных металлов — MnO, MgO, ZnO, NiO и др. Ферритам присущи очень высокие значения удельного сопротивления, более чем в 1000 раз превышающие аналогичный показатель для Fe.

Разновидностью магнитомягких материалов являются магнитодиэлектрики. Структурно они представляют собой многокомпонентные соединения из слоистого материала-ферромагнетика, изготавливаемого на основе альсифера, карбонильн. железа или пермаллоев (железоникелевых сплавов), разделенных тонкими промежутками изолятора-диэлектрика (жидк. стекла, бакелита, шеллака, синтетических смол). Содержание последних в магнитодиэлектриках находится в пределах от 4,5 до 16%. Существуют также магнитодиэлектрики, изготавливаемые из мягких ферромагнетиков.

Магнитотвердые (магнитожесткие) порошковые материалы производят из сплавов (типа альни, альнико, магнико, кунико, кунифе и др.), близких по химсоставу к литым. Добиться высоких показателей магнитосвойств позволяют и магнитотвердые композиции из редкоземельных химических элементов и Со (типа RCo, где R – Sm, Pr, Ce).

После спекания магнитотвердых сплавов проводят их термообработку. При изготовлении магнитов из мелкодисперсных порошков (\varnothing зерен до 0,6 мкм) их масса в сравнении с магнитами литого генеза снижается вдвое, что немаловажно для практических целей. Применение порошковых магнитотвердых сплавов вместо литейных позволяет увеличить выход конечной продукции более чем на 80%.

Ферромагнитные материалы востребованы в различных сферах современной электротехники. Продукция из магнитомягких материалов используется в трансформаторных устройствах, электродвигателях, электрогенераторах, слаботочной аппаратуре и т.д. Из магнитожестких материалов изготавливается обширная номенклатура постоянных магнитов универсального назначения (обычно массой ≤ 100 г.), применяемых в составе электродвигателей и других электротехнических устройствах, где необходимо наличие постоянного магнитного поля.

Ферримагнетики, сочетая в себе ферромагнитные и полупроводниковые свойства, получили распространение в радиотехнике и электронике. Они, в частности, находят широкое применение в качестве ферритовых матриц высокочастотной радиоэлектронной аппаратуры (в т.ч. телевизионной) и измерительной техники, компонентов стационарных и мобильных компьютерных устройств и т.п.

3.4.4.2.1. Аморфные магнитоматериалы

Новый класс порошковых магнитоматериалов – это т. наз. аморфные материалы, которые применяют, в частности, при изготовлении магнитных экранов, трансформаторных сердечников и электронной аппаратуры (рис. 79).



Рисунок 79. Трансформаторные сердечники из аморфных порошковых материалов

Аморфные металлические сплавы (АМС) производят путем почти мгновенного (в скоростном режиме 105 -106 °С/сек.) замораживания расплавов (например $Fe_{40}Ni_{40}P_{10}B_8O$) при обязательном условии наличия в них определенной концентрации аморфизирующих неметаллических химических элементов в виде В, Р, Si, С, либо металлических соединений. Соответственно, класс АМС условно подразделяют на подклассы «металла-неметалла» и «металла-металла». Наиболее промышленно-востребованными являются магнитомягкие аморфные сплавы первого из этих подклассов на базе сплавов ферромагнетиков Fe, Ni и Со, в сочетании с аморфизаторами в виде различных композиций неметаллических элементов.

В структурном отношении АМС напоминают замерзшую жидкую субстанцию. Процесс затвердения столь стремителен, что атомы сплава как бы «замирают» в положениях, занимаемых ими при жидкой консистенции расплава. Аморфоструктуру характеризуют отсутствие кристаллоанизотропии, меж-

блоковых и межзеренных границ, прочих структурных недостатков, присущих поликристаллическим сплавам.

Благодаря своей необычной структуре АМС проявляют ряд уникальных магнито-, механико- электросвойств, а также повышенную коррозионную стойкость.

Помимо высоких значений магнитожесткости — таких, что электромагнитные потери в АМС оказываются намного более меньшими, нежели в кристаллосплавах — данные материалы проявляют чрезвычайно высокую механическую прочность и механическую стабильность на растяжение, нередко имея почти нулевой коэффициент температурного расширения, а величина их удельного электросопротивления втрое-вчетверо превышает аналогичное значение для Fe и ферросплавов.

3.4.5. Порошковые материалы для ядерной энергетики

В современной наукоемкой ядерной энергетике находят применение порошковые материалы с набором особых свойств (на основе В, Hf, Cd, Zr, W, Pb, U, РЗЭ и т.д.), которые используют при изготовлении регуляционных стержней, замедлителей и поглотителей нейтронов, а также тепловыделяющих элементов — ТВЭЛов — с использованием порошков диоксида, карбида, нитрида U и порошков тугоплавких соединений других трансураниевых элементов (рис. 80)



Рисунок 80. Кассета ТВЭЛОВ для реактора АЭС

Физикохимические свойства порошковых материалов для ядерных энергоустановок (ЯЭУ) – это совокупность эксплуатационных характеристик, позволяющая осуществлять в едином комплексе эффективное и безопасное взаимодействие материалов с технической окружающей средой ЯЭУ на уровне как теплоносителей (вода, газы, жидкие металлы и расплавы их солей), так и контактирующих компонентов (ядерное топливо и др.).

К набору таких особых свойств причисляются, в первую очередь, способность данных материалов выдерживать экстремальные механические, термические и радиационные нагрузки с одновременным воздействием физических факторов.

Помимо этого, данным материалам присущи высокая прочность, термо-

стойкость, теплопроводность, устойчивость к коррозии и воздействию радиации.

Весьма значимым фактором является органичное сочетание в таких материалах высоких значений T° плавления и теплопроводности – с одной стороны, с низкими показателями теплоёмкости, коэффициента терморасширения и плотности – с другой.

Немаловажным в практическом плане является и свойство совместимости, т.е. степени химвзаимодействия применяемого порошкового материала с конструкционными материалами ЯЭУ.

Считается, что материалы взаимосовместимы, если они не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, либо оно столь незначительно, что не вызывает заметных изменений химсостава, структурных особенностей и набора функциональных свойств конструкционных материалов.

Решать задачи по обеспечению требуемого набора свойств материалов для ЯЭУ и их количественного выражения следует, основываясь на комплексном подходе, принимая во внимание не только особенности самих порошковых материалов, но и эксплуатационные параметры узлов конструкции реактора.

ГЛАВА 4. НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

4. 1. Наноматериалы и наноструктурные покрытия

4.1.1. Понятие о наноматериалах и нанотехнологии

Десятичную приставку «нано», употребляют для обозначения одной миллиардной части какой-либо величины.

Наномасштабом называют размерный диапазон между 1 и 110 нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-3} \text{ мкм}$).

На рис. 81 приведены параметры ряда природных объектов в размерном диапазоне от 10 м до 1 ангстрема ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нанометр}$ «нм» = 100 пикометров «пм»; $10\,000 \text{ \AA} = 1 \text{ микрон}$ «мкм»).



Рисунок 81. Место наноразмерных объектов в окружающей природе

Современными нанотехнологиями называют широкую сферу технологических процессов, с помощью которых осуществляют контроль структуры материи на атомарно-молекулярном уровне и управления ею с целью получения материалов и систем, имеющих принципиально новый комплекс обуславливаемых нанофакторами свойств, для их интегрирования в состав полноценных макросистем. При этом созда-

ние наноматериалов, являющихся высокотехнологичными продуктами, не нуждается в наличии громоздких производственных мощностей.

Наноматериалы – это вещества и их соединения, которые содержат ряд структурных элементов (зерен, кристаллитов, волокон, слоев, пор), размерные параметры которых хотя бы в одном из направлений не могут превышать нанотехнологический порог 1-110 нм, что

обеспечивает проявление у них принципиально новых функциональных свойств механического, химического, электро- теплофизического, магнитного, оптического, биологического генеза, качественно отличающихся от аналогичных характеристик традиционных макроструктурных материалов.

Основные разновидности наноматериалов представлены на рис. 82.



Рисунок 82. Основные разновидности наноматериалов.

Вообще же термин «**наноматериалы**», имея объединяющее значение, сочетает в себе обширный спектр микроструктурных материалов, а именно:

- нанопорошков;
- нанопористых структур;
- нанотрубок и нановолокон;
- нанодисперсных коллоидов;
- наноструктурированных поверхностных пленок;
- нанокристаллитов;
- нанокластерных образований.

Так называемые **нанокластерные структуры** являют собой категорию микрочастиц, имеющих упорядоченное строение и характеризуются размерами 1...5,1 нм. У нанокластеров сложной структурной конфигурации рассматриваются не отдельные линейные параметры, а размеры структурного образования в целом.

Особым подвидом нанокластерных структур являются фуллерены.

Фуллерены – это категория характеризующихся проявлением наноразмерных эффектов стабильно замкнутых многоатомных молекул сферической и сфероидальной конфигурации, поверхность которых образуют правильные многогранники из атомов С или иных химических элементов.

Нанотрубки – имеющие протяженные внутренние полости наночастицы нитевидной структуры, состоящие из атомов С или иных химических элементов $\varnothing \leq 110$ нм.

Нановолокна – наночастицы нитевидной структуры $\varnothing \leq 110$ нм, которые не содержат внутреннюю полость.

Ультрадисперсные нанопорошки – порошки с зернами $\varnothing \leq 110$ нм.

Наноструктурные покрытия – поверхностные защитные пленки наноразмерных параметров.

Нанокompозиты – полиструктурные материалы, имеющие в своем составе металлическую, полимерную, керами-

ческую макроструктурную матрицу и наполнитель из наночастиц.

4.1.2. Строение и свойства наноструктурных материалов

Вещество наноматериалов в сравнении с веществом макрообъектов характеризуется следующими особенностями:

- нанометровые параметры кристаллитов;
- атомно-молекулярная структура дискретного генеза;
- высокий процент поверхностных атомов;
- множественные границы раздела;
- квантовая закономерность поведения;

- превалирование процесса самоупорядочения явлений над их искусственным упорядочением;

- высокая скорость протекания в наносистемах различных химических реакций и других процессов;

- потенциальная полифункциональность;

- возможность качественно минимизировать материалоемкость изделий и энергозатрат на их изготовление.

В обобщенной форме перечень важнейших структурных и физических аспектов специфики наноматериалов, определяющих их уникальные характеристики, приведен на рис. 83.

