

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Запорізька політехніка»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни "Основи виробництва порошкових і композиційних
матеріалів"
для студентів спеціальності 132 – "Матеріалознавство"
за спеціалізацією (освітньою програмою)
"Композиційні та порошкові матеріали, покриття"
денної форми навчання

Конспект лекцій з дисципліни "Основи виробництва порошкових і композиційних матеріалів" для студентів спеціальності 132 – "Матеріалознавство" за спеціалізацією (освітньою програмою) "Композиційні та порошкові матеріали, покриття", денної форми навчання / Укл.: І.П. Волчок, Петрашов О.С. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2021. – 202 с.

Укладач: І.П. Волчок, професор, д.т.н.
О.С.Петрашов, ст. викл.

Рецензент: О.А. Мітяєв, професор, д.т.н.

Відповідальний
за випуск: Т.В. Кавурко, ст. лаб.

Затверджено
на засіданні
НМК ФБАД
Протокол № 5
від "03" червня 2021 р

Затверджено
на засіданні кафедри
"Композиційні матеріали,
хімія та технології"
Протокол №8
від "14" квітня 2021 р.

ЗМІСТ

Передмова	5
1. Виробництво металевих порошків	7
1.1 Методи отримання порошків	7
1.2 Механічні методи отримання порошків	7
1.3 Фізико-хімічні методи отримання порошків	22
2 Властивості порошків і методи їх контролю	32
2.1 Хімічні властивості	32
2.2 Фізичні властивості	33
2.3 Технологічні властивості порошків	41
2.4 Металеві порошки: марки, склади і властивості	47
3 Пресування металевих порошків	52
3.1 Підготовка порошків до пресування	52
3.2 Дозування і засипка порошків в пресформи	57
3.3 Закономірності пресування порошків	60
3.4 Залежність між тиском пресування і щільністю пресовок.....	61
3.5 Тертя об стінки пресформи і бічний тиск при пресуванні	63
3.6 Випресування виробів і пружня післядія	66
4 Технологія пресування порошків в холодному і гарячому стані.....	69
4.1 Пресформи	69
4.2 Преси	74
4.3 Холодне пресування в закритих пресформах	77
4.4 Гаряче пресування в закритих пресформах	79
4.5 Гідростатичне пресування	81
4.6 Мундштучне формування (екструзія)	83
4.7 Прокатка порошків	86
5 Спінання порошкових металів і сплавів	90
5.1 Фізико-хімічні основи спінання	90
5.2 Спінання пресовок з однокомпонентних порошків	96
6 Вплив різних факторів на процеси спінання	103
6.1 Зв'язок між тиском пресування і процесом спінання	103
6.2 Спінання виробів з порошків і гомогенних сплавів.	104
6.3 Вплив атмосфери спінання	106
6.4 Спінання виробів з багатокомпонентних порошкових шихт	110

6.5 Просочення пористих виробів рідкими металами	113
6.6 Технологія виготовлення порошкових конструкційних матеріалів на основі заліза	114
7 Композиційні матеріали	116
7.1 Вимоги, що пред'являються до композиційних матеріалів	116
7.2 Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали	120
7.3 Композити, армовані волокнами	122
8 Технологія виготовлення волокнистих композиційних матеріалів (ВКМ)	134
8.1 Волокна	136
8.2 Матричні матеріали	141
8.3 Виготовлення композитів	143
9 Розрахунки питомих міцності і нормальної пружності конструкційних матеріалів	152
10 Класифікація і властивості ВКМ	158
10.1 Класифікація ВКМ	158
10.2 Класифікація і властивості армуючих компонентів	159
10.3 Волокнисті КМ з полімерної матрицею (ВКМПМ)	161
10.4 Волокнисті КМ з металевою матрицею	162
10.5 Волокнисті КМ з керамічної матрицею	163
11 Механічні властивості ВКМ	165
11.1 Процеси деформації і руйнування ВКМ	165
11.2 Міцність, жорсткість і пластичність ВКМ	167
11.3 Модуль нормальної пружності і пластичність	168
11.4 Жароміцність, повзучість і витривалість	171
11.5 Застосування ВКМ	174
12 Нанокристалічні металеві матеріали	176
12.1 Нанотехнології – наступна промислова революція	176
12.2 Особливості структури нанокристалічних матеріалів	177
12.3 Вуглецеві нанотрубки	183
12.4 Отримання порошкових наночастинок	185
12.5 Наноматеріали конструкційного призначення	187
12.6 Механічні властивості окремих видів матеріалів з ультра малим зерном	192
12.7 Області застосування наноматеріалів	195
Список рекомендованої літератури	202

ПЕРЕДМОВА

Вся історія становлення і розвитку людини пов'язана зі створенням конструкційних матеріалів і технологій їх обробки. Недарма етапи розвитку людської цивілізації називаються кам'яним, бронзовим і залізним віками, тобто за найменуванням основних конструкційних матеріалів, що застосовувалися в різні історичні періоди. Конструкційні матеріали – це матеріали, що застосовуються для виготовлення деталей машин і механізмів, транспортних засобів і споруд, приладів і апаратів, будівель та інших технічних об'єктів. Основними конструкційними матеріалами в даний час є метали і їх сплави, на їх частку припадає близько 90 % маси машин і механізмів. Найбільшого поширення набули сплави на основі заліза (сталь і чавун), алюмінію (силуміни, дюраалюміні та ін.), міді (бронза і латунь), титану, нікелю, магнію та ін. Поряд з металами в сучасній техніці використовуються пластмаси, кераміка, скло, гуми, деревина, натуральна і штучна шкіра та інші.

На сьогоднішній день сплави, що традиційно застосовуються, досягли певною мірою своєї межі конструкційної міцності. У той же час розвиток сучасної техніки вимагає створення нових матеріалів, що надійно працюють в складній комбінації силових і температурних полів, при впливі агресивних середовищ, глибокого вакууму, випромінювань і високого тиску. Це завдання можна вирішити шляхом створення композиційних матеріалів, що володіють більш високим рівнем властивостей, ніж традиційні сплави.

Композиційний матеріал (композит) – це конструкційний (металевий або неметалевий) матеріал, в якому є елементи, що підсилюють його, у вигляді дисперсних частинок, ниток, волокон або пластівців більш міцного матеріалу. Прикладом композиційного матеріалу може служити пластик, армований борними, вуглецевими або скляними волокнами; алюміній, армований нитками сталі або берилію. Комбінуючи об'ємний вміст компонентів, можна отримувати композити з необхідними значеннями міцності, жароміцності, модуля пружності, абразивної стійкості, а також створювати композити з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинаючими і іншими спеціальними властивостями.

Композит складається з матриці і зміцнюючих елементів, при цьому як для першого, так і для другого застосовуються три групи

матеріалів: 1) метали та їх сплави; 2) пластмаси та скло; 3) кераміка.

Для виробництва композитів з металевою та керамічною матрицями застосовуються методи порошкової металургії, що включають отримання порошків металів і їх сплавів, а також порошків тугоплавких оксидів, карбідів, нітридів та ін., формування з порошків пресовок, їх спікання і додаткові технологічні операції (просочення, термічна обробка, калібрування, механічна обробка та інші). Композити з полімерної матрицею отримують в основному методами змішування дисперсних зміцнюючих фаз з полімерами в в'язко-текучому стані або методами просочення при використанні волокнистих зміцнюючих матеріалів.

У конспекті лекцій в стислій формі подано відомості про методи отримання і властивості порошків, про технології пресування і спікання порошкових матеріалів, про структуру і механічні властивості дисперсно-зміцнених і волокнистих композитів, а також про методи отримання, структуру, властивості і області застосування нанокристалічних матеріалів і нанокompозитів.

При складанні даного конспекту були використані рисунки, таблиці і частково текст з монографій і підручників [1-10], присвячених питанням виробництва порошкових композиційних і нанокompозиційних матеріалів.

РОЗДІЛ 1. ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ

1.1 Методи отримання порошків

Виробництво порошку – перша технологічна операція методу порошкової металургії. Існуючі способи отримання порошків дуже різноманітні, що дозволяє широко варіювати їх властивості. Це, в свою чергу, робить можливим надання виробам з порошку необхідних фізичних, механічних та інших спеціальних властивостей. Крім того, метод виготовлення порошку в значній мірі визначає його якість і собівартість, що одночасно вирішальним чином впливає на всі показники виробництва виробів з нього.

Загальноприйнятим є умовний розподіл наявних способів отримання порошків на фізико-хімічні і механічні.

До *фізико-хімічних методів* відносять технологічні процеси виробництва порошків, пов'язані з глибокими фізико-хімічними перетвореннями вихідної сировини. В результаті отримується порошок, що істотно відрізняється за хімічним складом від вихідного матеріалу. Основними є методи відновлення, електроліз і термічна дисоціація карбонільних з'єднань.

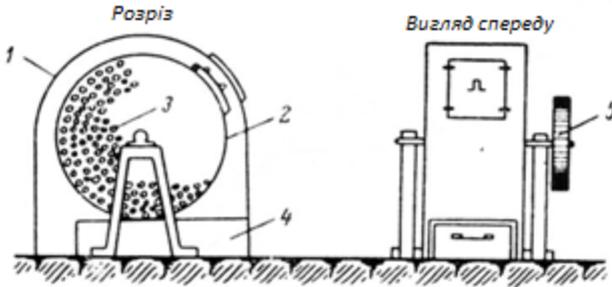
Механічні методи забезпечують перетворення вихідного матеріалу в порошок без помітної зміни його хімічного складу. Найчастіше використовують подрібнення твердих матеріалів в млинах різних конструкцій і диспергування розплавів.

Більш універсальними є фізико-хімічні методи, хоча в практиці порошкової металургії чіткої межі між двома зазначеними групами методів немає. Найчастіше в технологічну схему виробництва порошку включають окремі операції як механічних, так і фізико-хімічних методів отримання.

1.2 Механічні методи отримання порошків

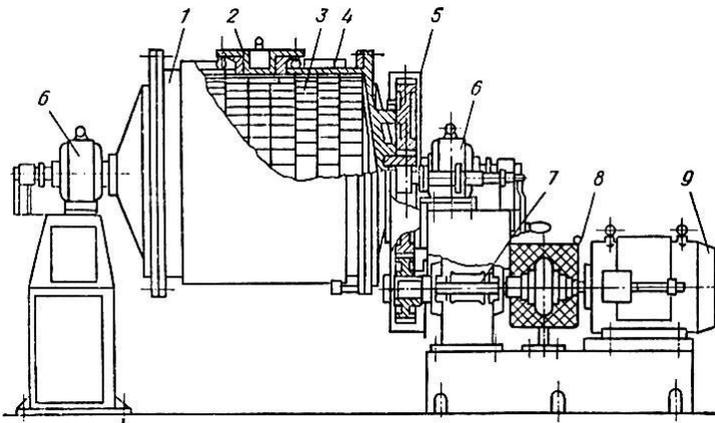
Подрібнення металів в кульових млинах. У виробництві металевих порошків застосовуються кульові млини найрізноманітнішої форми. Найбільше поширення мають кульові млини з періодичним завантаженням і розвантаженням, і значно рідше – млини безперервної дії. Загальним для всіх конструкцій кульових млинів є наявність сталевого або футерованого твердими сплавами барабану, в якому

знаходиться матеріал і важкі твєрдосплавні, сталеві або чавунні кулі, що розмелюють його (рис. 1.1, 1.2). Технологія отримання порошків в кульових млинах полягає в попередній підготовці металу у вигляді грубих шматочків, отриманих шляхом обробки різанням, або у вигляді відходів металообробної промисловості (стружка, тирса) і надалі подрібненні його в частинки розміром 40...300 мк.



1 – кожух; 2 – барабан; 3 – кулі і розмелюють шихта;
4 – приймач для порошку; 5 – привід млина

Рисунок 1.1 – Схема кульового млина



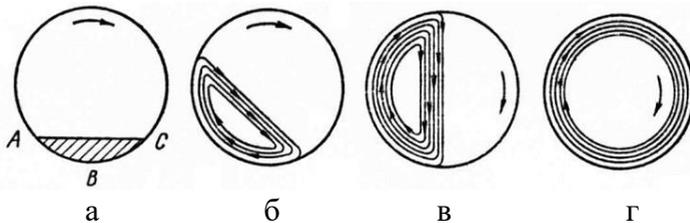
1 – барабан; 2 – люк завантаження; 3 – футерування; 4 – сорочка охолодження; 5 – левєредж; 6 – опори кочення; 7 – редуктор;
8 – муфта; 9 – електродвигун

Рисунок 1.2 – Конструкція барабанного кульового млина

Принцип роботи кульового млина полягає в тому, що при

обертанні барабану млина тіла що розмелюються – кулі піднімаються вгору, а потім, падаючи на метал що розмелюється, подрібнюють його. При роботі кульового млина важливим є підбір швидкості обертання барабану.