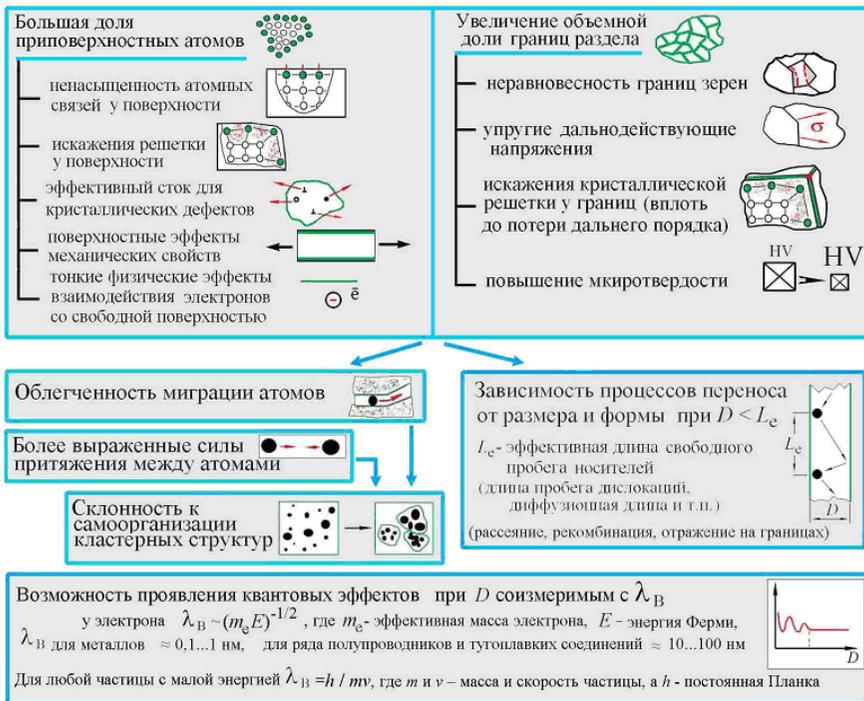


Рисунок 83. Структурные и физические аспекты специфики наноматериалов.

Наноматериалы характеризуются более высокими (в сравнении с традиционными аналогами) значениями механических свойств, предела текучести, временного сопротивления, твердости, ударной вязкости, усталостной прочности и т.д. Еще одна уникальная особенность наноматериалов состоит в оптимальном сочетании показателей «прочность» и «пластичность», в т.ч. при высоких температурах.

4.1.3. Принципы классифицирования наноматериалов

Наноматериалы классифицируют по принципу:

- размерности частиц,
- структуры,
- физико-химического состава и т.д.

В основу классификация наноматериалов по размерным параметрам заложен базовый постулат, согласно которому эти параметры хотя бы по одному из пространственных направлений должны укладываться в рамки диапазона 1...110 нм. Схема подобной классификации изображена на рис.



Рисунок 84. Классификация наноматериалов по размерным параметрам

Как видим, наноматериалы, исходя из размерных критериев, подразделяются на 4 категории.

В состав **1-й категории** включены твердотельные ультрадисперсные материалы, чьи размеры по одной, двум или трем направлениям составляют ≤ 110 нм.

К данной категории причисляют материалы в виде:

- нанопорошков из наноразмерных частиц;
- нановолокон;
- нанотрубок;
- тончайших нанопленок, имеющих толщину ≤ 110 нм.

Данные материалы состоят из одного или нескольких структурных элементов (нанопорошки) или слоев (нанопленки).

Ко **2-й категории** относят микроизделия, в структуре которых представлено значительно большее количество элементов размерами 1,1 мкм...1,1 мм, а именно:

- нанопроволоку;
- наноленту;
- нанофольгу.

Наноизделия в составе **3-й категории** – это материалы поликристаллической структуры, достаточно массивные и объемные, чьи размерные параметры близки к границе макродиапазона ($> 1,01$ мм). Они состоят из значительного

количества нанокристаллитов с размерами зерен 1...110 нм.

Данная категория материалов, в свою очередь, подразделяется на две подкатегории.

В 1-ю подкатегорию включена группа имеющих однородную микроструктуру материалов, структурные характеристики и химсостав которых могут изменяться лишь на атомарном уровне.

Это, в частности, материалы в виде:

- стекло;
- гелей;
- перенасыщенных твердых растворов.

Ко 2-й подкатегории причисляют материалы с неоднородной микроструктурой (из различных по структуре и хими-

ческому составу наноэлементов). Данная группа многофазных материалов представлена, главным образом, сложными металлическими сплавами.

4-я категория – это категория композитоструктурных соединений с матрицей и наполнителями из наноматериалов. При этом компонентами могут быть материалы 1-й или 2-й категории.

Кроме размерного, имеются и другие подходы к классифицированию наноматериалов.

Так, в частности, в последние десятилетия все большую популярность обретает классификация по Глейтеру, где наноматериалы распределяются по фазам и химсоставу (рис. 85.)

Хим. состав	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статистическое		Матричное
Форма	Идентичные границы	Неидентичные границы		
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Рисунок 85. Классификация по Г. Глейтеру

Здесь наноматериалы по химсоставу классифицируются на однофазные и многофазные. Первые, в свою очередь, подразделяются на группы статических (с идентичными/неидентичными границами разделяемых поверхностей) и матричных. Одновременно все материалы могут иметь пластинчатую, столбчатую или равноосную структуру.

Наиболее распространенными являются группы одно- и многофазных объектов столбчатого и многослойного типа структур.

Следует также упомянуть и о двухбазисной классификации наноразмерных структур (рис. 86.).

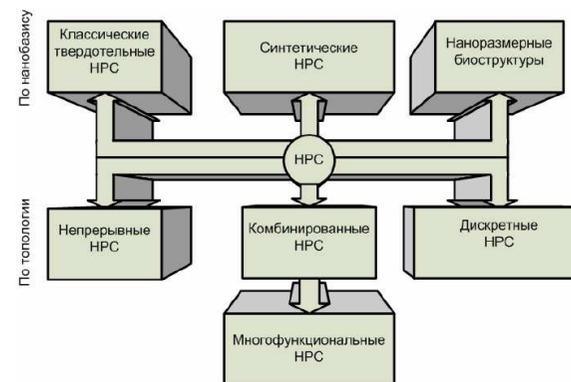


Рисунок 86. Двухбазисная классификация НРС

В данном случае НРС по типу нанобазиса подразделяют на категории классических твердотельных, синтетических и наноразмерных биоструктур, а по топологическому принципу – на непрерывные, дискретные с прерывистой структурой и комбинированные (в т.ч. многофункциональные).

4.1.4. Нанопорошки: особенности и получение

Ведущее место среди всех известных наноматериалов принадлежит нанопорошкам, или, как их еще называют, ультрадисперсным порошкам (рис. 87).

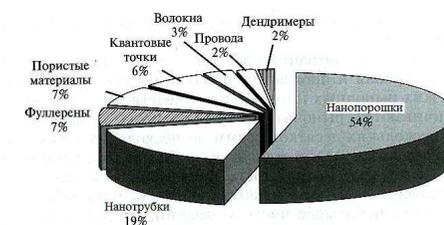


Рисунок 87. Место ультрадисперсных порошков среди наноматериалов

К категории **нанопорошков** причисляют порошки, размер зерен которых не превышает 110 нм.

На сегодняшний день уже созданы и описаны различные по составу типы нанопорошковых систем на базе Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Au, W, Mo; Ti, а также оксидных, нитридных, карбидных и прочих химических соединений.

Главная отличительная особенность нанопорошковых структур состоит в том, что они, являясь автономной группой наноматериалов, в то же время могут быть использованы как исходные сырьевые компоненты для получения объемных компактируемых наноразмерных структур (НРС), таких, в частности, как твердые сплавы, нанокерамика и нанокомпозиты.

По мере измельчения порошков от грубодисперсного до ультрадисперсного состояния кардинально изменяется целый ряд их физико-химических и физико-механических характеристик. Именно наличие данного фактора явилось причиной выделения нанопорошков в обособленную группу диспергированных структур, практическое использование которых обуславливает возникновение широчайшего потенциала в сфере разработки инновационных технологий, создания принципиально новых материалов и оборудования.

4.1.4.1. Методы получения нанопорошков

В технологическом отношении методы получения нанопорошковых материалов условно подразделяют на 2 группы:

- методы создания нанопорошков;
- методы создания компактированных нанопорошковых материалов.

Всем методам создания микродисперсных порошковых материалов присущи определенные характерные особенности, регламентирующие их отличие от соответствующих макротехнологий.

В частности, процессы создания наноразмерных порошковых структур характеризуются:

- интенсивным образованием точек зарождения зерен при незначительной интенсивности их роста;
- максимальными размерами зерен, не превышающими 110 нм;
- узостью пределов распределения зерен по размерным параметрам;
- неизменностью размерных границ;
- воспроизводимостью фазо- и химсостава зерен.

Размер зерен порошковых НРС, соответственно методам создания и особенностям технологического процесса, может варьироваться в пределах 5...110 нм. Обобщающими особенностями частиц

всех без исключения нанопорошков является их способность к агрегатированию и агломерации.

Перечислим наиболее востребованные способы создания и компактирования порошковых нанодисперсий.

Способ конденсации с последующим осаждением

Применение этой технологии наиболее распространено, поскольку переход исходной субстанции в газоагрегатную фазу (пар) под воздействием мощных энергоисточников с последующим осаждением наночастиц легко контролировать, в особенности если для этого применяются камеры (вакуумные либо насыщенные He, Ar, Xe и другими инертными газами). Контроль же, в свою очередь, обеспечивает возможность соблюдения строгих требований в отношении чистоты создаваемых порошковых ультрадисперсий.

Сообразно тому, какой характер носит процесс испарения, данный способ можно осуществлять, используя различные технологии.

Метод термоиспарения предусматривает нагревание подлежащей испарению исходной субстанции в огнеупорных тиглях. Нагрев может осуществляться с применением таких высокоэнергетических источников, как электродуговые, электроннолучевые, индукционные, плазмолазерные и др. Зерна осаждаемых металлических и неметаллических нанопорошков в этом случае, как правило, имеют сферическую либо ограниченную конфигурацию.

Важнейшее достоинство метода – возможность получать химически чистые ультрапорошковые дисперсии, где зерна распределяются в узких размерных «коридорах»; основным недостатком можно считать относительно медленное протекание процесса.

Процессы получения ультрадисперсных порошков способами конденсации и термоиспарения схематично показаны на рис. 88.

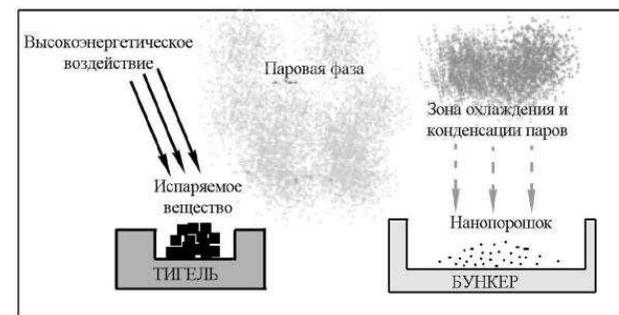


Рисунок 88. Получение ультрадисперсных порошков способами конденсации и термоиспарения

Метод взрывоиспарения, когда процесс носит взрывной характер и протекает с почти мгновенным генерированием мощного энергоимпульса. С помощью данного метода осуществляют получение высокочистых нанопорошков с зернами правильной сферической формы диаметром 5,5...10,5 нм, в т. ч. из химически активных и термостойких исходных компонентов. Основными недостатками являются высокая энергоемкость, а значит, и недостаточная экономическая эффективность. На рис. 89. представлено фото ультрадисперсного NiO, созданного посредством электро-взрыва.

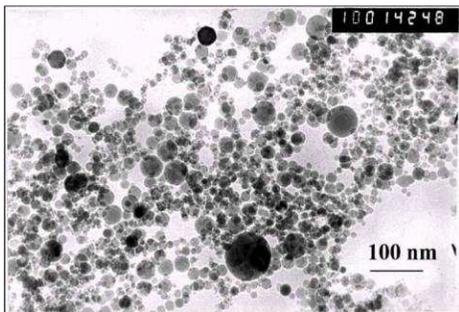


Рисунок 89. Нанопорошок NiO, полученный методом электровзрывного испарения

Довольно распространенной является технология получения нанопорошков посредством так называемого **метода струйной левитации**, когда процесс испарения металла происходит в среде мощной инертногазовой струи (рис. 90).

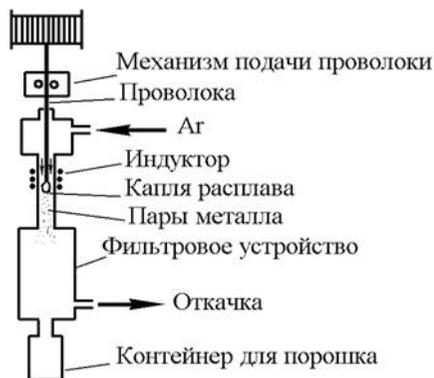


Рисунок 90. Получение микродисперсных порошков испарением металла в струе инертного газа

Металлическая/металлоидная проволока поступает в индуктор с инертным газом (Ar), где в результате нагрева под воздействием магнитного поля высокой частоты ее кончик расплавляется и обретает форму капли. Расплав, испаряясь, преобразуется в пар, «разбавленный» интенсивным газовым потоком. Затем образовавшаяся газопаровая фаза охлаждается и конденсируется в виде металлической пыли тончайшей наноразмерной дисперсии – нанопорошка.

Размерные параметры образуемых наночастиц обратно пропорционально зависят от интенсивности газового потока. По мере повышения интенсивности уменьшаются в пределах 510...11 нм. При этом одновременно минимизируется степень рассеивания частиц. Посредством левитационно-струйного метода получают, в частности, ультра-

дисперсные порошки сурьмы и марганца.

Плазмохимический метод. Здесь функцию энергоисточника выполняет низкотемпературная плазма. Базовым сырьевым компонентом служит проволока из металлов/металлоидов и химических соединений на их основе. В силу того, что T° плазмы может достигать до 12000 K, а интенсивность взаимодействия весьма высока, практически все исходные компоненты почти мгновенно преобразуются в пар с последующим конденсированием частиц нанопорошка, характеризующихся правильностью форм и размерными параметрами 11...210 нм. Наивысший температурно-мощностный режим обеспечивается в установках с дугоплазмотронами, а самые химически чистые порошки стабильной ультрадисперсной структуры образуются при помощи СВЧ-плазмотронов. В активных углеродистых, кислородных и азотистых средах методом плазмохимического синтеза можно получать карбидные, нитридные, боридные, оксидные, а также поликомпонентные нанопорошки, в т.ч. порошки фуллеренов.

Группа химических методов – это технологии получения нанопорошков, основанные на химических реакциях, в которые вступают соединения исходных компонентов. Заключение в реактор соединения подвергаются терморазложению с выпадением наночастиц в виде твердого осадка. Базовым сырьем служат группы галогенидов (чаще всего хлори-

дов) металлов, алкильных соединений, карбонидов или оксихлоридов.

Размерные параметры образующихся наночастиц могут регулироваться варьированием температурных характеристик и скорости образования осадка. Посредством таких технологий получают ультрадисперсные порошки Si, B, оксидов Ti, Zr, Al, нитридов, карбидов и карбонитридов Si, а также диборида Ti с частицами размером 22...610 нм.

Золь-гель метод – специальная технологическая разработка для создания оксидной нанокерамики.

Последовательными этапами протекания золь-гель процесса являются:

- стадия создания исходных алкоксидных растворов;
- стадия их каталитического замораживания с начальным гидролизом;
- стадия конденсационной полимеризации,
- стадия последующего гидролиза с образованием конечной продукции.

Конечной продукцией золь-гель синтеза становятся оксидные полимеры в виде гелей, которые искусственно старят, промывают, высушивают и подвергают термической обработке. Достоинства метода – возможность создания высокочистых нанопорошков с частицами однородной структуры, а недостаток – сложная конструкция и дороговизна применяемого оборудования.

Метод компактирования объединяет в себе ряд технологий создания из нанопорошков готовых изделий. Компактирование обычно осуществляется в 2 этапа – прессованием и спеканием, хотя существует ряд методов, где эти две стадии объединяются.

Методы прессования. Микродисперсные порошки чаще всего прессуют с применением одноосной технологии, которая обрела широкую популярность благодаря повсеместному использованию при формовании макроструктурных порошков.

Получили распространение такие ее разновидности, как:

- способ статического прессования с применением пресс-форм;
- способ динамического прессования (с применением магнитоимпульсного и взрывного методов);
- способ холодной штамповки;
- способ ультразвукового вибропрессования.

Для создания формовок высокой плотности из нанопорошков применяют способ изостатического прессования, заключающийся во всестороннем сжатии исходного порошка, засыпанного в деформируемый контейнер. Создаваемые таким путем формовки имеют почти одинаковую плотность во всем объеме при отсутствии анизотропии свойств. Недостатками метода считают конструкционную сложность приме-

няемой аппаратуры а также возможность погрешностей при контроле точности размерных параметров формовок.

Метод спекания под давлением заключается в фактическом объединении в одну фазу этапов формовки, что позволяет достичь высоких показателей плотности без увеличения температуры нагревания.

Наиболее простым в техническом отношении является способ спекания с одновекторным приложением силы давления. Так, при спекании нанопорошка Fe под давлением ≤ 410 МПа T° спекания, при которой показатель пористости является минимальным, понижается от 720 до 360 $^\circ$ C, а ϕ зерен в изделиях – от 1,3 мкм до 82 нм. Металлические нанопорошки спекают в вакуумной или восстановительно-газовой среде.

Более современной и универсальной технологией совмещения воедино стадий формования и спекания является **метод горячего изостатического прессования** (ГИП) с применением специальных установок – газостатов, где рабочее давление может достигать 320 МПа, а температура – 2200 $^\circ$ C.

Еще одной распространенной технологией является высокотемпературная газовая экструзия, когда формовку, полученную путем гидростатического прессования, подвергают термообработке в водородной восстановительной среде при относительно невысокой

температуре, а затем – экструдированию в повышенном температурном режиме. Применение данного метода обеспечивает возможность компактирования нанопорошков при непродолжительном воздействии высоких температур.

Известен также ряд способов создания порошковых наноматериалов, в основу которых заложен такой технологический процесс, как **интенсивная пластическая деформация** (ИПД), осуществляемый в условиях относительно низких температур и высокого давления. Такие условия применения деформационных воздействий позволяют эффективно и быстро измельчать частицы макроструктурных металлопорошков до наноразмерных параметров.

Наиболее популярны такие ИПД-технологии, позволяющие создавать объемные малопористые наноматериалы, как скручивание заготовки в условиях высокого давления и равноканальное прессование под углом 90 $^\circ$ (рис. 91).

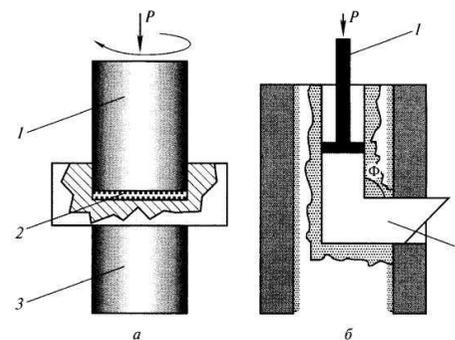


Рисунок 91. Основные методы ИПД:

а – скручивание заготовки в условиях высокого давления, где 1,3 – верхний подвижный и нижний неподвижный пресс-бойки, а 2 – подвергаемая обработке заготовка;

б – равноканальное прессование под углом 90 $^\circ$.

Метод скручивания заготовки в условиях высокого давления базируется на принципе наковален, когда помещенная между пресс-бойками гидропресса дисковидная заготовка, имеющая обычно ϕ 12...22 мм и толщину 0,25...0,56 мм сжимается под давлением в несколько ГПа. При вращении верхнего подвижного бойка под воздействием сил поверхностного трения в заготовке происходит деформация сдвига. Структура материала заготовки начинает измельчаться уже после деформирования на четверть оборота и после 2-3 оборотов полностью трансформируется в ультрамелкозернистую с номинальным размером частиц 120...220 нм, в зависимости от химсостава обрабатываемого материала и условий деформирования – силы давления, температурного режима, скорости процесса и прочих значимых факторов.

Применение **метода равноканального прессования** под углом 90 $^\circ$ позволяет создавать изделия более крупного масштаба, могущие достигать 70 мм в ϕ и до 250 мм в длину. Данная технология также основывается на деформации сдвига, но уже путем не скручивания, а многократного продавливания исходно-

го материала сквозь пару пересекающихся под прямым углом каналов специальной оснастки, круглые поперечные сечения которых имеют равные диаметры. Процесс, в зависимости от свойств деформируемого материала, может протекать даже в условиях комнатной температуры. Формируемая

ультрадисперсная структура имеет нозерна, размерные параметры которых могут варьироваться в пределах 220...520 нм.