Залежно від швидкості обертання барабану розрізняють 4 режими роботи млина (рис. 1.3): ковзання; перекочування; вільного падіння і критичної швидкості, при якій кулі обертаються разом з барабаном. Найбільш ефективне подрібнення матеріалу має місце при режимі вільного падіння (подрібнення відбувається в результаті стирання і ударів).



а – режим ковзання; б – режим перекочування; в – режим вільного падіння; г – рух при швидкості обертання, рівній критичній або більше її

Рисунок 1.3 – Схеми руху розмельних тіл в кульовому млині що обертається

Частота, при якій кулі обертаються разом з барабаном, називається *критичною* і дорівнює

$$N_{кр} = 42,4 \sqrt{D}, \text{ мін}^{-1}, \quad (1.1)$$

де $N_{кр}$ – частота обертання барабану, об/мін (мін^{-1});

D – внутрішній діаметр млина, м.

Режими роботи кульового млина по відношенню до $N_{кр}$ дорівнюють:

- ковзання – $\leq 0,2 N_{кр}$;

- перекочування – $(0,4 \dots 0,6) N_{кр}$;

- вільне падіння куль – $(0,75...0,80) N_{кр}$.

У кульових млинах можна піддавати подрібненню тендітні, непластичні матеріали, наприклад кремній, марганець хром, різні тугоплавкі з'єднання і пластичні метали, які в процесі дроблення можуть ставати крихкими за рахунок наклепу (залізо), а також такі метали, які можна штучним шляхом привести в крихкий стан, наприклад насиченням воднем.

Розмелювання в кульових млинах деяких матеріалів (берилію, марганцю) проводиться в контрольованих середовищах (азот, аргон), так як при подрібненні цих металів підвищується їх схильність до окислення і пірофорності.

Маса матеріалу що загрузається для подрібнення визначається з його співвідношення з масою куль. Зазвичай співвідношення маси куль до маси матеріалу складає $2,5...3,0$; при необхідності інтенсивного подрібнення це співвідношення може бути збільшено до $5...10$. Об'ємний коефіцієнт заповнення барабана не повинен перевищувати $0,4...0,5$, так як при більш високих його значеннях зростає число зіткнень куль між собою, вони втрачають кінетичну енергію, і інтенсивність подрібнення знижується.

Обертові барабанні млини застосовуються також для приготування порошкових сумішей, забезпечуючи необхідну однорідність розподілу вихідних компонентів в обсязі сумішей і одержуваних з них брикетів.

Шляхом подрібнення металу в кульових млинах можна отримати як великі (кілька десятих часток міліметра), так і дрібні частинки порошоків розміром в декілька мікрон. Тому метод розмелювання металу в кульових млинах застосовується не тільки в порошковій металургії, а й при отриманні порошоків для металевих фарб.

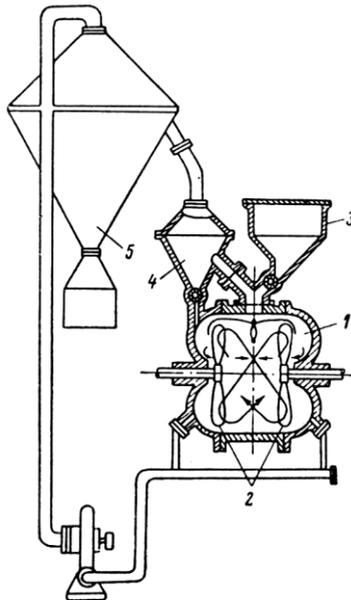
Великим недоліком розмелювання металів в кульових млинах і інших подібних установках є забруднення отримуваних порошоків продуктами стирання розмелюючих куль і футерування млина.

Подрібнення металів в вихрових млинах. У виробництві металевих порошоків механічними методами велике місце займає спосіб подрібнення металів в вихрових млинах.

Перевагою отримання порошоків в вихрових млинах є не забруднення порошку продуктами стирання млинової арматури.

Вихровий млин (рис. 1.4) складається з футерованого зносостійкої сталлю кожуха, всередині якого обертаються зі швидкістю близько 3000 об/хв два пропелери або біла 2, що створюють всередині млина вихрові потоки. Роздрібнюваний метал у вигляді січки або дрібної стружки завантажується в бункер 3.

Шматочки металу під час попадання з бункера в млин захоплюються вихровими потоками і, стикаючись один з одним, подрібнюються на частинки розміром від 50 до 200 мк. Газовий потік, що нагнітається в робочу частину камери, підхоплює частки і, захоплюючи їх, переносить у відстійник, де осідають великі частки, а дрібні частки, що залишилися, поступають в приймальну камеру, з якої зсипаються в контейнер. Обложені у відстійнику великі частки повертаються назад на додаткове подрібнення.



1 – робоча камера; 2 – біла; 3 – бункер; 4 – осадова камера;
5 – приймальна камера

Рисунок 1.4 – Схема вихрового млина

В процесі подрібнення металу металеві частки нагріваються, наклепуються і окислюються, тому для оберігання від окислення і самозаймання порошку кожух млина забезпечений водяною сорочкою, а в камеру безперервно подається інертний або захисний газ.

Дробленню у вихрових млинах піддаються як в'язкі, так і крихкі метали, наприклад залізо, мідь, алюміній, срібло, різні леговані сталі і сплави. Форма часток вихрового порошку тарілчаста, із зазубленими краями і сильно розвиненою шорсткою поверхнею, а самі частки як правило виходять сильно наклепані. Тому для зняття наклепання і видалення можливих оксидів вихрові порошки піддаються відновному відпалу.

Близькими до вихрових і кульових млинів за принципом подрібнення металу являються молоткові. Цей вид млинів застосовується для дроблення губки, що спеклася, і губчастих електродних опадів.

Застосування молоткових млинів для подрібнення губки дозволяє отримувати порошки практично без наклепання, що виключає необхідність їх подальшого відпалу.

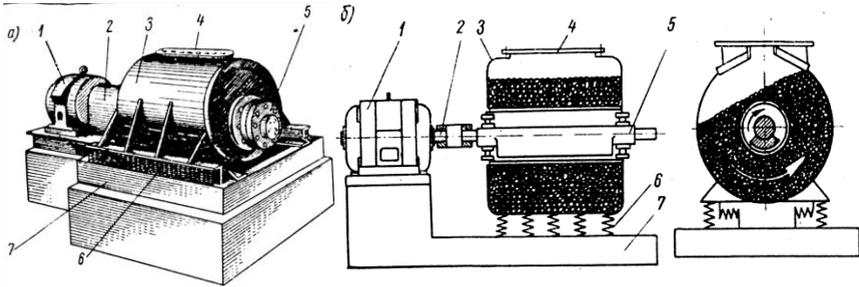
Подрібнення металів і сплавів у вібромлинах. Останнім часом, особливо при виробництві порошків феритів, керметів і твердих сплавів, а також для отримання дуже тонких порошків з найрізноманітніших матеріалів, широке застосування починають знаходити вібраційні млини.

Механізм подрібнення матеріалів в цих млинах полягає в енергійній дії на подрібнювану суміш численних розмелюючих тіл, які, будучи завантажені спільно з подрібнюваною шихтою у барабан млина, переміщуються в ньому в різних напрямках зі змінною швидкістю.

Вібромлини є дуже високопродуктивними агрегатами. Наприклад, при отриманні феритових порошків з розмірами часток від 20 до 60 мк вібромлини місткістю 20 л дають близько 15 кг, а млини місткістю 200 л – близько 100 кг порошкової маси за 1 годину.

На мал. 1.5 а показаний загальний вигляд, а на мал. 1.5 б – принципова схема вібраційного млина М-200 з об'ємом 200 л, розробленою в СРСР [5]. Коливальні рухи млина створюються вібратором, який є ексцентриковим валом, сполученим з електромотором через пружну муфту і що обертається на двох опорах. Частота вібрації дорівнює числу оборотів валу і залежно від схеми

включення складає 1500 або 3000 коливань в хвилину. Амплітуда коливань складає 2.3 мм. Барабан млина встановлюється на спіральних пружинах, а сам млин кріпиться на підставці з гумовими амортизаторами. Млин забезпечений пристроєм для охолодження корпусу і вібратора.



1 – електродвигун; 2 – пружна сполучна муфта з огорожею;
3 – сталевий корпус (футерований зсередини гумою);
4 – завантажувальний люк; 5 – вібратор; 6 – спіральні пружини;
7 – нерухома рама

Рисунок 1.5 – Загальний вигляд(а) і схема(б) вібромлина

Розмелюючими тілами у вібромлинах є загартовані сталеві кулі діаметром від 10 до 20 мм, що у більшості випадків виготовляються з шарікоподшипнікової сталі. Шихта, що розмелюється, і кулі засипаються у барабан млина приблизно на 80 % його місткості. Куль засипається в 8...10 разів більше, ніж матеріалу, який піддається помелу.

Вібраційні млини використовуються виключно для тонкого і надтонкого подрібнення матеріалів з розмірами часток на виході від 60 мк і менше. У металокерамічному виробництві нині найбільш широке застосування мають вібромлини об'ємом 50, 125 і 250 л.

Загальним недоліком усіх методів механічного подрібнення металів в порошок є надзвичайно низька продуктивність, а тому порошки мають високу вартість. У зв'язку з цим питома вага порошоків, отриманих методами механічного подрібнення, в загальному балансі виробництва металевих порошоків відносно невелика.

Найбільше застосування ці методи знаходять для переробки відходів металообробної промисловості, які представляють дешеву початкову сировину, а також для проміжного подрібнення при виробництві відновлених і електролітичних порошків, тугоплавких з'єднань і т. п.

Подрібнення металів і сплавів розпиленням в рідкому стані.

Велика кількість різноманітних металевих порошків отримують методом розпилення або пульверизації рідких металів і сплавів. Отримання порошків методом розпилення або пульверизації полягає в тому, що розплавлений метал піддається подрібненню під тиском стислого повітря, інертного газу, пари або шляхом ударів лопаток турбіни, що обертається, по струменю рідкого металу. Отримання порошків з рідкого металу також може бути здійснене методом грануляції, що полягає в зливанні рідкого металу тонким струменем у воду.

Виробництво порошків методами розпилення і грануляції відрізняється високою продуктивністю, а самі порошки, отримані цим методом, мають сферичну форму і особливо придатні у виробництві фільтрових матеріалів. У зв'язку з легкістю отримання порошків з рідких металів їх вартість не набагато перевищує вартість литого металу, тому усі ці порошки є дешевими.

У технологічному відношенні гранульовані і розпилені порошки мають хорошу спіктивість і можуть з великим успіхом бути використані для отримання заготовок і виробів високої щільності.

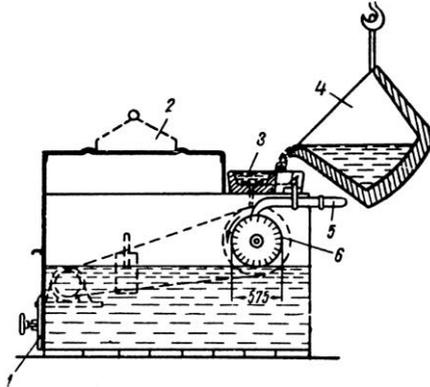
Шляхом грануляції або розпиленням в рідкому стані сплаву з двох або декількох металів можна отримувати так звані комплексно-леговані порошки, в яких кожна частка порошку відповідає заданому складу сплаву.

Недоліком отримання порошків методом розпилення і грануляції рідких металів є низька чистота порошку через окислення поверхні часток в процесі виробництва, тому такі порошки необхідно піддавати відновному відпалу.

Крім того, методом грануляції можна отримати порошки тільки з певної групи легкоплавких металів і сплавів, наприклад з алюмінію, свинцю, цинку, олова, а також з мідних сплавів і чавуну. Це пояснюється тим, що висока температура плавлення деяких металів і

сплавів обмежує стійкість вогнетривких матеріалів плавильних пристроїв і додаткових пристосувань.

Гранулювання розплавлених металів здійснюється на установці, схематично представленій на рис. 1.6. Розплавлений і дещо перегрітий метал виливається з ковша в жолоб, звідки струменем поступає на нескінченну стрічку, приведену в рух електродвигуном. На стрічці струмінь розбивається і метал у вигляді крапель потрапляє у бак з водою, звідки у міру накопичення порошок витягається через нижній люк. Надалі отриманий порошок просушується, просіюється і у разі потреби піддається додатковій обробці, відновленню і розмелюванню.