В настоящее время разрабатываются и иные методы ИПД, например, путем **всестороннейковки и специальной прокатки**.

4.1.5. Нанопористые материалы

Нанопористыми называют материалы пористой структуры с размером пор, варьируемым в нанометровом диапазоне 1...110 нм. (рис. 92.)

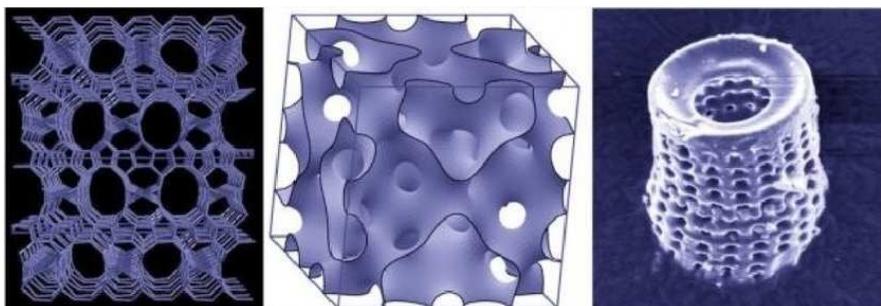


Рисунок 92. Наноструктурные пористые материалы

Формально категорию нанопористых материалов можно отнести к классу нанокомпозигов, где поры выступают в качестве 2-й фазы, распределяемой по объему матрицы.

Значительное количество мельчайших поровых канальцев с поперечным размером от 0,35...0,45 нм до нескольких мкм придает материалам нанопористой структуры особые физические свойства.

В соответствии с размерной классификацией Международного химического союза (ИЮПАК) все нанопористые

материалы по номинальному \varnothing пор (R) условно подразделяют на классы:

- микропористых ($R < 2,1$ нм);
- мезопористых ($R 2,1...50,1$ нм);
- макропористых ($R > 50,1$ нм).

Класс микропор, в свою очередь, имеет следующие подклассы:

- супермикропоры ($R 0,71...2,1$ нм);
- ультрамикропоры ($R 0,61...0,71$ нм.).

По основному материалу и применяемым способам получения выделяют

классы следующих основных нанопористых структур:

- керамических;
- металлических;
- полупроводниковых;
- полимерных;
- биологических.

Технологии производства пористых наноматериалов могут быть различными. Наиболее распространенными из них являются:

- метод гидротермального синтеза;
- золь-гель метод;
- методы электрохимического получения;

- метод обработки карбидов хлором и некоторые другие.

Изделия из поропроницаемых наноматериалов находят применение в качестве фильтрующих элементов для механической очистки газовых и жидкостных сред, их аэрации, разделения, нагрева/охлаждения, обогащения, дозирования, регенерации и др.

Химическая, металлургическая, фармацевтическая и биотехнологическая промышленные отрасли сегодня не обходятся без применения едва ли не самых востребованных искусственных пористых наноструктурных алюмосиликатов – цеолитов, для получения которых используют специальные глины (рис. 93).



Рисунок 93. Цеолиты

На одной из технологических стадий материал подвергают специальной термической обработке с целью придания ему трехмерной нанопористой структуры со сквозными канальцами. При этом \varnothing пор может составлять 0,12...10,2 нм, в зависимости от количества атомов O в формирующих цеолиты циклических кластерах. Это обуславлива-

ет возможность целевой «настройки» материала, обеспечивающей его способность поглощать те или иные молекулы либо осуществлять расщепление смесей в фильтрах мембранного типа.

Оптимизировать свойства нанопористых материалов невозможно без контроля структуры пор. Так, например,

технология производства этилена с применением в качестве носителя Ag-катализатора пористого Al_2O_3 (оксид Al) требует наличия в нем макропор с минимальными размерными отклонениями. Еще одним распространенным видом практического использования нанопористого Al_2O_3 является процесс керамомембранной микрофильтрации. Однако типичные керамомембраны, изготавливаемые методом спекания ультрадисперсного порошка Al_2O_3 , характеризуются малой проницаемостью из-за невысокой степени пористости. Поэтому высокопроницаемые мембранные фильтры создаются с задействованием золь-гель-поликонденсации или путем химического осаждения из паровой фракции – методами, используемыми, главным образом, в нанотехнологиях.

Практическая значимость нанопористых веществ обусловлена как гиперактивностью за счет высокой удельной площади поверхности, так и возможностью сочетания с находящимися в мезопорах наночастицами. Их широко используют при изготовлении катализаторов для выхлопных систем ДВС, в разделении по фракциям нефти и других сложных жидкостей, в системах вентиляции и водоочистки, в различных энергосберегающих устройствах и т.д.

4.1.6. Наноструктурные покрытия

Нанесение на металлические поверхности защитно-восстановительных термобарьерных, износостойких, коррозионностойких и наноструктуриро-

ванных покрытий (НСП) широко применяется с целью продления ресурса эксплуатации оборудования и аппаратуры в различных промышленных отраслях, включая нефтегазовую, горнодобывающую, авиационную, атомную, турбинную, перерабатывающую, машиностроительную, металлургическую, строительную и др.

Разработка и внедрение инновационных технологий в сфере создания и нанесения наноструктурных покрытий позволяет:

- придавать изделиям качественно новые уникальные эксплуатационные свойства, достижение которых иными методами не представляется возможным;
- достичь значительного экономического эффекта за счет снижения себестоимости продукции и энергосбережения.
- реализовывать стратегию импортозамещения, что особенно важно в условиях существующих экономических санкций.

Вот лишь некоторые примеры практического применения функциональных и защитных НСП.

В авиации:

- термозащита валов и лопаток турбин путем нанесения термостойких композитных НСП;
- нанесение износ- и коррозионностойких, твердосмазочных и других за-

щитных нанопокровов на детали авиадвигателей и элементы авионики;

- нанесение антиобледенительных НСП на поверхности корпусов, крыльев, лопастей воздушных винтов и т.д.;

- нанесение НСП взамен дорогостоящего и материалоемкого гальванического хромирования на компоненты шасси и гидроприводов летательных аппаратов;

- антикоррозийная защита топливных баков, других функциональных емкостей;

- антикоррозийная защита металлоконструкций объектов аэродромного хозяйства.

В машиностроении и двигателестроении:

- нанесение многокомпонентных антикоррозийных, термостойких, износостойких НСП на детали газораспределительного механизма и цилиндропоршневой группы ДВС для повышения моторесурса;

- нанесение твердосмазочных, антисхватывающих, шумопоглощающих НСП на зубья шестерен и детали подшипников трансмиссионных и редукторных механизмов.

В атомной промышленности:

- нанесение многослойных композитных радиопоглощающих НСП на детали ядерных реакторов;

- антикоррозийные защитные НСП внутренних поверхностей крупногабаритных емкостей в инфраструктуре АЭС.

Другие отрасли:

- нанесение упрочняющих НСП на рабочие кромки металлорежущего, породоразрушающего и бурового инструмента;

- нанесение многокомпонентных антикоррозийных НСП на детали оборудования для химической промышленности;

- нанесение тончайших керамических нанопленок на внутренние поверхности труб и запорной арматуры, используемых при транспортировке агрессивных жидкостей;

- использование ультратонких керамопокрытий при изготовлении кабельно-проводниковой продукции, имеющей высокие электроизоляционные характеристики и значительный потенциал электропрочности.

4.1.6.1. Технология нанесения НСП

Исходными базовыми компонентами для НСП служат нанопорошковые материалы, а также ряд наносuspensions и золь-гелей, которые, будучи внесенными в состав защитных пленок, позволяют модифицировать их структуру с макро- до микроуровня, обеспечивая наличие необходимых новых свойств.

К настоящему времени многими отечественными предприятиями уже освоены выпуск оборудования для нанесения нанопокровов не только такими традиционными способами, как электродуго-

вая металлизация и газоплазменное напыление, но и новейшими физико-химическими методами, основные из которых представлены в табл. 38.

Таблица 37. Современные методы создания наноструктурных пленок на базе тугоплавких соединений.

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	Нитриды и карбиды
	Магнетронное распыление	Нитриды, карбиды, бориды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопроводяемые и плазмоактивируемые CVD-процессы	Нитриды, карбиды, бориды
	Электронный циклотронный резонанс	То же
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды

К настоящему времени в сфере технологических разработок по созданию и нанесению функционально-защитных НСП все чаще используются и такие новейшие методы, как добавление в состав сплава твердой аморфной фазы для минимизации размерных параметров структуры кристаллитов, нанесение полислоистых НСП с наличием перемежающихся нанослоев, формирование нанопленок путем модификации напыляемых покрытий ионно-плазменным потоком с регулируемой энергетикой

(т. наз. **ионное асистирирование**) и другими способами, позволяющими осуществлять производство продукции новейших поколений с качественно оптимизированным соотношением параметров «стоимость/качество».

4.1.7. Практическое применение наноматериалов

Основные сферы применения наноматериалов приведены на рис. 39.



Рисунок 94. Основные сферы применения наноматериалов.

Рассмотрим основные группы наноматериалов различного практического назначения.

Группа пористых наноразмерных структур (НРС). Широкая номенклатура катализаторов, красителей, пористых сред, в т.ч. фильтров, химических энергоисточников и сенсоров – едва ли не самая востребованная продукция, получаемая с применением наноматериалов пористой структуры в химической и ряде других промышленных отраслей. Пористые НРС используют также при диффузионном разделении изотопов и сложных газовых смесей, составляющие которых различаются по молекулярной массе. Размерные параметры пор могут варьироваться в диапазоне 0,45 – 1,55 нм.

Группа наноматериалов, характеризуемых наличием специальных физических свойств – достаточно представительная группа НРС, с применением которых изготавливают магнитомягкие и магнитотвердые изделия; проводники, полупроводники и диэлектрики; широкий спектр комплектующих для лазерной, приборостроительной, контроль-

но-измерительной, электронно-вычислительной, атомной и других отраслей.

Группа магнитных наноматериалов. В последние десятилетия методом контролируемого преобразования аморфных структур в кристаллические были получены магнитомягкие материалы нового класса, обладающие статическими и динамическими свойствами более высокого уровня, нежели сходные по химическому составу макроструктурные материалы аналогичной сферы применения. Это, в частности, наносплавы на базе Fe – Si – В с незначительными включениями Nb, Cu, Zr.

Группа нанопроводников отличается сочетанием высоких значений электропроводности/механопрочности. Особенно значимой в данном отношении является категория проводочных нанокомпозитов типа Cu– Nb, изготавливаемые методом совокупного холодного волочения прутков из данных материалов. Финишной продукцией является нанокompозит Cu–Nb (18,2 мас. %) с номинальным \varnothing ниобиевых волокон \approx 110 нм; имеющий прочность растяжения до

1,3 МПа, и электропроводность до 70 % в сравнении с тем же параметром чистого Си.