1 – розвантажувальний люк; 2 – кришка; 3 – жолоб; 4 – ківш з розплавленим металом; 5 – підведення води; 6 – нескінченна стрічка

Рисунок 1.6 – Схема установки для грануляції

При виробництві залізних порошоків методом грануляції зазвичай в якості початкового матеріалу застосовується чавун. В цьому випадку після грануляції порошок піддають відпалу в струмі $\text{CO} + \text{CO}_2$, і шляхом зневуглицювання отримують порошок з певним вмістом вуглецю. Отриманий таким методом залізний порошок надалі піддається помелу в кульових млинах до потрібної великості.

Незважаючи на велику продуктивність отримання порошоків шляхом грануляції цей метод має ряд недоліків, з яких основною є неможливість отримання тонких порошоків. Цим методом отримують порошки з розміром часток від 0,5 до 1,0 мм і вище. Отримання дрібніших фракцій можливе тільки у тому випадку, якщо застосовується дуже інтенсивне роздрібнення струменя рідкого металу.

Ширше застосування знаходить метод розпилення рідких металів. При розпиленні відбувається інтенсивне диспергування (роздроблення) струменя рідкого металу, що дозволяє отримувати тонші порошки. Розпилення рідкого металу може здійснюватися за допомогою відцентрового розпилення або за допомогою повітря, інертних газів, пари і води. Розпилення металів за допомогою повітря, інертних газів і води більш продуктивно і економічно, внаслідок чого воно знаходить найбільше застосування в порівнянні з відцентровим розпиленням.

На рис. 1.7 показана установка для отримання металевих порошків методом розпилення, розроблена інститутом металургії ім. Байкова АН СРСР.

Розпилюючий газ – азот подається через сопла, розташовані навколо вертикального струменя металу, під кутом 60° . Швидкість витікання металу близько 0,5 м/сек, швидкість витікання газу близько 400 м/сек. Для відвертання зварювання при зіткненні розпиляних частинок металу їх інтенсивно охолоджують водою.

Як видно з рис. 1.7, розплавлений метал з печі, що нахилиється, поступає в металоприймач, встановлений над пристроєм для розпилення за допомогою азоту і охолодження водою часток металевих порошків, що утворюються. Детальніше схема розпилюючого пристрою представлена на рис. 1.8.

Для кращого розпилення в рідкому стані метал дещо перегрівають. Так наприклад, у момент розпилення температура для чавуну береться не нижче 1450° , для сталі не нижче 1600° . Форма часток порошку залежить як від умов процесу розпилення, так і від фізико-хімічних властивостей металу, розпилюється. Якщо метал в рідкому стані має велике поверхнєве натягнення, то під дією цього натягнення частки розпиленого металу набувають сферичної форми.

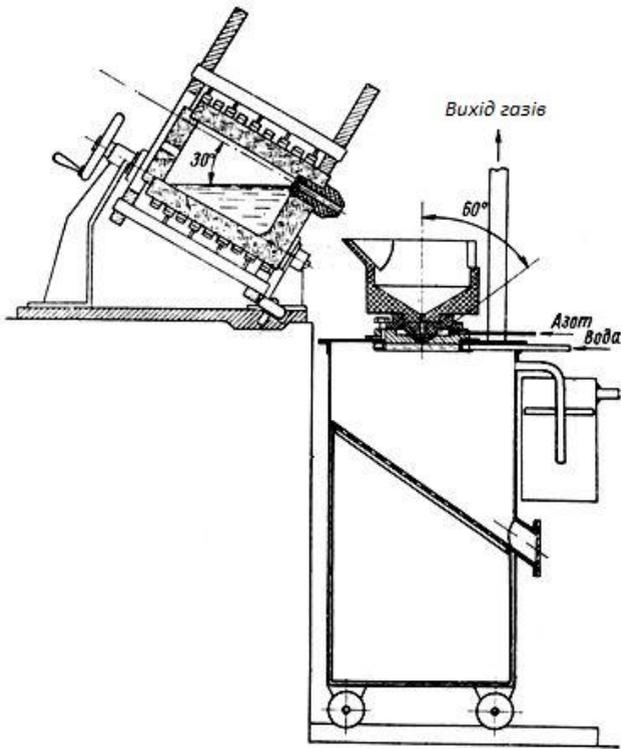
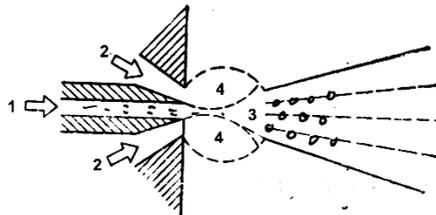


Рисунок 1.7 – Схема плавильно-розпилюючого агрегату для отримання металевих порошків.



1 – рідкий розплав металу; 2 – потік розпилюючого газу;
3 – зона розрідження; 4 – зона ежектуючого газу

Рисунок 1.8 – Схема розпилення рідких металів

Якщо ж процес розпилення недостатньо відпрацьований або метал в рідкому стані має мале поверхнєве натягнення, то розпилені частки можуть затвердіти раніше, ніж поверхнєве натягнення надасть їм сферичної форми, і тоді частки порошку можуть мати неправильну різновісну форму.

За гранулометричним складом методом розпилення виходять порошки з дуже широкою межею. Найбільший відсоток припадає на частки з розміром 0,056...0,25 мм.

Основними технологічними параметрами розпилення є *тиск і температура газового потоку, температура розплаву*.

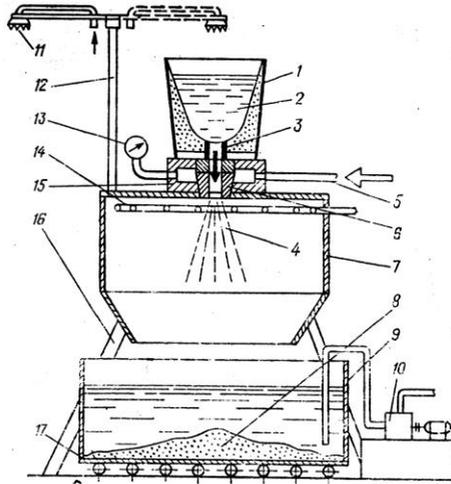
При виготовленні порошків розпиленням початковий метал виплавляють, як правило, в електропечах. На рис. 1.9 показана схема установки для розпилення розплавів з метою отримання залізних порошків із залізовуглецевих сплавів (чавунів).

В даному випадку допускається окислення порошку, тому обробка струменя металу проводиться повітрям, а охолодження розпилюваного порошку – водою. Витрата повітря становить 0,25...0,3 м³ на 1 кг розплаву. Необхідний вміст кисню і вуглецю досягається додатковою термічною обробкою розпилюваного порошку-сирцю. Розпилення розплавів повітрям – найбільш дешевий з усіх методів що застосовуються в практиці отримання металевих порошків.

Для отримання порошків високолегованих сталей і сплавів, в яких є легко окислюючи добавки (хром, алюміній, кремній та ін.), в якості енергоносія застосовують не повітря, а гази (зазвичай азот), що містять не більше 1% кисню. Розпилення алюмінію, магнію, цинку та інших активних легкоплавких металів проводиться в струмені аргону або гелію, а охолодження розпилюваного металу (пульверізату) – в органічних рідинах. Природно, що застосування інертних газів обумовлює повну герметизацію всіх вузлів установки. Крім того, для надійного захисту порошку від окислення витрату дуття інертних газів доводиться підвищувати приблизно в 2 рази в порівнянні з витратою повітря, і вона становить 0,4...0,6 м³ на 1 кг розплаву.

Отриманий після розпилення розплаву порошок зволожений, поверхня його частинок в більшій чи меншій мірі окислена, тому порошок піддають зневодненню і сушінню. Однією з найбільш ефективних операцій, використовуваних для цієї мети, є рафінуючій відпал порошку, при якому проходять процеси відновлення і

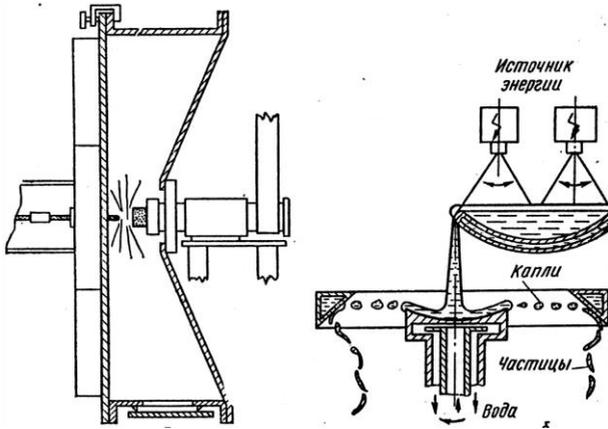
зневуглецювання металу. Нарешті, технологічний процес отримання металевого порошку завершується його розсіванням на робочі фракції.



1 – металоприймач; 2 – рідкий метал; 3 – калібрований вогнетривкий вкладиш; 4 – струмінь металу; 5 – газопровід; 6 – регулятор зазору форсунки; 7 – камера розпилення; 8 – розпилений порошок металу; 9 – приймальний бункер; 10 – відцентровий насос; 11 – газовий пальник для обігріву металоприймача (показані два його положення); 12 – стійка пальника; 13 – манометр для вимірювання тиску розпилювального газу; 14 – зрощуваний пристрій; 15 – корпус розпилюючої форсунки; 16 – стійки установки; 17 – катки

Рисунок 1.9 – Схема установки для розпилення рідких розплавів заліза і чавунів

Відцентрове розпилення розплаву. В останні 30-35 років велике промислове застосування отримали дві принципові схеми відцентрового розпилення (рис. 1.10), що мають безліч різних варіантів. Відповідно до першої з них розплав розпилюється в момент його формування на торці обертового електрода дією електричної дуги, електронного променя, струменя плазми та інших джерел енергії.



а - метод обертового електрода; б - слив розплаву на обертвий диск

Рисунок 1.10 – Схеми відцентрового розпилення розплаву.

За першим з цих варіантів електрична дуга, палаюча між неплавким (невитратним) і обертвовим (витратним) електродами, оплаває торець другого з них. Так як частота обертання витратного електрода висока (від 2000 до 20000 хв^{-1}), утворена на торці плівка розплаву товщиною 10...30 мкм під дією відцентрових сил переміщається до його периферії і зривається з його кромки в вигляді частинок-крапель. За другою принциповою схемою розплавлення металу проводять автономно, поза зоною розпилення, а диспергування проводять, подаючи струмінь (краплі) розплаву в обертвий тигель з перфорованими стінками або на накопичувач на дисковий пристрій.

Існують так звані безконтактні методи розпилення розплаву з використанням потужних імпульсів струму, що пропускаються по твердому або рідкому провіднику, або електромагнітних полів, що впливають на розплав.

Диспергування методом ВЗР. У останні десятиліття інтенсивно розвиваються методи диспергування розплаву, що дозволяють реалізувати охолодження крапель-частинок зі швидкостями $10^7 \dots 10^8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{с}$, що викликає їх миттєве загартування і фіксацію структури рідини, тобто аморфного стану металу, а не кристалічного. Один з таких

методів – затвердіння краплі що швидко летить при її ударі об водоохолоджувану поліровану поверхню екрану, розташовану під кутом $15...45^\circ$ до напрямку руху потоку крапель-часток. Цікавіший інший метод – *високошвидкісне затвердіння розплаву (ВЗР)*. Суть його полягає у витяганні (екстракції) з розплаву обмежених об'ємів металу, миттєво затверділих на переривчастій кромці мідного диска, що швидко переміщається та приходить в контакт з поверхнею розплаву (рис. 1.11).

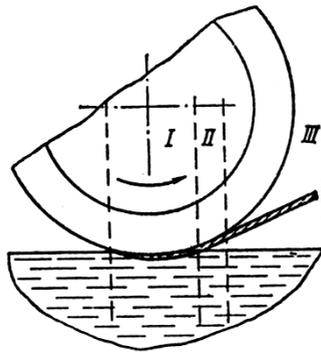


Рисунок 1.11 – Принципова схема отримання порошку або волокна методом ВЗР

Надаючи робочій кромці диска різної форми, можна витягати з розплаву частки лускатої або голчастої форми, волокна та ін. При формуванні частки розрізняють три стадії процесу: затвердіння металу на кромці диску що швидко обертається ($4000...6000 \text{ хв}^{-1}$); охолодження шару металу, включаючи кристалізацію мікрооб'єму розплаву, захопленого поверхнею затверділої частки; відділення частки від кромки диска і її охолодження. Швидкість охолодження на перших двох стадіях складає $106...108^\circ\text{C}/\text{с}$, а на третій – близько $103^\circ\text{C}/\text{с}$. Процес екстракції з розплаву може здійснюватися на повітрі, а також і в інертній атмосфері або у вакуумі. При грануляції струмінь розплаву вливають у воду, отримуючи великі порошки з частками $0,5...1 \text{ мм}$. При інтенсивному роздрібненні струменя розплаву на конвеєрній стрічці, що рухається, з подальшим охолодженням крапель у воді утворюються частки з розміром $0,16 \text{ мм}$.