Группа нанополупроводников. В процессе перехода полупроводниковых материалов от макро- к наноструктурам происходят сдвиг люминесцентных спектров в коротковолновый диапазон, расширение запретной зоны и прочие явления, весьма значимые в плане технического приложения. Так, например, композиты с полимерными матрицами и наполнителем из монокристаллических наночастиц CdSe могут быть использованы в производстве светодиодов, переключателей и сенсоров для лазерной аппаратуры.

Группа наноматериалов для атомной промышленности. Наноструктурированный пористый Ве используется в производстве тритийвоспроизводящих модулей бланкетов в установках для управляемых термоядерных реакций. Очень востребованы также устройства для отражения и размножения нейтронов из нанобериллия со степенью пористости 25...35 %. Нанокристаллические структуры, характеризующиеся обилием способствующих удалению продуктов облучения поверхностей раздела, могут быть использованы при создании ТВЭЛов для атомных реакторов.

Группа наноматериалов медицинского, сельскохозяйственного и экобиологического назначения. Эффективное решение задач в системе здравоохранения невозможно без интенсивной

разработки современных биоматериалов, в т.ч. обладающих наноразмерными параметрами. Такие материалы применяются, в частности, при создании:

- хирургического и диагностического оборудования;
- лекарственных веществ и биодобавок;
- искусственных компонентов для трансплантологии;
- минеральных и органических удобрений;
- защитных средств от оружия массового поражения.

Общее значение материаловедческих и технологических разработок по созданию и практическому применению наноструктурированных материалов трудно переоценить: их роль во всех сферах жизнедеятельности становится все более значимой буквально день ото дня.

4. 2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

4.2.1. Общее понятие об СВС

В нормальных атмосферных условиях процесс горения являет собой проходящую с выделением тепловой и световой энергии экзотермическую химическую реакцию окисления того или иного горючего материала. Окислителем чаще всего выступает кислород (O_2), а горю-

чим материалом, или просто горючим – углерод (С) и углеродосодержащие вещества. При горении образуется факел пламени – огонь, в котором и сгорает смесь газа-окислителя с перешедшими в газообразное состояние частицами горючего. Вот почему данный классический процесс называют газопламенным горением.

Однако, как было установлено группой ученых из бывшего СССР еще в 1967 году, процесс горения может протекать и в иной форме, без образования огненного факела, когда твердое горючее вещество сгорает при высокой температуре, не переходя в газовый агрегатный фазис. Такая реакция безгазового горения, в ходе которой как базовые реагенты, так и финишные продукты пребывают в неизменно твердой фазе, был назван твердопламенным горением, или «твердым пламенем».

В реакцию твердопламенного горения вступают только тугоплавкие порошковые материалы, поэтому ее протекание возможно лишь в условиях высоких температур. Промышленная значимость данного процесса заключается в том, что его конечными продуктами являются химические вещества, также тугоплавкие, но характеризующиеся целым рядом уникальных полезных физико-химических свойств, которыми не обладает ни один из исходных реагентов. Еще одной примечательной особенностью твердопламенного горения является его автоволновой характер: теплопередача, а значит, и синтез ко-

нечных продуктов реакции, происходит последовательно, самостоятельно распространяясь от слоя к слою исходной шихты. Отсюда и в наибольшей степени отражающее суть процесса его официальное название – самораспространяющийся высокотемпературный синтез, или, сокращенно, СВС.

СВС – явление недавно открытое и, в силу относительной новизны, во многом еще не изученное. Тем не менее, с применением метода СВС уже синтезировано множество промышленно ценных уникальных продуктов, те или иные виды которых находят практическое применение в самых разных производственных и потребительских сферах.

4.2.2. Сущность процесса СВС

Сущность явления СВС состоит в следующем: за счет тепловой энергии, генерируемой в ходе химической реакции, последовательно разогреваются соседствующие слои исходной шихты, формируя, таким образом, фронт спонтанно распространяющегося по веществу «твердого пламени». Скорость горения при этом может составлять от 0,55 до 15,5 см/сек. По мере распространения фронта синтезируются раскаленные и постепенно остывающие конечные продукты реакции СВС, представляющие собой целый ряд ценных в промышленном отношении новых тугоплавких соединений. Принципиальная схема процесса СВС и показана на рис. 95.

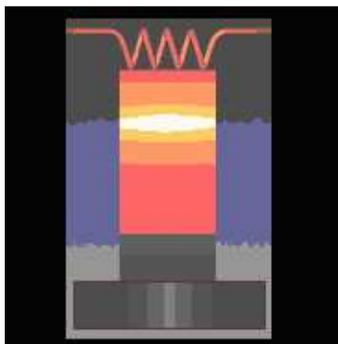


Рисунок 95. Высокотемпературный синтез в режиме волнового «твердопламенного» горения

4.2.3. Реакции СВС

Нормальный ход реакций СВС возможен лишь в экзотермическом режиме. По своему характеру это, главным образом, реакции присоединения. Нередко процесс может сопровождаться выделением O_2 , CO_2 , или H_2O в парообразном состоянии.

Чаще всего в СВС-процессах бывают задействованы исходные реагенты в виде тонкодисперсной порошкообразной шихты спрессованной или насыпной плотности.

Самыми распространенными типами реакций СВС являются:

- взаимодействие простых элементов типа $Al+Ni$; $Ti+C$; $Zn+S$; $Nb+C+N_2$ и др.;
- взаимодействие между простыми элементами и соединениями более сложного состава типа $Al+CrO_3$; KNO_3+S);

- взаимодействие между металлами и соединениями органического происхождения (Ti +гексамин);

- взаимодействие между молекулами сложных неорганических (напр. оксиды металлов) и органических соединений.

В схематичной форме реакция СВС интерпретируется следующим образом:

горючее + окислитель = конечные продукты + тепловыделение.

В качестве горючего могут выступать такие элементы, как, например, Ti , Zr , Hf , V , Nb , Ta , Mo , W и т.д., окислителя — O_2 , N_2 , H_2 , C , B , Si , S , Se и т.д., конечных продуктов — соединения карбидной, боридной, силицидной, нитридной групп.

Необходимыми предпосылками инициализации СВС-процессов являются высокая теплотворная способность исходных реагентов и тугоплавкость конечных продуктов, которые в условиях высоких температур твердопламенного горения должны пребывать в твердом состоянии. В последние годы внимание ученых направлено на изучение и т. наз. «жидкого пламени» — разновидности процесса СВС, конечные продукты которого в условиях температуры горения являют собой жидкий расплав, затвердевающий по мере остывания.

Особенности протекания СВС-реакций могут различаться в зависимости от химсостава исходной шихты. Так, температурный режим может варьироваться в пределах $850...4500^\circ C$, а скорость протекания — от одной сотой до нескольких сотен см/с (рис. 96).

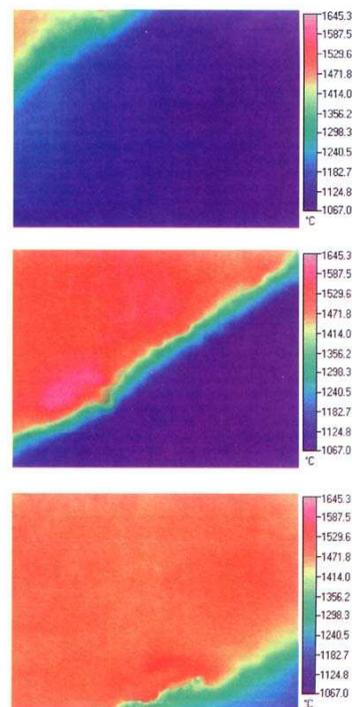


Рисунок 96. Ряд спектров свечения в ходе СВС (с интервалом $\approx 0,33$ с): LaO , $6CaO$, $4MnO_3$. (T^{max} и скорость протекания реакции, соответственно, $1645^\circ C$ и $3,56$ см/с).

Таким образом, реакция СВС, будучи искусственно инициирована в начальной точке, затем спонтанно протекает в волновом режиме, когда синтез конечного продукта последовательно сосредотачивается в перемещающейся активной зоне. За доли секунды T° горе-

ния возрастает до $1000^\circ C$ и более, а в волне реакции образуются химически чистые структурно однородные вещества.

4.2.4. Технологии СВС

Сам по себе принцип технологии СВС предельно прост и состоит из 3 следующих основных этапов:

- I — подготовка и формование исходной шихты в режиме комнатной температуры;
- II — инициация экзотермической реакции путем поджига;
- III — послойное спонтанное протекание реакции «твердопламенного» горения с синтезом конечных промышленно ценных продуктов;
- IV — финишная переработка конечного продукта путем очистки, измельчения, рассева и других операций.

Последовательность этапов процесса СВС и образцы получаемых конечных продуктов представлены на рис. 97.



Рисунок 97. Последовательность этапов процесса СВС и получаемые конечные продукты

Инициация процесса осуществляется путем внешнего точечного воздействия на поверхностный слой спрессованной шихтовой заготовки кратким тепловым импульсом мощностью 15-25 кал/см² и температурой 1200-1500°С (обычно прикосновением раскаленной электрической спирали из вольфрама).

Новейшей технологической разработкой в области СВС является метод теплового взрыва. Его отличительной особенностью является не иницирование реакции путем поверхностного точечного поджига, а прогрев сформованной исходной шихты по всему объему до температуры, необходимой для начала химической реакции. При этом, в зависимости от того, каким образом соотносятся между собой определяющие параметры, точка температурного максимума образуется либо в центральной части заготовки, либо ближе к поверхности, индуцируя мгновенное возгорание (тепловой взрыв) всего объема исходного вещества, которое практически мгновенно преобразуется в конечный продукт.

4.2.4.1. Преимущества СВС-технологий

К настоящему времени можно выделить следующие основные преимущества СВС-технологий в сравнении с традиционной электрометаллургией:

- незначительная энергоемкость: не возникает потребности в значительных энергозатратах, поскольку протекание процесса осуществляется за счет

внутреннего энергетического потенциала исходных реагентов;

- СВС-процесс характеризуется высокой производительностью, главным образом вследствие того, что синтез протекает в режиме короткого промежутка времени (от 1 до 80 секунд) и высокой скорости, в десятки раз превышающей величину данного параметра в аналогичных техпроцессах;

- экономичность: вследствие дешевизны исходных реагентов (например, оксиды металлов) и применяемого оборудования получаемая продукция отличается малой себестоимостью.

Кроме того, весьма значимым достоинством СВС-процессов является их безопасность:

- благодаря подбору исходных реагентов в строго регламентированных стехиометрических соотношениях в ходе реакции не образуется побочных газов, что делает процесс взрывобезопасным;

- экологическая нейтральность: технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не несут ущерба окружающей среде.

4.2.4.2. Практическая значимость технологий СВС

Открытие явления СВС позволило во многом изменить и кардинально расширить горизонты традиционных представлений о процессе горения, благодаря чему возникло новейшее направ-

ление в науке – структурная макрокинетика.

Посредством СВС удалось получить большое количество инновационных материалов, которых сегодня насчитывается уже несколько тысяч наименований. Это преимущественно боридные, карбидные, нитридные, сульфидные, силицидные, оксидные, гидридные, интерметаллидные и некоторые другие неорганические тугоплавкие композиции. Сравнительно недавно методом СВС стали получать также материалы органического генеза.

Наличие у таких материалов множества полезных свойств (термостойкость, высочайшая прочность, электро- и теплопроводность, устойчивость к износу и многие другие) обусловило возможность применения изделий из них во многих промышленных отраслях. Металлорежущий и абразивный инструментарий, огнеупорные ферросплавы и ферромагнетики, промышленная керамика, изоляторы, полупроводники, проводники и сверхпроводники, футеровочные панели для доменных и мартеновских печей, функциональные покрытия, твердые смазки, различные герметики и клеи, медицинские имплантаты – вот лишь небольшая часть широчайшего спектра практического использования СВС-материалов, который неуклонно ширится, обогащаясь все новыми инженерными разработками.

Особенно перспективным является применение метода СВС с целью непосредственного получения компактированных изделий с набором заданных эксплуатационных свойств. Воздействуя различными способами на процесс твердопламенного горения синтезируют группу уникальных безвольфрамовых инструментальных материалов, незаменимых при изготовлении активных поверхностей металлорежущего инструмента, прокаточных валков, штампов, пресс-форм, буров, шарошек, лопаток турбин и т. п. Оригинален способ СВС-сварки, позволяющий получить исключительно прочные соединения таких тугоплавких металлов, как W, Mo, Nb, Ta и др. Используя методы СВС, выполняют также модификацию поверхностей различными по химсоставу и назначению защитными покрытиями.

4. 2.5. СВС наноматериалов

Получение ультрадисперсных материалов на базе порошковых миксов

СВС-процессы характеризуются протеканием твердопламенного горения в диффузионном режиме. В ходе взаимодействия пары твердых реагентов на зернах одного из них происходит нарастание сплошного разделительного слоя синтезируемого конечного продукта. Скорость реакции при этом определяется характером диффундирования второго реагента сквозь толщу разделительного слоя. Поскольку же общий удельный объем частиц в составе разделительного слоя продолжает оставаться

почти неизменным, размерные характеристики зерен нового продукта, образующихся на границе раздела, мало чем отличаются от аналогичных параметров зерен исходных реагентов. Вследствие высокого диффузионного сопротивления контактирующих межзеренных поверхностей практически не наблюдается и рекристаллизация зерен. А это, в свою очередь, означает, что для получения наноразмерных конечных продуктов методом СВС требуется использование наноразмерных исходных реагентов.

4.2.5.1. Газофазный СВС для получения наночастиц

Особую промышленную значимость имеет так называемый газофазный СВС-процесс с применением в качестве исходного реагента различных газовых смесей и образованием финишной фракции в форме конденсируемых наноструктур. Мельчайшие частички продукта, вступая в реакцию, срстаются и постепенно укрупняются, образуя своеобразные «зародышевые гнезда». Такие «гнезда» увеличиваются до тех пор, пока исходные реагенты полностью не преобразуются в синтезируемый продукт. Процесс можно прекратить искусственным путем на любой стадии синтеза, расширив объем реакционной газовой смеси, подвергнув ее быстрому остыванию (закалке) и регулируя, таким образом, размерные характеристики частиц осаждаемого конденсата до необходимых нанопараметров. Остывая, синтезируемые наночастицы твердеют

и выпадают в виде нанопорошков, используемых в различных промышленно-технологических целях, в частности, для плазменного нанесения функциональных пленочных нанопокровов на металлические и неметаллические поверхности.

4.2.6. Актуальность

По мере научного изучения сути и особенностей СВС расширяется и спектр его возможностей. Разрабатываются и внедряются все новые СВС-технологии, обуславливая возможности получения ценнейших инновационных продуктов с уникальными физико-химическими свойствами. Таким образом, можно с уверенностью констатировать, что метод СВС является весьма перспективным и его ожидает большое будущее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс дальнейшего становления научно-технического прогресса, шагнувший в III тысячелетие, находит свое отражение в развитии традиционных и создании новейших отраслей промышленности. Метод порошковой металлургии и инновационные технологии в сфере его практического применения в этом смысле не составляют исключения.

В условиях глобального роста населения нашей планеты, численность которого давно перевалила за 6 миллиардов, значение порошковой металлургии и ошеломляющего эффекта от ее внедрения почти во все области повседневной жизнедеятельности невозможно переоценить. Не только непосредственно металлообработка, но и такие, казалось бы, напрямую не связанные с ней направления, как медици-

на, атомная энергетика, освоение космического пространства и многие другие обрели мощный поступательный импульс.

Конечно, как и все новое, порошковая металлургия на пути своего совершенствования испытывает определенные сложности. Однако всякая эволюция, в полном соответствии с законами диалектики, немислима без преодоления препятствий. Вот почему возможность получения материалов с принципиально новыми свойствами и высокоточных изделий из них, о которых ученым и конструкторам еще совсем недавно не приходилось даже мечтать, сегодня становится реальностью, обуславливая невиданные перспективы для будущего всего человечества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Порошковая металлургия» [Электронный ресурс]
URL: <http://refer.in.ua/major/294/169263/>
2. «Порошковая металлургия и дальнейшая перспектива ее развития» [Электронный ресурс]
URL: <https://bibliofond.ru/view.aspx?id=93712>
3. «Порошковая металлургия и дальнейшая перспектива ее развития» [Электронный ресурс]
URL: <https://bibliofond.ru/view.aspx?id=93712>
4. «Порошковая металлургия» [Электронный ресурс]
URL: <http://works.tarefer.ru/works/82/100121/index.html>
5. «Порошковая металлургия и свойства металлических порошков» [Электронный ресурс]
URL: <https://stud-baza.ru/poroshkovaya-metallurgiya-i-svoystva-metallicheskih-poroshkov-referat-metallurgiya>
6. «Исследование процесса горячего прессования металлических порошков с целью получения материалов с повышенной прочностью» [Электронный ресурс]
URL: <http://masters.donntu.org/2010/fimm/domasheva/diss/index.htm>
7. «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ» [Электронный ресурс]
URL: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3079.html
8. «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ» [Электронный ресурс]
URL: <http://speclitprom.ru/article/article5.html>
9. «Способы порошковой металлургии» [Электронный ресурс]
URL: http://dlja-mashinostroitelja.info/2010/09/sposoby_poroshkovoi_metallurgii/
10. «ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ» [Электронный ресурс]
URL: <http://osvarke.info/176-osnovnye-svedeniya-o-poroshkovoj-metallurgii.html>
11. «Порошковые материалы и изделия» [Электронный ресурс]
URL: <http://www.dprm.ru/tkm/poroshkovye-materialy-i-izdelia>
12. Технология конструкционных материалов: учебник / О.С. Комаров, В.Н. Ковалевский, А.С. Чаус и др.; под общей редакцией О.С. Комарова. - Мн.: Новое знание, 2005. - 560 с.
13. Технология металлов. Кнорозов Б.В., Усова Л.Ф., Третьяков А.В., Арутюнова И.А., Шабашов С.П., Ефремов В.К. М. «Металлургия», 1974. 648 с.
14. Знакомьтесь – порошковая металлургия. Либенсон Г.А. М., «Металлургия», 1976. 56 с.
15. Раковский В.С., Саклинский В.В. Порошковая металлургия в машиностроении. Машиностроение; М. 1973.

16. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. Металлургия; М. 1975.
17. Либенсон Г.А. Порошковая металлургия /С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон// «Металлургия», М., 1980. – 496 с.
18. Либенсон Г. А. Производство спеченных изделий. М., 1982.
19. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. – М., «Металлургия», 1972. – 347 с.
20. Бальшин М.Ю. Основы порошковой металлургии /М.Ю. Бальшин, С.С. Кипарисов// «Металлургия», М., 1978. – 185 с
21. Еськов Б.Б., Лагунов Д.В., Лагунов В.С. Пористые материалы. – Воронеж, 1995.
- Вязников Н.Ф. Ермаков С.С. Металлокерамические материалы и изделия. – Л.1967.
22. Жданович Г.М. Теория прессования металлических порошков /Г.М. Жданович // «Металлургия», М., 1969. – 256 с.
23. Генералов М.Б. Механика твердых дисперсных сред в процессах химической технологии: Учебное пособие для вузов /М.Б. Генералов // Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2002. – 592 с.
24. Федорченко И.М. Основы порошковой металлургии/ И.М. Федорченко ,Р.А. Андриевский // Киев, 1963. – 420 с.
25. Ковальченко М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением /М.С. Ковальченко // Киев: «Наукова думка», 1980. – 238 с.
26. Розанов Б.В. Гидравлические прессы / Б.В. Розанов // М.: Машиностроение, 1959. – 425 с.
27. Шведков Е Л , Денисенко Э. Т., Ковенский И. И., Словарь-справочник по порошковой металлургии, К. 1982.
28. Кипарисов С. С., Либенсон Г.А., Порошковая металлургия, 2 изд., М., 1980.
29. Порошковая металлургия в СССР История. Современное состояние. Перспективы, под ред. И. Н Францевича и В. И. Трефилова, М., 1986.
30. Порошковая металлургия и напыленные покрытия, под ред. Б. С. Митина, Ю. В. Ленинский, М., 1987.
31. Анциферов В. Н. и др. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М., 1987.
32. Теплухин Г. Н. Порошковые материалы. Л., 1984.
33. Остапенко, В.В. Слезов, Р.В. Тарасов // Порошковая металлургия, 1979. – 129 с.
34. Angers R. Hot pressing or boron carbide/R. Angers, M. Beauvy // Ceram. Intern, 1984. – pp. 49-55.
35. «Физические и химические свойства Вольфрама» [Электронный ресурс]
URL: <http://ural-metall.com/wolfram>
36. «Вольфрамовый порошок» [Электронный ресурс]
URL: <http://meta-torg.ru/volframoviy-poroshok.html>
37. «Вольфрамовый порошок» [Электронный ресурс]
URL: <http://www.wolframoff.com/production/poroshki-metallov/volframovyy-poroshok.php>
38. «ВОЛЬФРАМОВЫЙ ПОРОШОК» [Электронный ресурс]
URL: <http://www.auremo.org/volframoviy-poroshok.html>
39. «Тугоплавкий металл молибден» [Электронный ресурс]
URL: <http://www.metotech.ru/molibden-opisanie.htm>
40. «Молибден. Свойства, применение, производство, продукция» [Электронный ресурс]