1.3 Фізико-хімічні методи отримання порошків

Загальні положення. Під відновленням в порошковій металургії розуміють процес отримання металу з його хімічної сполуки шляхом відділення неметалічної складової (кисню, сольового залишку та ін.) за допомогою якої-небудь речовини, що називається відновником. Будь-який процес відновлення являється одночасно і процесом окислення: коли початкове хімічне з'єднання втрачає неметалічну складову (відновлюється), відновник вступає з нею у взаємодію (окислюється).

У загальному випадку проста реакція відновлення

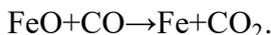


де Me – будь-який метал, порошок якого хочуть отримати;

A – неметалева складова (кисень, хлор, фтор, сольовий залишок та ін.) відновлюваного з'єднання MeA;

X – відновник;

Q – тепловий ефект реакції.



Стрілки означають, що в ході реакції (1.2) можливе одночасне існування з'єднань відновлюваного металу і відновника, а також повторне утворення початкового з'єднання MeA в результаті взаємодії отриманого металу Me і з'єднання відновника XA, що утворилося. Відновником може бути тільки та речовина, яка при заданій температурі процесу має більшу хімічну спорідненість до неметалічної складової A з'єднання MeA, ніж метал, що входить в це з'єднання. Для оцінки можливості протікання реакції відновлення порівнюють величини, що характеризують міцність хімічних зв'язків в з'єднаннях MeA і XA. Кількісною мірою цих величин (прийнято говорити "мірою хімічної спорідненості") служить величина вільної енергії, що вивільняється при утворенні відповідної хімічної сполуки: чим більше вивільняється енергії, тим міцніше хімічна сполука. Тому реакція (1.2) піде зліва направо, тобто у бік відновлення MeA до Me, лише у тому випадку, якщо при утворенні з'єднання відновника XA виділяється енергії більше, ніж при утворенні з'єднання MeA за реакцією $\text{Me} + \text{A} \rightarrow$

MeA. Наприклад, при 1000°C вільна енергія утворення діоксиду цирконію за реакцією $\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$ складає близько 420 кДж/г-атом кисню, а оксиду кальцію за реакцією $\text{Ca} + 0,5\text{O}_2 = \text{CaO}$ – близько 525 кДж/г-атом кисню. Відповідно до цього кальцій дуже активно відновлює ZrO_2 до металу за реакцією $\text{ZrO}_2 + \text{Ca} = \text{Zr} + \text{CaO}$. Дуже важливо пам'ятати, що спорідненість будь-якого металу до неметалічної складової в хімічній сполуці міняється з температурою (із зростанням температури зменшується) і з валентністю металу (з'єднання металу термодинамічно тим міцніше, чим нижче його валентність; наприклад, TiO значно міцніше TiO_2). На рис. 1.12 показані залежності величин вільної енергії утворення найбільш важливих оксидів і галогідних солей від температури нагріву і валентності металу.

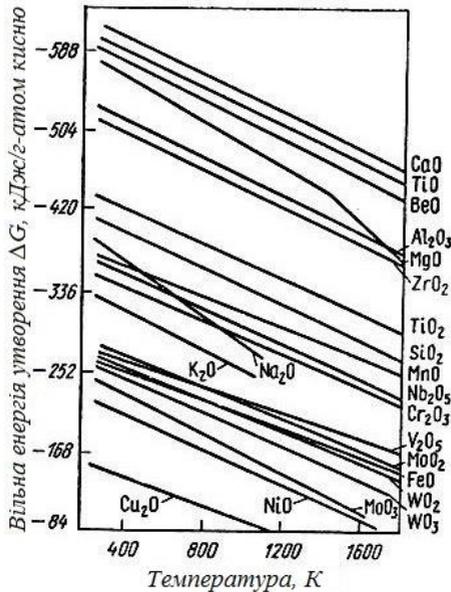


Рисунок 1.12 – Спорідненість металів до кисню

Знак "мінус" вказує на виділення енергії при утворенні відповідної хімічної сполуки. Тому при оцінці можливості протікання

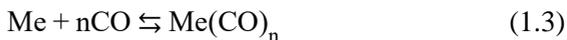
реакції (1.2) в потрібну сторону порівнюють спорідненість відновника X до неметалічної складової А з величиною вільної енергії утворення найміцнішого з можливих з'єднань металу MeA. Щоб реакція (1.2) йшла зліва направо, різниця енергії утворення відповідно XA і MeA має бути негативною величиною (в процесі відновлення енергія повинна виділятися, оскільки будь-який процес йде у бік пониження запасу вільної енергії в системі). Крім того, в реакційному просторі повинні підтримуватися відповідна температура і певний склад атмосфери.

Разом з термодинамікою велике значення має швидкість протікання реакції (кінетика процесу), що характеризується кількістю речовини, яка прореагувала в одиницю часу. У кожен момент часу в реакції беруть участь не усі наявні в системі атоми або молекули, а тільки ті з них, енергія яких достатня для подолання енергетичного бар'єру при переході від MeA до Me (чи, що теж саме, від X до XA). Відповідно до цього швидкість хімічної взаємодії пропорційна числу атомів або молекул, що мають необхідну активність. Енергія, необхідна реагуючим атомам або молекулам для досягнення відповідної активності, називається *енергією активації*. Цілком зрозуміло, що для практичного застосування потрібні швидко протікаючі процеси.

У кожному конкретному випадку доводиться вибирати початкове з'єднання металу MeA і відновник X, керуючись як міркуваннями економіки і техніки безпеки, так і вимогами, яким повинен задовольняти отримуваний порошок металу Me.

Широке поширення серед фізико-хімічних методів знайшли карбонільні і електролітичний способи відновлення порошків.

Карбонільний метод. Отримання металевих порошків карбонільним методом ґрунтоване на здатності деяких металів за певних умов утворювати з окисом вуглецю хімічні сполуки, так звані карбоніли:



Карбонільні з'єднання легколетючі і термічно малостійкі, що дозволяє шляхом їх дисоціації відділяти багато супутніх домішок і отримувати порошки з дуже чистого металу у вигляді найдрібніших

часток сфероїдальної форми. Для цієї мети отриманий карбоніл піддають розкладанню за реакцією



Найбільш широко поширеними є порошки карбонільного заліза, кобальту і нікелю. Останнім часом розроблений також метод отримання карбонільних порошоків хрому, молібдену, вольфраму і деяких інших металів [9, 10].

Початковими матеріалами для отримання порошку карбонільного заліза можуть служити залізний і сталевий лом, бурий залізняк, окалина і тому подібне. З цих матеріалів після попередньої підготовки готують залізний штейн, який піддають дробленню до великості зерен 2...5 мм, а потім обробляють окисом вуглецю при температурі 200...220°C, під тиском близько 200 атм. В результаті такої обробки через 4-5 діб до 70 % залізу переходить в п'ятикарбоніл заліза за реакцією



П'ятикарбоніл заліза є прозорою, жовтуватою рідиною, яку для очищення від домішок пропускають через фільтр, а потім направляють в реактор розкладання, де при температурі 250...300°C і нормальному атмосферному тиску карбоніл розпадається на окис вуглецю і тонкий залізний порошок з частками сфероїдальної форми розміром 1...8 мк. Для видалення адсорбованого окису вуглецю і пониження твердості залізний карбонільний порошок піддають відновному відпалу в атмосфері водню при температурі 500...600°C.

Отриманий таким чином порошок карбонільного заліза має велику чистоту, дуже хорошу спікливість і є прекрасним магнітном'яким матеріалом. Аналогічним чином робиться синтез і розкладання карбонілу та інших металів.

Електролітичний метод. Електролітичним осадженням металів з водних розчинів солей отримують порошки олова, срібла, міді, заліза і інших металів. При електролізі розплавлених середовищ отримують порошки деяких рідкісних металів : танталу, ніобію, урану.

Великою достоїнством електролітичного методу є можливість отримання порошоків великої чистоти в результаті очищення від домішок під час електролізу. Основним недоліком цього методу є висока вартість порошоків із-за низької продуктивності процесу і великої витрати електроенергії. У зв'язку з цим електролітичні порошки застосовуються тільки для виробництва відповідальних виробів або у тому випадку, коли порошок цього металу не може бути отриманий яким-небудь іншим, дешевшим методом.

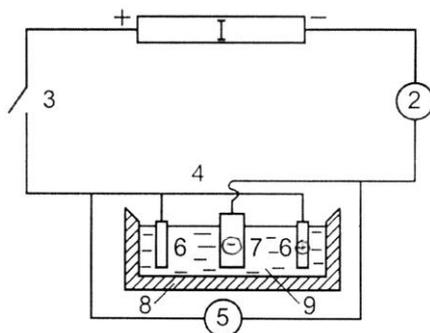
Електролітичний спосіб отримання металевих порошоків знайшов широке поширення в промисловості. Цим методом можна отримувати порошки майже усіх металів. Важливою перевагою електролітичного методу є висока технічна чистота отриманого продукту, його хороша пресувальність і спікливість. Крім того, варіюючи склад ванн і режим електролізу, можна отримувати порошки з широким діапазоном властивостей. Наприклад, насипна маса електролітичного мідного порошку залежно від умов його отримання може змінюватися від 0,4 до 4,0 г/см³. Основним недоліком електролітичного методу є висока вартість порошку.

У основі процесу отримання електролітичних порошоків лежить розкладання водних розчинів або розплавлених солей металів при пропусканні через них постійного електричного струму.

Суть процесу електролізу полягає в наступному (рис. 1.13). У розчинах під дією розчинника молекули розчиненої речовини (електроліту) дисоціюють з утворенням протилежно заряджених часток-іонів. При пропусканні постійного електричного струму через розчин електроліту на катоді відбувається розряд іонів металу з утворенням осаду металу:



Електроосадження металу на катоді може здійснюватися з утворенням щільних, рихлих або порошкоподібних опадів, що визначається умовами електролізу. На структуру катодного осаду впливають концентрація іонів металу в електроліті, щільність струму, температура, кислотність електроліту, домішки в електроліті та ін.



1 – джерело постійного струму; 2 – амперметр; 3 – електричний ключ; 4 – електролізер; 5 – вольтметр; 6 – мідні аноди; 7 – титановий катод; 8 – ванна; 9 – електроліт

Рисунок 1.13 – Схема установки

Концентрація іонів металу в електроліті повинна забезпечити швидкість виділення атомів металу на катоді, сумірну із швидкістю зростання кристалів. У цих умовах зростаючі кристали щільно примикають один до одного. Якщо концентрація іонів в електроліті мала, то між зростаючими кристалами виникають розриви і утворюється рихлий порошкоподібний осад.

Щільність струму. При постійній концентрації електроліту з підвищенням щільності струму, разом з розрядом металевих іонів, відбувається розряд іонів водню, що сприяє осадженню рихлого порошкоподібного осаду. Збільшення щільності струму в межах умов електролізу, сприяючих утворенню порошкового осаду, призводить до зменшення розміру часток отриманого порошку. Чим вище щільність струму, тим більше формується центрів кристалізації на одиницю площі катода, тим менше розмір часток порошку.

Температура. Зі збільшенням температури збільшується рухливість іонів металу, що сприяє підвищенню їх концентрації у поверхні катода, і, тим самим, створюються умови, що сприяють утворенню щільного осаду. У зв'язку з цим температуру електроліту необхідно підтримувати на оптимальному рівні – 40...60°C.

Кислотність електроліту. Підвищення кислотності електроліту сприяє збільшенню в ньому концентрації іонів водню і

його виділенню на катоді. Останнє призводить до розпушування осаду і пониження виходу металу по струму.

Домішки в електроліті. До них можна віднести поверхнево-активні речовини, колоїди, перекис водню, розчинений кисень та ін. Поверхнево-активні речовини, колоїди створюють адсорбовані плівки на поверхні осідаючих кристалів і перешкоджають їх зрощенню, що сприяє отриманню порошкоподібного осаду. Такий же вплив роблять окисники шляхом створення окисних плівок на поверхні часток катодного осаду.

Експериментально встановлена залежність між щільністю струму (i_k , А/см²) і концентрацією катіонів металу в електроліті (С, моль/л), що дозволяє визначати умови отримання опадів із заданими властивостями. Щільні опади виділяються при

$$i_k \leq 0,2KC \quad (1.7)$$

При більш високій щільності струму або при меншій концентрації електроліту утворюється перехідна структура опадів і при

$$i_k \geq 0,2KC \quad (1.8)$$

утворюються рихлі, порошкоподібні опади. Приведені співвідношення між i_k і С задовільно відображують поведінку багатьох солей металів (сульфатів, хлоридів, нітриду і так далі) при значеннях К для різних солей, що коливаються від 0,5 до 0,9.