URL: http://www.metotech.ru/art_molibden_1.htm

41. «ПОРОШОК МОЛИБДЕНА» [Электронный ресурс]

URL: <http://metprod.ru/katalog-produksii/molibden/molibdenovyy-poroshok/>

42. «Физические и химические свойства Молибдена» [Электронный ресурс]

URL: <http://ural-metall.com/molybdenum>

43. «Молибденовый порошок» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.wolframoff.com/production/poroshki-metallov/molibdenovyy-poroshok.php>

44. «Порошок молибдена» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.wolframoff.com/production/molibden/poroshok-molibdena.php>

45. «Порошок молибдена» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.wolframoff.com/production/molybdenum-powder.php>

46. «Порошок молибдена» [Электронный ресурс]

URL: <https://specmetal.ru/tugoplavkie-metally/molibden/poroshok-molibdena>

47. Металлические порошки и порошковые материалы. Справочник

[Электронный ресурс]

URL: <http://markmet.ru/kniga-po-metallurgii/metallicheskie-poroshki-i-poroshkovye-materialy-spravochnik>

48. «Кобальт. Нанесение износостойких покрытий с применением кобальта»

[Электронный ресурс]

URL: http://www.metotech.ru/art_kobalt_1.htm

49. «Продукция из кобальта» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.metotech.ru/kobalt-price.htm>

50. «МЕТАЛЛ КОБАЛЬТ» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.auremo.org/reference/kobalt.html>

51. «Кобальтовый порошок и его особенности» [Электронный ресурс]

URL: <http://meta-torg.ru/kobaltovyy-poroshok-i-ego-osobennosti.html>

52. «Металлические порошки» [Электронный ресурс]

URL: <http://meta-torg.ru/metallicheskie-poroshki.html>

53. «КОБАЛЬТОВЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.novozep.ru/index.php?page=products&pid=123>

54. «Продукция из кобальта» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.metotech.ru/kobalt-price.htm>

55. «Порошок кобальта ПК-1у ГОСТ 9721-79» [Электронный ресурс]

URL: http://www.nporusredmet.ru/goods/28441185-poroshok_kobalta_pk_1u_gost_9721_79

56. АО «ПОЛЕМА», завод порошковой металлургии. Официальный сайт.

[Электронный ресурс]

URL: <http://www.polema.net/>

57. «Порошки меди, кобальта и никеля» [Электронный ресурс]

URL: <http://ifreestore.net/2401/10/>

57. «Металл никель» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.metotech.ru/nikel-opisanie.htm>

58. «Продукция из никеля» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.metotech.ru/nikel-price.htm>

59. «Обзор карбонильных и электролитических никелевых порошков»

[Электронный ресурс]

URL: http://www.metotech.ru/art_poroshki_1.htm

60. [Электронный ресурс]

URL: <http://ural-metall.com/metallicheskie-poroshki>

61. ООО «МТК «Метотехника». Официальный сайт.

[Электронный ресурс]

URL: <http://www.metotech.ru/>

62. Физические и химические свойства Вольфрама.

[Электронный ресурс]

URL: <http://ural-metall.com/wolfram>

63. © MarkMet. Официальный сайт. [Электронный ресурс]

URL: <http://markmet.ru/>

64. StudFiles. Файловый архив студентов. Официальный сайт. [Электронный ресурс]

URL: <https://studfiles.net/>

65. «Порошок никеля электролитический ПНЭ» [Электронный ресурс]

URL: <http://russkijmetall.ru/poroshok-nikelya-pnk-2k9/>

66. Зеликман А.Н., Никитина А.С. «Вольфрам». — М.: Металлургия, 1978. — 272 с.

67. Агте К., Вацек И. «Вольфрам и молибден». — М., Энергия, 1964. — 229 с.

68. Зеликман А.Н «Молибден». — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.

69. Елагин В.И., Колачев Б.А., Ливанов В.А. «Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов». - Учебник для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: МИСИС, 1999. — 416 с.

70. Уткин Н.И. «Металлургия цветных металлов». — М.: Металлургия, 1985. - 432 с.

71. Третьяков А.Ф. Курс лекций по дисциплине "Технология конструкционных материалов". — М.: Изд-воМГТУ им. Н.Э.Баумана

72. Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий. — М., Наука, 1970.

73. Рипан И. Четяну. Неорганическая химия. — М.«Мир», 1972, т. 2

74. Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. — Свердловск : Metallurgizdat, 1957.

75. Популярная библиотека химических элементов. — М., Наука, 1983

76. Чуфаров Г. И., Мень А. Н., Балакирев В. Ф. Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. — М. : Metallurgia, 1970.

77. Чуфаров Г. И., Журавлева М. Г., Балакирев В. Ф. Состояние теории восстановления металлов. — М. : Наука, 1970.

78. Изербах Ю. Ф., Сидак Н. А. Производство газового никелевого порошка высокой активности. — Норильск, 1965.

79. United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 1995–2003 Molybdenum

80. Наноматериалы и их свойства. Н.Л. ПАВЛЮКОВА, к.т.н., доцент, Е.В. ВОЛКОВА

(ИГЭУ) г. Иваново [Электронный ресурс]

URL: <http://материаловед.рф/stati/nanomaterialy-i-ix-svoystva>

81. «Наноматериал» [Электронный ресурс]

URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Наноматериал>

82. «Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие» /

Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В.

—Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. — 209 с.

83. «Наноструктурированные покpытия» [Электронный ресурс]

URL: https://neftegaz.ru/tech_library/view/4052-Nanostrukturirovannye-pokrytiya

84. «Нанотехнологии и наноматериалы» [Электронный ресурс]

URL:
<http://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow/300406/123/359/1293/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D1%85%D0%BE%D0%B4%D1%8C%D0%BA%D0%BE%D0%9E%D0%BB%D0%B5%D0%B3%D0%AE%D1%80%D1%8C%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87/2016/2>

85. «КОМПОЗИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ» д.х.н. профессор А.В. Гороховский

[Электронный ресурс]

URL: <http://www.nnn-volga.narod.ru/5.doc>

86. «Nanomaterials» [Электронный ресурс]

URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanomaterials>

87. «Нанокмпозиты для визуализации внутриклеточных структур»

[Электронный ресурс]

URL: http://www.nanometer.ru/2008/10/18/quantum_dots_54302.html

88. Ташполотов Ы., Жогаштиев Н.Т., Турдубаева Ж., Садыков Э., Дуйшеева С.

«Разработка технологии получения наноструктурных материалов на основе местных минерально-сырьевых ресурсов» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.econf.rae.ru/article/7502>

89. «Лекции по технологии конструкционных материалов» [Электронный ресурс]

URL: <http://www.dpmm.ru/tkm/lekcii>

90. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л. Введение в теорию трения полимеров. Рига, Знание, 1978.

91. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. Перспективные материалы, 2001, №6.

92. Атрощенко Э.С., Розен А.Е., Голованова Н.В., Казанцев И.А., Чуфистов О.Е. Технология и свойства композиционных материалов на основе алюминия и титана, полученных методом микродугового оксидирования.

93. Бартнев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972 (Friction and wear of polymers. Amsterdam: Elsevier, 1981).

94. Басинюк В.Л., Белоцерковский М.А., Макаревич Г.В. Новые композиционные материалы и покpытия для трущихся сопряжений вибротехники //Наука – производству.- 1999, №6, с.54-56.

95. Басинюк В.Л., Белоцерковский М.А. Разработка технологии и применение многослойных комбинированных покpытий на основе оксидокерамики //Трение и износ.- 2003 (24), №2, с.203-209.

96. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении.- 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1981, 247 с.

97. Белоусов В.Я. Долговечность деталей машин с композиционными материалами. Львов: Вища шк., 1984, 179 с.

98. Белый А. В., Карпенко Г. Д., Мышкин Н. К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991.

99. Белый В. А., Свириденко А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г. Трение полимеров. М.: Наука, 1972.

100. Белый В. А., Свириденко А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск: Наука и техника, 1976 (Friction and wear in polymer-based materials. Oxford: Pergamon Press, 1982).

101. Богданович В. Я. Прущак Трение и износ в машинах. – Минск: Высшая школа, 1999.

102. Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М.:Машиностроение, 1968, 543 с.

103. Буше Н.А., Копытько В.В. Совместимость трущихся поверхностей. М.: Наука, 1981, 223 с.

104. Буше Н.А. Триботехнические материалы. Практическая трибология: в 2т. Т1.- М., 1994, с.15-21.

105. Буяновский И.А., Фукс И.Г., Бобров С.Н. Занимательная трибология.- М.: Изд-во Нефть и газ, РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 1999.- 232 с.

106. Вагнер В.Ф., Ковальский Б.И., Терентьев В.Ф. Основы триботехники. Триботехническое материаловедение: Учебное пособие. Красноярск, КГТУ, 1999, 196 с.

107. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М. Механическое изнашивание сталей и сплавов: Учебник для ВУЗов. М.: Недра, 1996, 364 с.

108. Гаркунов Д.Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 2000, 424 с..

109. Гаркунов Д. Н. Триботехника (износ и безыносность): Учебник. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: «Издательство МСХА», 2001. – 616 с.

110. Гаркунов Д. Н. Триботехника (конструирование, изготовление и эксплуатация машин): Учебник. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: «Издательство МСХА», 2002. – 632 с.

111. Геллер Ю.А. Инструментальные стали 5-е изд. М.: Metallurgia, 1983, 527 с.

112. Головин В.И. Нанотехнология. Вводная лекция. Приложение к Инженерному журналу “Справочник”, №2, 2004.

113. Головин Ю.И. Наноматериалы и нанотехнологии. Приложение к Инженерному журналу “Справочник”, №1, 2006.

114. Гуляев А.П. Металловедение: Учебник для ВУЗов, 6-е изд., перераб. и доп. М.:Metallurgia, 1986, 544 с.