Залежно від умов електролізу, природи осаджуваного металу і електроліту можна отримати три типи катодних опадів, придатних для виробництва металевих порошоків:

- тверді крихкі осади у вигляді щільних шарів, лусочок або гіллястих кристалів, які надалі можуть бути перетворені на порошок якими-небудь додатковими операціями;

- губчасті м'які осади – скупчення окремих дрібних кристалів, що легко піддаються розчиненню;

- рихлі (чорні) осади, що представляють високодисперсні порошки, що виходять в готовому виді безпосередньо при самому електролізі.

Деякі крихкі, але компактні електролітичні відкладення металів, що легко піддаються розмелу, отримують при значних концентраціях

водневих іонів в електроліті, низькому вмісті іонів металу і високій щільності струму. У таких умовах легко виходять крихкі осади нікелю, кобальту, заліза і хрому. Технологічний процес отримання порошків з компактного великокристалічного металу після електролізу зводиться до дроблення і подальшого подрібнення. Для видалення водню з часток металу порошок піддається відпалу.

Губчасті катодні осади (об'ємиста, рихла, ніздрювата маса, часто темно-сірого кольору) виходять при низькій щільності струму. Осад спочатку утворюється зазвичай в окремих точках катоду, а потім поступово розростається по усій його поверхні. Це явище спостерігається при електровиділенні небагатьох металів. Особливу схильність до утворення губки відмічають у цинку, кадмію, олові, свинці і сурми.

Найбільш зручний спосіб отримання великих кількостей металевих порошків – безпосередньо в порошкоподібній формі. Такий вид осадів не вимагає розтирання або розмелу. Рихлі порошкоподібні осади виходять на катоді при високій щільності струму. При цьому у більшості випадків на вигляд вони є аморфними відкладеннями, хоча при спостереженні під мікроскопом в них часто вдається виявити ясну висококристалічну структуру.

Чим більше спорідненості металу до кисню, тим важче його виділити з водного розчину. Тому такі метали, як Al, Mg, Zr, Ti і деякі інші з водних розчинів не виділяють, а застосовують електроліз розплавлених солей відповідних металів.

При електролітичному виділенні металу кількість катодного осаду відповідно до закону Фарадея прямо пропорційна силі струму, часу проходження його через електроліт і електрохімічному еквіваленту, під яким розуміють кількість металу, виділеного, 1 А·ч електрики. Проте реально отримувані при електролізі кількості осаду завжди менші, ніж розраховані. Це пов'язано як із спільним розрядом на катоді іонів декількох елементів (як правило, двох-трьох) і протіканням побічних процесів (наприклад, відбувається розчинення виділеного металу в електроліті), так і з витоком струму в результаті недосконалої ізоляції. Для оцінки міри неспівпадіння розрахункових і реально отримуваних кількостей осаду використовують показник, що називається *виходом за струмом*

$$A = \left(\frac{q_p}{q_T} \right) \cdot 100\%. \quad (1.9)$$

де A – вихід за струмом, %;

q_p – маса речовини, що реально виділилася при проходженні певної кількості електрики через електроліт;

q_T – маса речовини, яка повинна була б виділитися відповідно до електрохімічного еквіваленту при проходженні тієї ж кількості електрики через електроліт. Наприклад, при електролізі при силі струму 10000 А за добу було отримано $q_p = 235$ кг мідного порошку.

Відповідна добова теоретична кількість міді повинна була б скласти

$$q_p = 1,1858 \cdot 10000 \cdot 24 = 284,6 \text{ кг}$$

де 1,1858 – електрохімічний еквівалент міді, г/(А·ч).

Таким чином, вихід за струмом $A = (235/284,6) 100\% = 82,5\%$.

Значення електрохімічних еквівалентів деяких з металів приведені в таблицю. 1.2.

Таблиця 1.2 – Електрохімічні еквіваленти деяких металів

Метал	Валентність	Атомна маса	Електрохімічний еквівалент, г/(А·ч)
Алюміній	3	26,98	0,3354
Титан	4	47,90	0,4467
Залізо	2	55,85	1,0418
Кобальт	2	58,93	1,0993
Нікель	2	58,71	1,0947
Мідь	2	63,54	1,1858
Мідь	1	63,54	2,3715
Цинк	2	65,37	1,2195
Цирконій	4	91,22	0,8508
Ніобій	5	92,91	0,6932
Молібден	6	95,94	0,5969
Срібло	1	107,87	4,0245
Тантал	5	180,95	1,3496
Вольфрам	6	183,85	1,1440
Свинець	4	207,19	1,9325
Свинець	2	207,19	3,8651

Для живлення електролітичних ванн енергією служать спеціальні електростанції, де встановлено устаткування для перетворення змінного струму в постійний. Перетворювачами служать мотори-генератори, ігнітрони (ртутні перетворювачі) і кремнієві випрямлячі, що мають найменші електричні втрати. Останні – це напівпровідникові агрегати, ґрунтовані на здатності кремнієвих вентилів пропускати електричний струм тільки в одному напрямі. Змінний струм промислової частоти (50 Гц) і напругою 10 000 В перетвориться в постійний струм силою до 25000 А при напрузі 425 В.

РОЗДІЛ 2. ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ І МЕТОДИ ЇХ КОНТРОЛЮ

Металеві порошки характеризуються хімічними, фізичними і технологічними властивостями, знання яких є необхідною умовою для правильної організації технологічних процесів у виробництвах порошкової металургії. Основні характеристики порошків, найбільш важливі для їх подальшого застосування, вказуються в ГОСТах або технічних умовах (ТУ).

2.1 Хімічні властивості

Придатність порошку для виготовлення з нього матеріалів і виробів, передусім визначається змістом основного металу (основних компонентів для порошків сплавів), домішок, різних механічних забруднень і газів. Хімічний склад порошку залежить від методу його виробництва, а також від міри чистоти початкових матеріалів. Хімічний аналіз проводять за методиками, більшість яких аналогічні вживаним при аналізі складу литих металів і сплавів. Вміст основного металу або сума основних компонентів сплаву в порошках складає, як правило, не нижче 98-99 %. В деяких випадках при виготовленні виробів з особливими властивостями (наприклад, магнітними) застосовують чистіші металеві порошки. Допустима кількість домішок в порошках визначається допустимим вмістом їх в готовій продукції. Виключення зроблене для оксидів заліза, міді, нікелю, вольфраму і деяких інших, які при нагріві у присутності відновника легко утворюють активні атоми відповідного металу, що призводить до поліпшення спікливості порошку в цілому. Зміст в порошку таких оксидів може складати до 10 %. Наявність в порошку важковідновлюваних оксидів хрому, марганцю, кремнію, титану, алюмінію та інших украй небажана, оскільки вони утрудняють і пресування, і спікання. Природно, йдеться не про ті випадки, коли присутність вказаних оксидів надає спеціальні властивості матеріалам (дисперсно-зміцнені, кермети і т. п.).

У металевих порошках міститься значна кількість газів (O_2 , H_2 , N_2 та ін.), як адсорбованих на поверхні, так і часток, що потрапили всередину, в процесі виготовлення або при подальшій обробці. Газові

плівки із-за ненасиченості силових полів на поверхні часток порошку утворюються мимоволі. Наприклад, на кожному квадратному сантиметрі поверхні утворюється повітряна плівка масою $0,6 \cdot 10^{-6}$ г і порошок з розміром часток 10 мкм містить біля 0,05 % O_2 . Чим дрібніше частки порошку, тим більше вони адсорбують газів. Всередину часток газу потрапляють різними шляхами. При відновленні хімічних сполук частина газів-відновників і газоподібних продуктів реакції не устигає вийти назовні і знаходиться або в розчиненому стані, або у вигляді пухирів. Електролітичні порошки містять H_2 , що виділяється на катоді спільно з осаджуванним металом. У карбонільних порошках є присутніми розчинені O_2 і оксиди вуглецю, а в розпорошених порошках – газів, механічно захоплені всередину часток. Великі кількості газів збільшують крихкість порошків і утрудняють як пресування, так і спікання. Тому доцільна обробка порошків, особливо високодисперсних, у вакуумі, що забезпечує ефективне газовідділення.

Важливими хімічними особливостями порошків є їх токсичність і пірофорність. Практично усі порошкоподібні метали чинять шкідливу дію на організм людини, що є у контакті з ними; хоча в компактному стані більшість металів нешкідлива. Наприклад, нікель в компактному стані є одним з найнейтральніших відносно токсичності металів, а в порошкоподібному стані, потрапляючи в організм людини, він викликає різкі хворобливі зміни крові. Тому при використанні металевих порошків необхідно застосовувати засоби, що забезпечують безпеку роботи.

Пірофорність, т. е. здатність порошку до самозаймання при зіткненні з повітрям, може привести до займання порошку і навіть вибуху. Особливо це відноситься до дуже дрібних порошків Zr, Al, Mg, Fe, Co і деяких інших металів. У зв'язку з цим при роботі з металевими порошками обов'язкове дотримання спеціальних заходів безпеки і особистої гігієни.

2.2 Фізичні властивості

Форма часток порошків. Залежно від методу отримання форма часток порошку може бути сферичною (карбонільний спосіб, розпилення), губчастою (відновлення), осколковою (подрібнення в кульових млинах), тарілчастою (подрібнення у вихровому млині), дендритною (електроліз), краплеподібною (розпилення). Первинна

форма часток може дещо видозмінюватися при подальшій обробці порошку (розмелу, відпалі, грануляції та ін.). Для визначення форми часток використовують оптичні або електронні мікроскопи. Пробу досліджуваного матеріалу (~ 10 г) квартуванням скорочують до 1 г, після чого відбирають невелику кількість для розгляду під мікроскопом. При роботі з оптичним мікроскопом порошок поміщають на предметне скло, наносять на нього краплю гліцерину або скипидару і обережно розподіляють зерна по поверхні за допомогою другого (покривного) скла. Надлишок рідини видаляють за допомогою фільтрувального паперу. Правильно підготовлений препарат не повинен містити конгломератів і скупчень часток. Для електронного мікроскопа готують спеціальні репліки (порошок запресовують в пластмасу, роблять звичайний шліф, трують його і знімають з поверхні репліку) або плівку-підкладку з колодія, кварцу, вугілля та ін.

Форма часток сильно впливає на технологічні властивості порошоків: насипна вага, плинність, пресувальність, а також на щільність, міцність та інші властивості порошкових виробів. Наприклад, порошки з частками дендритної форми мають найменшу насипну вагу, дуже добре пресуються і дають найбільшу міцність пресовок, а порошки з частками сферичної форми, навпаки, мають максимальну насипну вагу, погано пресуються і дають неміцні пресування. Порошки з лускатою (пелюстковою) формою часток мають також невелику насипну вагу, але дуже погано пресуються, а отримані з них пресовки схильні до розтріскування і розшарування.

На рис. 2.1 і 2.2 представлені мікроструктура і форма часток порошоків різних сплавів, отриманих в результаті газового і водного розпилення. У першому випадку частки мають практично правильну кулясту форму і чітко виражену будову мікроструктури, в другому випадку форма часток неправильна, в них спостерігаються мікропорожнечі (раковини).

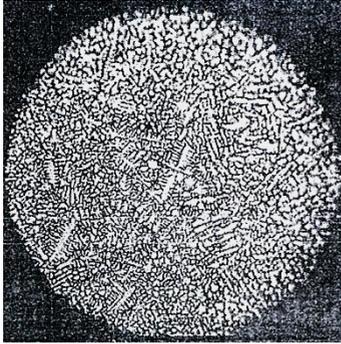
Форму і розміри часток порошоків визначають методами оптичної і електронної мікроскопії. Зазвичай форму часток характеризують двома показниками:

- чинником нерівноосності часток $\Phi_{\text{нр}}$ – відношенням максимального розміру l_{max} до мінімального l_{min} :

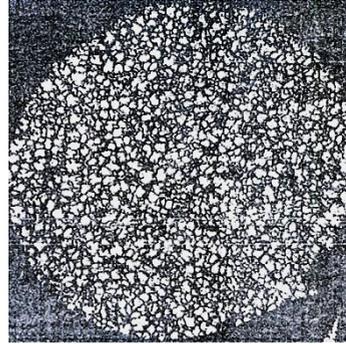
$$\Phi_{\text{нр}} = l_{\text{max}} / l_{\text{min}} \quad (2.1)$$

- чинником розвиненості поверхні $\Phi_{\text{рп}}$ – відношенням квадрата периметра P до площі частки S :

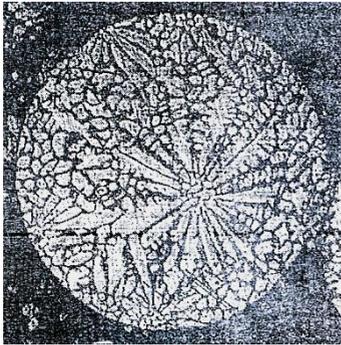
$$\Phi_{\text{рп}} = P^2 / S \quad (2.2)$$



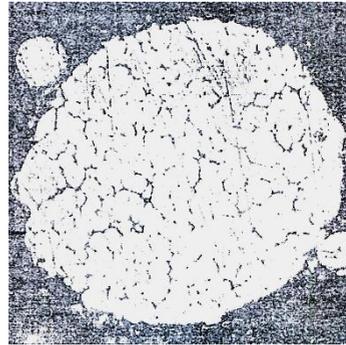
а



б



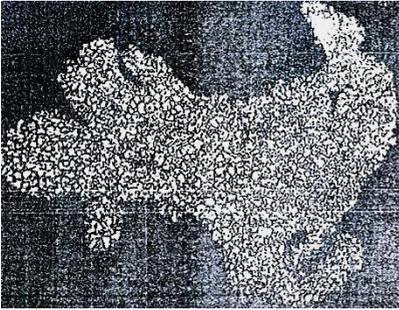
в



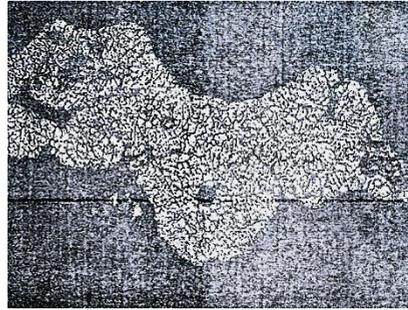
г

а – швидкоріжуча сталь Р6М5Ф4-МП; б – штампова сталь 17Х5В3МФ5С2 (ДИ-90МП); жароміцний сплав ЖС6У; г – алюмінієвий сплав Al-Zn-Mg-Cu-Zr (виробництво ДП "УкрНДІСпецсталь")

Рисунок 2.1 – Мікроструктура газорозпиленних порошків, $\times 200$



а



б

а – швидкоріжуча сталь; б – алюмінієвий сплав
(виробництво ДП "УкрНДІспецсталь")

Рисунок 2.2 – Мікроструктура водорозпиленних порошків, $\times 200$

Гранулометричний склад. Залежно від методу отримання порошків їх гранулометричний склад, т. е. розмір часток, може коливатися в межах від доль мікрона до 500 мк. Найширший діапазон за розміром часток спостерігається у порошків, отриманих відновленням і електролізом. Цими методами виходять як дуже дрібні порошки з розміром часток 0,1...1,0 мк, так і дуже великі порошки з розміром часток в декілька сотень мікрон.

Розмір часток є найважливішою технологічною характеристикою металевих порошків. Величина часток і особливо так званий набір зернистості, тобто співвідношення кількостей часток різних розмірів (фракції), виражених у відсотках, входять в технічні умови на порошки в якості обов'язкової вимоги. Від розміру часток порошків у поєднанні з іншими характеристиками залежать насипна вага, питомий тиск при пресуванні, усадка пресовок при спіканні і механічні властивості готових виробів. Чим дрібніше порошки, тим більший питомий тиск потрібен при пресуванні для досягнення певної щільності пресовок, а отримані заготовки спікаються при нижчій температурі.

При спіканні пресовок, отриманих з дрібних порошків, зазвичай спостерігається усадка, інакше кажучи зменшення розмірів виробів, а при спіканні пресовок з великих порошків, навпаки, іноді відбувається зростання, тобто збільшення розмірів. Тому, комбінуючи в певних пропорціях різні фракції великості порошку, намагаються отримати

таку шихту, яка забезпечила б мінімальну зміну розмірів при спіканні виробів.

Металеві порошки залежно від розміру часток класифікуються таким чином: 1) ультратонкі, з розміром часток менше 0,5 мк; 2) дуже тонкі – від 0,5 до 10 мк; 3) тонкі – від 10 до 40 мк; 4) середня тонкість – від 40 до 150 мк; 5) великі (грубі) – від 150 до 500 мк.

Для класифікації зернистості порошку, тобто для визначення відсоткового вмісту різних фракцій по великості, застосовується ряд методів: ситовий аналіз, мікроскопічний аналіз, седиментація та ін.

Ситовий аналіз. Є гранулометричним аналізом порошку за допомогою набору сит, що проводиться відповідно до ГОСТ 18318-73. Навішування порошку (100 г при насипній щільності більше 1,5 г/см³ або 50 г в інших випадках) просіюють через набір стандартних сит (сит) з отворами різної величини, використовуючи спеціальний пристрій, працюючий за принципом обертального руху з частотою обертання $300 \pm 15 \text{ мин}^{-1}$ при одночасному струшуванні з рівномірною частотою $180 \pm 10 \text{ мин}^{-1}$. Сітки №№ 004-016 тчуть з м'якого випаленого бронзового дроту, а №№ 0071-1 – з напівтомпаку марки Л80. Сита мають бути круглими за розмірами (не менше): діаметром 100, глибиною 25 і обичайки заввишки 40 мм. Час розсівання проби складає 30 мін, якщо застосовують сита з сітками № 008 і менш. При сітках більше № 008 час розсівання визначають з досвіду, він має бути таким, щоб при контрольному просіюванні впродовж 2 мін через найдрібніше сито набору проходило не більше 0,5 маси узятої проби.

Долю порошку, що залишається на ситі при просіві, називають плюсовою фракцією, а ту що проходить через сито – мінусовою фракцією. Крім того, часто терміном "субситова фракція" позначають долю порошку, що проходить через сітку з найменшим розміром чарунок в цьому наборі сит.

Сухі і чисті сита встановлюють одно над іншим в такій послідовності, щоб вгорі була сітка з найбільшими отворами, а внизу – з найменшими; набір сит знизу закінчується обичайкою з суцільним дном (піддоном). Після розсівання кожен фракцію порошку, що знаходиться на сітці з чарунками певного розміру, висипають з сит, починаючи з сита з найбільшими чарунками. Вміст на ситі обережно струшують на одну сторону і пересипають на глясовий папір.

Порошок, що пристав до сітки або рамки сита, обережно протирають м'якою кистю, через сітку в наступне сито з меншими чарунками. Фракцію, висипану на глясовий папір, зважують з точністю до 0,01 г. Така операція повторюється для кожного сита і піддону. Сума мас усіх фракцій повинна складати не менше 99 маси проби. Різницю між цією сумою і масою проби слід розподілити за всіма аналізованими фракціями пропорційно їх масі. Відносний зміст кожної з фракцій обчислюють з точністю до 0,1 %. Фракцію, кількість якої складає менше 0,1% позначають як "сліди". Для кожного порошку ситовий аналіз проводять не менше двох разів. Результати ситового аналізу записують по певній формі. Наприклад, фракція порошку, що залишилася на сітці № 01, але яка пройшла через більше сито № 0125, позначається – 0125+01 або – 125+100 мкм. Завдяки простоті і швидкості виконання ситовий аналіз є основним методом контролю зернистості в порошковій металургії. Істотним недоліком цього методу є те, що мінімальний розмір отвору в сітках складає 40 мкм, тобто дуже дрібні порошки не піддаються ситовому аналізу. Крім того, форма часток може внести спотворення в результати ситового аналізу. Наприклад, дископодібні частки можуть затримуватися на сітці з розміром чарунки більше їх поперечника, а витягнуті голкоподібні частки проходять через сито з отворами менше їх довжини.

Мікроскопічний аналіз. Проводять по ГОСТ 23402-78 для визначення розмірів часток від 1 до 100 мкм при їх сферичній або поліедричній формі. Приготовлений препарат порошку розглядають в оптичному мікроскопі. У його тубус встановлюють окуляр-мікрометр (окуляр з нанесеною на ньому шкалою). За допомогою цієї шкали визначають розміри окремих часток порошку (їх сумарна кількість має бути не менше 625), а потім підраховують відсотковий вміст часток певного розміру.

Для аналізу часток розміром менше 1 мкм застосовують електронні мікроскопи.

Седиментаційний аналіз. Він ґрунтується на розділенні часток за розмірами при їх осіданні в рідині. Використовуючи закон Стокса (швидкість осідання часток у в'язкому середовищі під дією сили тяжіння залежить від розміру часток і в'язкості середовища), седиментаційний метод дозволяє швидко і надійно визначати

гранулометричний склад порошку з розміром часток 0,5...40 мкм. При більшому порошку починає помітно проявлятися вплив сил інерції середовища, яке рівняння Стокса не враховує, а частки розміром менше 0,5 мкм осідають дуже повільно. Швидкість осідання часток вимірюють спеціальними приладами, або оцінюючи масу осаду через певні інтервали часу, або на підставі зміни оптичних характеристик середовища (фотоседиментаційний метод). Аналіз гранулометричного складу порошку проводять відповідно до ГОСТ 22662-77.

Визначення радіусу часток порошку седиментаційним методом зазвичай робиться в наступній послідовності:

- а) готується суспензія порошку в рідині;
- б) рідина виливається в мірну склянку;
- в) засікається час до повного осідання часток на дно склянки;
- г) по формулі 2.3 визначається середній радіус часток :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2\Delta d g t}} \quad (2.3)$$

де r – радіус частки, м;

η – в'язкість рідини, Н·с/м²;

Δd – різниця щільності речовини частки і рідини, кг/м³;

h – висота, з якою падає (осідає) частка, м;

g – прискорення сили тяжіння, 9,8 м/с²;

t – час осідання частки, с.

Найчастіше в якості рідини застосовується вода, для якої при кімнатній температурі приймається $d = 1000$ кг/м³, $\eta = 0,001$ Н·с/м².

Питома поверхня часток. Під питомою поверхнею порошкоподібних тіл розуміється сумарна поверхня усіх часток порошку в одиниці об'єму або маси. Величина питомої поверхні часток коливається в широких межах від доль квадратного метра до декількох десятків метрів на 1 г порошку.

Величина питомої поверхні залежить від форми часток порошку і методу його отримання, який визначає розвиненість поверхні порошку. Питома поверхня є дуже важливою характеристикою порошків, оскільки з питомою поверхнею пов'язані процеси, що

здійснюються при пресуванні порошків і особливо при спіканні, а також кількість адсорбованих газів, корозійна стійкість і т. п.

Експериментальний вимір питомої поверхні порошків може проводитися методом адсорбції барвників, методом адсорбції азоту, визначенням швидкості розчинення, виміром газопроникності. У практиці порошкової металургії для виміру питомої поверхні порошків найчастіше застосовується метод виміру газопроникності і адсорбційні методи.

Основою методу виміру газопроникності є визначення опору, який робить дисперсійне тіло протікаючому газу, оскільки між газопроникністю і питомою поверхнею часток є певна залежність.

Б.В. Дерягіним для визначення питомої поверхні запропонований метод адсорбції – нестационарної фільтрації розрідженого газу через порошкоподібне тіло. У таблиці. 2.1 приведена величина питомої поверхні усіх часток порошку в одному грамі, визначена методом нестационарної фільтрації розрідженого повітря через випробовуваний зразок і методом адсорбції азоту.

Таблиця 2.1 – Питома поверхня порошків, визначена методами нестационарної фільтрації і адсорбції

Порошок	Нестационарна фільтрація газу, м ² /г	Адсорбція азоту, м ² /г
Мідь гранульована	0,57	0,50
Вольфрам відновлений	1,40	1,42
Карбід вольфраму	0,81	0,82
Нікель карбонільний	27,10	27,60

Істинна щільність частки порошку дещо відрізняється від щільності матеріалу, з якого отриманий порошок, внаслідок окислення поверхні, внутрішньої пористості, дефектів кристалічної будови та ін. причин. Для визначення щільності порошкових часток застосовують пікнометри (мірні посудини), тому істинна щільність також називається пікнометричною. Для цього спочатку визначають масу сухої пікнометричної посудини M , потім її масу із залитою в неї до певної мітки водою M_1 . При цьому об'єм пікнометра (його постійна) :

$$V_{\text{п}} = (M_1 - M) / \gamma_{\text{в}}, \text{ см}^3 \quad (2.4)$$

де $\gamma_{\text{в}}$ – щільність води, рівна 1,0 г/см³ при 20°C.

Висушений пікнометр заповнюють на 1/2...2/3 об'єми досліджуванним порошком і визначають їх загальну масу M_2 . Потім при періодичних перемішуваннях і відстоюваннях пікнометр заповнюють пікнометричною рідиною (гас, спирт, бензол, ксилол, ацетон) до встановленої відмітки і зважують його з порошком і рідиною, отримуючи M_3 .

Таким чином, об'єм рідини в пікнометрі:

$$V_{\text{ж}} = (M_3 - M_2) / \gamma_{\text{ж}}, \text{ см}^3 \quad (2.5)$$

Отже, пікнометрична або істинна щільність порошку :

$$\gamma_{\text{п}} = (M_2 - M) / (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}), \text{ г/см}^3 \quad (2.6)$$

Мікротвердість. Мікротвердість частки порошку характеризує її здатність до деформації, що важливо для оцінки можливої поведінки порошку при формуванні. Вона значною мірою залежить від вмісту в частках порошку різних домішок і спотвореності кристалічної решітки.