115. Денисова Н.Е., Литвинов А.Н., Чуфистов В.А. Основы проектирования металлолакирующих смазочных и защитных композиций: Учеб. пособие /Под общ.ред. Н.Е. Денисовой.- Пенза: изд-во Пенз.гос.техн.ун-та, 1997, 75 с.

116. Девойно О.Г., Кардаполова М.А. Получение износостойких композиционных порошковых покрытий оплавлением модифицирующих обмазок лазерным лучом //Прогрессивные технологии и системы машиностроения.- Донецк: ДонГТУ.- 2001, вып.16, с.56-65.
117. Дедков Г.В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели// Успехи физических наук.- 2000, т.170, №6, с.586-618.
118. Дроздов Ю.Н., Арчегоев В.Г., Смирнов В.И. Противозадирная стойкость трущихся тел.- М.: Наука, 1981, 168 с.
119. Дроздов Ю.Н., Пучков В.Н. Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник.- М.:Машиностроение, 1986, 224 с.
120. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены//Успехи физических наук, 163 (1993) №2, с.33-36.
121. Иванов А.С. Конструируем машины. Шаг за шагом. В 2-х частях.- Ч.1; Шаги 1...9. М.:Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2000, 328 с.
122. Иванова В.С., Балакирев А.С., Бунин И.Ж., Оксочоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении.- М.: Наука, 1994, 383 с. (фулереновая техн.).
123. Износостойкие материалы в химическом машиностроении. Справочник/Под общ.ред. Ю.Н.Виноградова.- Л:Машиностроение, 1977, 254 с.
124. Кагаев В.П., Дроздов Ю.Н. Прочность и износостойкость деталей машин.- М: Высшая школа, 1991, 320 с.
125. Киричек А.В. Повышение эффективности упрочняющих технологий. Справочник. Инженерный журнал №3, 2004, с.15-20.
126. Композиционные спеченцы антифрикционные материалы /Под ред. И.М.Федорченко, Л.И. Пугина. Киев: Наук. думка, 1980, 404 с.
127. Конструкционные материалы: Справочник /Б.Н.Арзамасов, В.А.Брострем, Н.А.Буше и др. Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990, 688 с.
128. Крагельский И.В., Михин Н.М. Узлы трения: Справочник. М.: Машиностроение, 1984, 280 с.
129. Лактин Ю.М., Леотьева В.П. Материаловедение: Учебник для ВУЗов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990, 528 с.
130. Макаров Ю.Ф., Турчков Е.В. Исследование механо-химических процессов при трении медистых чугунов//В кн.:Физико-химическая механика процессов резания. Иваново, 1976, с.72-77.
131. Малышев В.Н., Марков Г.А., Федоров В.А. и др. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования//Химическое машиностроению- 1984, №1 с.26-27.
132. Машков Ю.К., Полещенко К.Н., Поворознюк С.Н., Орлов П.В. Трение и модифицирование материалов трибосистем.- Москва, "Наука", 2000, 278 с.
133. Машков Ю.К. Трибология конструкционных материалов: Учеб.пособие.- Омск: ОмГТУ, 1996, 304 с.
134. Машков Ю. К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта. Омск: ОмГТУ, 1997.
135. Михин Н.М. Основные закономерности молекулярно-механической теории внешнего трения// Трение и износ.- 1992.- Т13, №1.- с.81-89.
136. Металловедение и термическая обработка стали: Справочник: В 3 т.
Т 2, Основы термической обработки /Под ред. М.П. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. 3-е изд., перераб. и доп. М.:Металлургия, 1983, 368 с.
137. Модифицирование поверхностей деталей ГТД по условиям эксплуатации/ В.С.Мухин, А.М. Смыслов, С.М.Боровский.- М.: Машиностроение, 1995, 256 с.
138. Основы трибологии (трение, износ, смазка)/ Э.Д.Браун, Н.А.Буше, И.А.Буяновский и др./Под ред.А.В.Чичинадзе: Учебник для технических ВУЗов, 2-е издание, М.: Центр "Наука и техника", 2001, 778 с.
139. Перель Л.Я., Филатов А.А. Подшипники качения: Расчет, проектирование и обслуживание опор: Справочник.- 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Машиностроение, 1992, 608 с.

140. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник //Под общ.ред. А.В.Чичинадзе. 2-е изд., перераб. и доп. М.:Машиностроение, 1988, 328 с.

141. Попов В.Ф., Горин Ю.Н. Процессы и установки электронно-ионной технологии. М:Высш.школа, 1988, 255 с.

142. Словарь-справочник по трению и износу /В.Д. Зозуля, Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский и др. 2-е изд., перераб. и доп. Киев:Наук. думка, 1990, 264 с.

143. Смазка оборудования текстильной и легкой промышленности: Справочник/Под ред. Н.Е.Денисовой.- М.: Легпромбытиздат, 1994.- 448 с.

144. Спектор А.Г., Зельбет Б.М., Киселева С.А. Структура и свойства подшипниковых сталей.- М.: Металлургия, 1980, 264 с.

145. Справочник по триботехнике /Под общ. ред. М.Н. Хебды, А.В. Чичинадзе. Т1 Теоретические основы.- 1989, 400 с., Т2 Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения.- 1990, 420 с., Т3 Триботехника антифрикционных, фрикционных и цепных устройств. Методы и средства триботехнических испытаний.- 1992, 720 с.

146. Справочник технолога-машиностроителя. В 2 т. Т.2/Под ред. А.Г. Касиловой и Р.К.Мещерякова. 4-е изд., перераб. и доп.М.:Машиностроение, 1986, 496 с.

147. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев /А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин. М.:Машиностроение, 1991, 208 с.

148. Суслов А.Г. Качество поверхностного слоя деталей машин. М.:Машиностроение, 2000, 320 с.

149. Терентьев В.Ф. Триботехническое материаловедение: Учебное пособие. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2000, 296 с.

150. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. М.: Машиностроение. 1978, кн.2, 400 с.

151. Трефилов В.И., Щур Б.И. и др. Фуллерены – основа материалов будущего.- Украина. Киев: АДЕФ, 2001, 148 с.

152. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Москва:Металлургия, 1982.

153. Фролов К.В. Методы совершенствования машин и современные проблемы машиноведения. М.:Машиностроение, 1984, 224 с.

154. Фукс И. Г., Буяновский И. А. Введение в трибологию. М.: Нефть и газ, 1995. 278 с.

155. Хасун А., Моричаки О. Наплавка и напыление/Пер. с японского В.Н.Попова: под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина.- М.:Машиностроение, 1985,- 240 с.- в п.5.3.

156. Цеев Н.А., Козелкин В.В., Гузов А.А. Материалы для узлов сухого трения, работающих в вакууме: Справочник/Под общ. ред. В.В.Козелкина.- М.:Машиностроение, 1991, 192 с.

157. Чихос Х. Системный анализ в триботехнике.- М: Мир, 1982, 351 с.

158. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970, 252 с.

159. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure/ Acta mater. 2000. V.48. P.1-29.

160. Gleiter H. Nanostructured materials: In Progress in Materials Sciens. 1989. V.33. P.223-315.

161. Sensor, Stellglied und Antrieb. Hornbogen E. «Maschinenmarkt», Создание и использование в технике элементов, изготовленных из сплавов с памятью формы. – ДМ, №5, 1988.

162. Shape memory actuator. Нагатаки Киеси. Заявка 60-195386, Япония. Заявл. 16.03.08, Рег. номер заявки 59-50434, 16.03.85. Привод с эффектом памяти формы.- ДМ №48, 1986.

163.Черемской П. Г., Слезов В. В., Бетехин В. И. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.

164.Шлак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. А., Соболев О. В. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т 3. – К.: ВД «Академперидика», 2005. – 516 с.

165.Денисова Н. Е., Шорин В. А., Гонтарь И. Н. и др. Трибологическое материаловедение и трибология. – Пенза: ПГУ, 2006. – 238 с.

166. Пагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. – Киев: Наукова думка, 2007. – 374 с.
167. Sokolov S., Bell D., Stein A. Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, № 9. – P. 1481-1486.
168. Доктор химических наук М. В. Кузнецов,
доктор физико-математических наук Ю. Г. Морозов
«Огненные технологии, или СВС» [Электронный ресурс]
URL: <http://wsyakayawsyachina.narod.ru/technology/svs.html>
169. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез [Электронный ресурс]
URL: http://o-ili-v.ru/wiki/Самораспространяющийся_высокотемпературный_синтез
170. «Введение в СВС» А.М.Столин. [Электронный ресурс]
URL: <http://tstu-isman.tstu.ru/pdf/lecture1.pdf>
171. Посысаев Сергей. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» [Электронный ресурс]
URL: http://tm.spbstu.ru/Посысаев_Сергей._Самораспространяющийся_высокотемпературный_синтез
172. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)»
[Электронный ресурс]
URL: https://pikabu.ru/story/samorasprostranyayushchiysya_vyisokotemperaturnyy_sintez_svs_4763970
173. «О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе»
[Электронный ресурс]
URL: <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsfr.htm>
174. «САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ»
[Электронный ресурс]
URL: <http://e-science.ru/node/149363>
175. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез»
[Электронный ресурс]
http://wikiredia.ru/wiki/Самораспространяющийся_высокотемпературный_синтез
176. «САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ»
[Электронный ресурс]
URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3957.html>
177. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В. Н. Анциферова. — М.: Машиностроение-1, 2007. — ISBN 978-5-94275-360-3
178. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учебное пособие для вузов по направлению «Металлургия», специальностям: 070800 — Физико-химические методы исследования процессов и материалов и 110800 — Композиционные и порошковые материалы, покрытия / Е. А. Левашов, и др. . — М. : БИНОМ, 1999. — 176 с. — ISBN 5-7989-0126-2
179. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. / Под ред. Акад. Я. М. Колотыркина. М.: «Химия» 1983. С. 6-44.

180. Merzhanov A.G.; в кн.: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials, ed. by Z. Munir, J. Holt, N.Y. 1990, pp. 1-53.

181. Irving Epstein, John A. Pojman. An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. 1998 by Oxford University Press, Inc. SBN 0-19-509670-3.

Ulrich Schubert, Nicola Hüsing. Synthesis of Inorganic Materials. 413 p. 2001. Pu.Wiley-VCH.

182. Исследование способа упрочнения поверхностей деталей машин нанесением износостойких покрытий с использованием СВС-реакций / Е. А. Завгородняя, 7. С. В. Ковалевский, В. И. Тулупов // Наука и студент XXI века. — Краматорск, 2009. — С. 28-33.