При визначенні мікротвердості вимірюють діагональ відбитку від втискування алмазної пірамідки з кутом при вершині 136° під дією навантажень 0,5...200 г в шліфовану поверхню частки. Досліджуваний порошок змішують з бакелітом або оргцементом типу АКР. Суміш пресують при тиску 100...200 МПа в невеликі брикети, які потім нагрівають при 100...140 °С для полімеризації наповнювача. Можна застосовувати заливку порошку акрилатом вхолонду. Потім брикети з одного з торців шліфують і полірують. Для виміру мікротвердості використовують прилади ПМТ- 3 і ПМТ- 5.

2.3. Технологічні властивості порошків

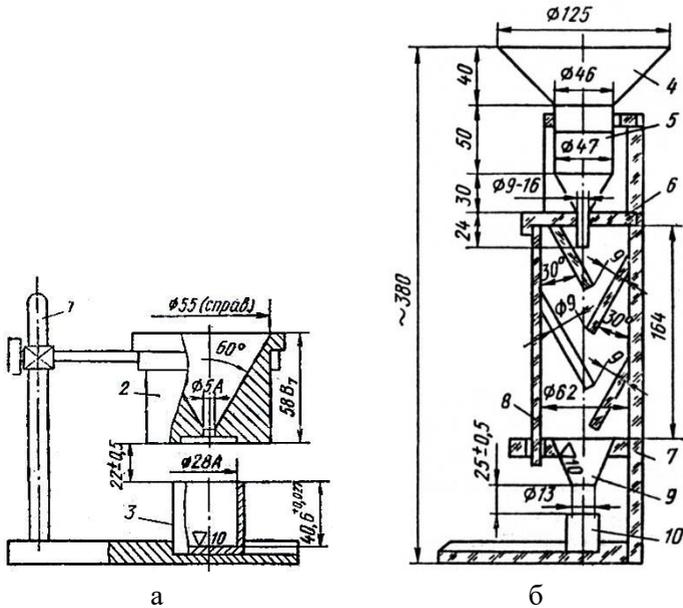
Насипна щільність і щільність утруски. Насипна щільність $\gamma_{\text{нас}}$, г/см³, є об'ємна характеристика порошку і є масою одиниці його

об'єму при вільному насипанні. Її величина залежить від щільності упаковки часток порошку при вільному заповненні ними якого-небудь об'єму. Вона тим більше, чим більше і правильнішої форми частки порошку і чим більше їх пікнометрична щільність. Наявність виступів і нерівностей на поверхні часток, а також збільшення поверхні у зв'язку зі зменшенням розміру часток підвищує міжчасткове тертя, що утрудняє їх переміщення один відносно одного і призводить до зниження насипної щільності.

Для визначення насипної щільності по ГОСТ 19440-74 використовують або воронку (рис. 2.3 а), якщо порошок здатний мимоволі витікати через отвір діаметром 5 мм, або систему воронок (волюмометр, рис. 2.3 б), що є прямокутною посудиною з внутрішніми похилими скляними полицками, по яких під дією сили тяжіння зсипається порошок. Перед аналізом проба порошку об'ємом не менше 100 см^3 має бути висушена при $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ до постійної маси в сушарній шафі з подальшим охолодженням в ексікаторі до температури довкілля. Якщо порошки дуже дрібні або пірофорні, а також містять добавки, що не допускають нагріву до $100 \text{ }^\circ\text{C}$, режим сушки має бути обумовлений спеціально. При аналізі порошок повністю заповнює склянку місткістю 25 см^3 . Надмірна кількість порошку (гірка над міркою) має бути видалена одноразовим рухом пластини з алюмінію розміром $20 \times 200 \times 3 \text{ мм}$, поверненою ребром до верхнього торця склянки. Після цього для деякого ущільнення порошку і відвертання розсипу його при зважуванні злегка ударяють пластиною по склянці. Потім зважують склянку з порошком на вагах з погрішністю до $0,05 \text{ г}$. Випробування проводять три рази. Частка від ділення маси порошку в склянці на його відомий об'єм (25 см^3) виражає насипну щільність порошку.

Величину, зворотну насипній щільності, називають **насипним об'ємом** $V_{\text{нас}}$, $\text{см}^3/\text{г}$, який є об'ємом, займаним одиницею маси порошку при його вільному насипанні. Насипна щільність порошку впливає на об'ємне дозування і сам процес формування, а також на величину усадки при спіканні (чим менше насипна щільність, тим більше усадка).

Поняття "щільність утруски" пов'язане із спостережуваним скороченням до $20 \dots 50$ об'єму, займаного вільно насипаним порошком, при дії на нього механічних віброколивачів. Відношення маси порошку до величини цього нового, зменшеного об'єму і



а – воронка; б – волюмометр; 1 – штатив; 2 – воронка; 3 – склянка місткістю 25 см³; 4 – велика приймальна воронка; 5 – мала воронка; 6 – знімна кришка; 7 – опорна стінка корпусу; 8 – знімна стінка корпусу; 9 – воронка напрямної; 10 – склянка місткістю 25 см³

Рисунок 2.3 – Установка для визначення насипної щільності порошків.

називають **щільністю утруски**. По ГОСТ 25279-82 навішування порошку 50...100 г після просушування поміщають в скляний мірний циліндр об'ємом 100 або 25 см³, на який накладають осьову вібрацію з частотою 100...300 ударів в 1 хв. Після припинення зміни об'єму порошку в процесі струшування його фіксують прямо в мірному циліндрі і відому масу порошку ділять на цю величину об'єму. Максимальна щільність утруски досягається на порошках з сферичною формою часток при мінімальній шорсткості їх поверхні.

Плинність порошку характеризує його здатність з певною швидкістю витікати з отворів, що дуже важливо для раціональної організації процесу пресування: хороша плинність потрібна для

швидкого і рівномірного наповнення пресформи при об'ємному дозуванні порошку.

По ГОСТ 20899-75 плинність виражають числом секунд, за яке 50 г порошку витікає через калібрований отвір діаметром 2,5 мм конусної воронки (рис. 2.4). Воронку закріплюють в штативі і встановлюють по рівню на горизонтальній основі, яка запобігає від струшувань і вібрацій. Просушену пробу порошку (50 г) засипають у воронку, вихідний отвір якої закритий пальцем. Потім відкривають калібрований отвір і одночасно включають секундомір. Як тільки останні частки порошку випадають з отвору, секундомір зупиняють.

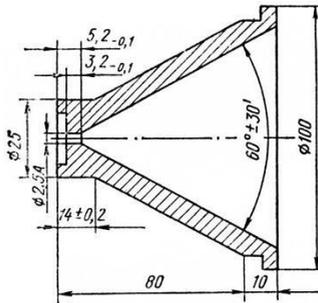


Рисунок 2.4 – Воронка для визначення плинності металевих порошків

Випробування проводять п'ять разів і беруть середнє арифметичне. Чим більший час витікання проби через калібрований отвір, тим гірше плинність порошку, і навпаки.

Плинність порошку зазвичай зменшується, а час витікання зростає при збільшенні питомої поверхні і шорсткості часток, а також ускладненні їх форми, оскільки при цьому утруднюється відносне переміщення часток. Окислення у більшості випадків підвищує плинність порошку у зв'язку зі зменшенням коефіцієнта тертя і згладжування рельєфу поверхні часток. Значно знижує плинність вологість порошку.

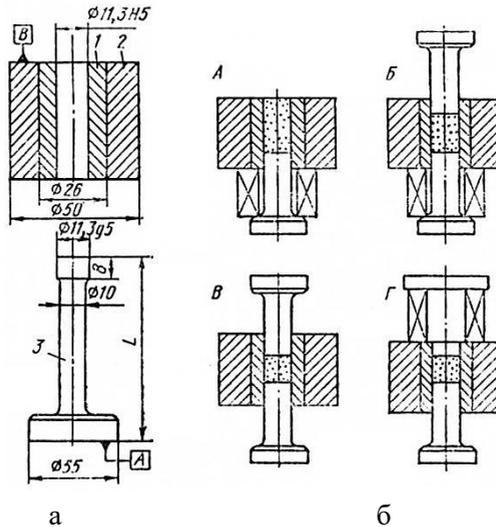
Ущільнювальність порошку показує його здатність змінювати початкову щільність укладання часток в процесі пресування. По ГОСТ 25280-82 ця характеристика оцінюється за щільністю пресовок,

виготовлених при тисках пресування 200, 400, 500, 600, 700 і 800 МПа в циліндричній пресформі. Масу навішування порошку обчислюють за формулою:

$$m = 0,79d^3\gamma_k, \quad (2.7)$$

де d – діаметр отвору матриці пресформи, см;
 γ_k – щільність матеріалу порошку, г/см³.

Конструкція пресформи приведена на рис. 2.5. Дані по ущільнювальності порошку представляють у вигляді таблиці або графіку залежності щільності пресовок від зусилля пресування.



1 – матриця; 2 – обойма; 3 – пуансон верхній ($L = 40$ мм) і нижній ($L = 70$ мм)

Рисунок 2.5 – Пресформа (а) и послідовність операцій (б) при визначенні ущільненості порошку

Пресувальність порошку оцінюють його здатністю утворювати пресовки під впливом певного тиску. Ця характеристика дає якісну оцінку властивостей порошку, комплексно пов'язану з

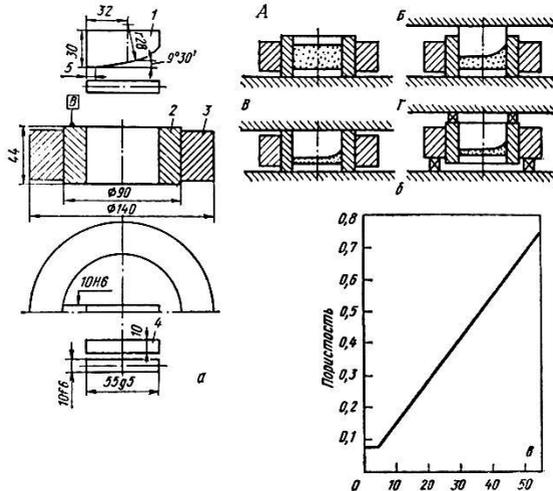
ущільнювальністю і формованістю.

Формованість порошку оцінює його здатність зберегти наданої йому форми при пресуванні в заданому інтервалі пористості. По ГОСТ 25280-82 ця характеристика порошку визначається при пресуванні навішування масою не менше 200 г в пресформі (рис. 2.6) з подальшим визначенням меж (мінімального і максимального значення) інтервалу пористості (щільність), при якому пресовки після витягання з пресформи не обсипаються і не мають розшарування. При пресуванні порошку у зв'язку з особливістю профілю робочої частини пуансона тиск на навішування в пресформі розподіляється нерівномірно, що забезпечує можливість отримання зразка, щільність якого по довжині змінюється у міру віддалення від виступаючої робочої частини пуансона. Оцінку зони низької формованості роблять оглядом основи і бічних поверхонь пресовок з виміром місця її розташування. Подальшу обробку даних з визначенням значення пористості, при якому пресовки не обсипається (Π_1), і значення пористості, при якому вона не має розшарувань (Π_2), роблять за графіком (рис. 2.6 в), по осі абсцис якого відкладена відстань, що відповідає довжині досліджуваної частини пресовки. Мінімальне γ_1 і максимальне γ_2 значення щільності, що відповідають пористості Π_1 і Π_2 , визначають за формулами:

$$\gamma_1 = \gamma_k(1 - \Pi_1), \quad (2.8)$$

$$\gamma_2 = \gamma_k(1 - \Pi_2) \quad (2.9)$$

Формованість якісно можна оцінити по барабанній пробі – методу оцінки стійкості пресовок до стирання. Брикети діаметром 10 мм і заввишки 5 мм (не менше 5 шт.), спресовані з досліджуваного порошку при однаковому тиску, після зважування обробляють у барабані-ситі, що обертається, з розміром отворів 1,5-2 мм з частотою обертання, наприклад, 60 мин^{-1} . Після 15 мін обробки за різницею маси брикетів до і після обробки, віднесеної до початкової маси брикетів, оцінюють стійкість кромek пресовок до руйнування. Формованість порошку залежить від форми, розміру і стану поверхні часток.



1 – пуансон верхній; 2 – матриця; 3 – обойма; 4 – пуансон нижній
 Рисунок 2.6 – Пресформа (а), послідовність операцій (б) і графік для оцінки пористості (в) при визначенні формованості порошку

Хороша пресувальність полегшує і здешевлює процес формування порошку, а порошки, що добре формуються, дають міцні формування, що не обсипаються. Як правило, порошки з хорошою формованістю мають не дуже хорошу пресувальність, і навпаки. Чим вище насипна щільність порошку, тим гірше формованість і краще пресувальність.

2.4. Металеві порошки: марки, склади і властивості

Залізнi порошки. Для виробництва всiяких металокерамiчних виробiв використовується велика кiлькiсть металевих порошокiв, що виготовляються з дуже багатьох металiв i сплавiв. У таблицi. 2.3 приведенi основнi характеристики залiзних порошокiв, що випускаються вiтчизняною металургiйною промисловiстю.

Залiзний порошок окрiм порошкової металургiї застосовується для киснево-флюсової рiзки, магнiтної дефектоскопiї, лужних акумуляторiв, виготовлення зварювальних електродiв i т. д.

Як видно з таблицi. 2.2 за хiмiчним складом (за кiлькiстю

Таблиця 2.2 – Основні характеристики залізних порошків

Найменування порошку (ГОСТ або ТУ)	Метод отримання	Марка порошку (ГОСТ або ТУ)	Технологічні властивості			Фізичні властивості		Хімічний склад, %							Відношення ціни порошку до ціни лігатурного металу
			Насипна вага, г/см ³	Плинність	Пресувальність	Форма часток	Середня величина часток, мк	Залізо	не більше						
									Вуглець	Кремній	Марганець	Сірка	Фосфор	Інші	
Залізний (ГОСТ 9849-61)	Відновлення	ПЗ1	1,8... 3,0	Добра	Добра	Осколкова	10... 60	98,5	0,08	0,20	0,5	0,02	0,02	1,0	1,5...2
		ПЗ2	1,8... 3,0	Добра	Добра	Осколкова	20... 100	98,0	0,12	0,25	0,5	0,03	0,03	1,2	1,5...2
		ПЗ3	1,8... 3,0	Добра	Добра	Осколкова	80... 160	98,0	0,15	0,25	0,5	0,05	0,05	-	1,5...2
		ПЗ4	1,8... 3,0	Добра	Добра	Осколкова	120... 300	96,0	0,25	0,45	0,5	0,05	0,05	-	1,5...2
		ПЗ5	1,8... 3,0	Добра	Добра	Осколкова	120... 300	94,0	0,40	1,20	0,5	0,06	0,05	-	1,5...2
ВТУЕУ 185-60; ВСТУ 12-10210-62	Карбонільний	ЖКОЧ-А2	1,8... 2,0	Середня	Пога-на	Сфе-рична	0,1... 10	99,8	0,02	0,000 5	0,000 1	-	-	До 0,2	50
		Р-10	1,8... 2,0	Середня	Пога-на	Сфе-рична	0,1... 10	96,6... 97,7	0,8... 1,2	-	-	-	-	0,6... 1,0 N ₂ 0,8... 1,2 O ₂	2
ВТУЕУ 185-60; ВСТУ 12-10210-62	Карбонільний	Р-20	1,8... 2,0	Середня	Пога-на	Сфе-рична	0,1... 10	97,0... 98,8	0,7... 0,9	-	-	-	-	-	4
		Р-100	1,8... 2,0	Середня	Пога-на	Сфе-рична	-	97,0... 98,8	0,7... 0,9	-	-	-	-	-	10

домішок) залізний порошок ділиться на п'ять груп, умовно позначених ПЗ1, ПЗ2, ПЗ3, ПЗ4 і ПЗ5. За гранулометричним складом кожна група залізного порошку підрозділяється на 4 підгрупи, що позначаються індексами: В – великий, С – середній, Д – дрібний і ДД – дуже дрібний. За насипною вагою залізні порошки діляться на три категорії: 1) з насипною вагою 1,8...2,1 г/см³; 2) з насипною вагою 2,2...2,5 г/см³; 3) з насипною вагою 2,6...3,0 г/см³.

У зв'язку з цим існує певний порядок в позначенні залізного порошку. Наприклад, ПЗ2ДЗ. На першому місці стоять дві букви ПЗ, які означають: "порошок залізний", потім йде цифра, що означає групу за хімічним складом, за нею ставиться буква, що характеризує гранулометричний склад, і у кінці цифра, що означає категорію насипної ваги. З усіх сортів залізних, порошоків, що випускаються промисловістю, найчистіший порошок отримують карбонільним методом. Карбонільний порошок має дуже хорошу спікливість, тому його можна використати для виготовлення виробів спіканням без пресування, що є особливо важливим при виробництві дрібних деталей, виготовлення яких вимагає застосування складних і дорогих пресформ. Великим недоліком карбонільного порошку є його висока вартість, низька плинність і погана пресувальність.

Порошки кольорових металів. Електролітичний залізний порошок, маючи добру пресувальність, має низьку плинність, що утрудняє його використання на пресах-автоматах. Крім того, електролітичний метод отримання порошку відрізняється низькою продуктивністю і високою вартістю.

Окрім залізних порошоків в порошоків металургії застосовується велика кількість порошоків з різних кольорових металів і сплавів (таблиця. 2.3). По технічній важливості і споживаній кількості серед порошоків кольорових металів на першому місці стоїть мідний порошок, який широко застосовується для виготовлення виробів складних складів спільно з оловом, залізом і т. д., а також в чистому вигляді для виготовлення деталей електродвигунів.

Нікелевий порошок знаходить застосування для виготовлення деталей вакуумних приладів, для отримання дисперсійно-твердіючих залізо-нікеле-алюмінієвих сплавів, а також у виробництві жароміцних матеріалів. Інші порошки з кольорових металів застосовуються в основному в якості добавок і рідше – у вигляді самостійних матеріалів.

Маркерування порошоків кольорових металів :

- ПМ-1, ПМ-2 – порошок мідний, 1 і 2 групи по хімскладу;
- ПНЕ – порошок нікелевий електролітичний;
- ПК – порошок кобальтовий;
- ПО – порошок олов'яний;
- ПС – порошок срібний;
- АПС-1, АПС-2 – алюмінієвий порошок середній за гранулометричним складом, 1 і 2 групи за хімічним складом.

Таблиця 2.3 – Основні характеристики деяких порошків кольорових металів

Назва порошку	Метод отримання	Марка порошку	Технологічні властивості			Фізичні властивості		Хімічний склад, %							Відношення ціни порошку до ціни чистого металу
			Насипна вага, г/см ³	Плiнність	Пресуваність	Форма часток	Середня величина	Основний метал	Залізо	Мідь	Кремній	Вуглець	Кисень	Інші елементи	
Мідний (ГОСТ 4960-49)	Електроліз	ПМ-1 ПМ-2	1,5... 2,5	Погана	Дуже добра	Дендритна	10... 45	99,5 99,6	-	-	-	0,005	- 0,005	0,005As 0,01SO ₄ 0,05Pb	1,2
Нікелевий (ГОСТ 9722-61)	Електроліз	ПНЭ	1,8... 2,3	Середня	Дуже добра	Дендритна	40... 70	99,1	0,2	0,08	0,03	0,02	0,1	0,5Co	1
	Карбонільний	ПНК-1	1,6... 2,5	Середня	Середня	Сферична	0,5	99,7	-	-	-	-	-	-	-
		ПНК-2	1,6... 2,5	Середня	Середня	Сферична	-	99,5	-	-	-	-	-	-	-
Кобальтовий (ГОСТ 9721-61)	Електроліз	ПК-1	1,8... 2,5	Середня	Добра	Дендритна	40... 70	99,2	0,2	0,05	0,07	0,02	0,1	0,4Ni	1,5
		ПК-2	1,8... 2,5	Середня	Добра	Дендритна	40... 70	98,2	0,5	0,1	0,05	0,05	0,1	1,0Ni	1,5
Олов'яний (ГОСТ 9723-63)	Розпилення	ПО	3,2... 3,8	Добра	Добра	Краплеподібна	40... 50	99,5	0,02	0,03	-	-	-	0,25Pb 0,05Sb 0,02As 0,05Bi	-
Свинцевий (УМУТ 4452-54)	Розпилення	-	5,4... 5,7	Добра	Добра	Краплеподібна	40... 50	99,4	0,005	0,01	-	-	0,5	0,001As 0,005Sb 0,005Bi	1,6
Вольфрамовий (ТУТС 34-52)	Відновлення	-	2,4... 4,0	Добра	Погана	Осколкова	5... 20	99,8	-	-	-	-	-	-	-
Молибденовий (ТУВМ 4-240-54)	Відновлення	-	2,2... 2,8	Добра	Середня	Осколкова	5... 20	99,2	-	-	-	-	-	-	-
Срібний (ГОСТ 9724-61)	Електроліз	ПС-1 ПС-2	1,8... 2,2	Середня	Дуже добра	Дендритна	10... 40	99,9	-	-	-	-	-	-	1,2
Алюмінієвий (ГОСТ 10096-62)	Розпилення	АПС-1	0,4... 0,6	Середня	Середня	Пластиначата	50... 70	94	0,2	-	-	-	-	-	6...9
		АПС-2	0,4... 0,6	Середня	Середня	Пластиначата	50... 70	91	0,2	-	-	-	-	-	9...13

РОЗДІЛ 3. ПРЕСУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ

Під пресуванням (формуванням) металевих порошків мається на увазі операція, в результаті якої під дією прикладених сил з безформного сипкого порошку виходить відносно міцне тіло – *пресовка*, яка за формою і розмірам близько відповідає формі і розмірам готового виробу з урахуванням допусків на усадку і калібрування, а якщо необхідно, то і на механічну обробку. Пресування порошкових матеріалів складається з: 1) приготування шихти з порошків відповідного хімічного і гранулометричного складу; 2) дозування і засипки шихти в пресформи; 3) власного пресування і випресовки заготовок; 4) контролю якості пресовок.

3.1 Підготовка порошків до пресування

Підготовка порошків до пресування є відповідальним етапом виготовлення металокерамічних виробів, оскільки нерідко якість підготовки порошкової шихти сильно відбивається на кінцевих властивостях готових виробів.

Приготування шихти полягає в: 1) очищенні порошків; 2) механічній або термічній обробці; 3) розсіванні на фракції за величиною частин (класифікації); 4) змішуванні; 5) грануляції і т. п.

Дуже часто при виготовленні металеві порошки забруднюються різними домішками (продуктами зносу матеріалу млина і подрібнювальних тіл, окислами і т. п.). Тому такі порошки перед приготуванням шихти піддають очищенню хімічними, гідромеханічними або магнітними методами. В деяких випадках порошки піддаються спеціальній механічній обробці і відпалу для відповідної зміни гранулометричного складу і фізико-хімічних властивостей.

Механічна обробка полягає в додатковому подрібненні порошків і зазвичай проводиться в невеликих кульових млинах місткістю 50...200 л. При обробці порошків з м'яких пластичних металів, схильних до наклепу, доцільніше користуватися молоткастими млинами.

Відпал порошків застосовується з метою зняття наклепу, пониження твердості, зменшення окисленості, рафінування хімічного складу в результаті видалення вуглецю та інших домішок і для поліпшення фізико-хімічної однорідності часток порошків, отриманих

із сплавів і лігатур. Для зняття наклепу і пониження твердості відпал робиться при температурах, які дещо перевищують температури рекристалізації металу порошку. Зазвичай ця температура коливається в межах 0,5...0,6 від абсолютної температури плавлення металу порошку.

Для хімічного рафінування і особливо для поліпшення фізико-хімічної однорідності порошоків із сплаву і лігатур відпал робиться при температурі близько 0,75 від абсолютної температури плавлення металу порошку. Відпал при високій температурі, як правило, супроводжується укрупненням часток порошку і їх спіканням, тому після високотемпературного відпалу порошки піддаються розмелу і повторному низькотемпературному відпалу. Незалежно від температури відпалу в усіх випадках відпал порошоків проводиться в захисній або відновній атмосфері.

Найчастіше відпалу піддаються порошки, отримані механічним подрібненням, електролізом і розкладанням карбонілів. Ця група порошоків містить значну кількість оксидів, розчинених газів і найбільш наклепана, що значно погіршує їх пресувальність. Порошки, отримані відновленням, відпалу піддаються рідко, за винятком тих випадків, коли потрібно підвищити чистоту порошку або при необхідності укрупнення дрібних часток, наприклад для відвертання їх від самозаймання.

З метою отримання порошоків з частками певного розміру або різних фракцій, що складаються із заданого процентного співвідношення, роблять так звану класифікацію або розсівання порошоків. Під **класифікацією порошоків** розуміється розділення їх за величиною часток на фракції для подальшої точної шихтовки за розмірами часток. Порошки деяких фракцій при цьому можуть не використовуватися. Так, наприклад, фракції дрібних порошоків не використовуються у виробництві фільтрів, а фракції великих порошоків у більшості випадків поступають на додатковий розмел. Класифікація порошоків проводиться за допомогою сит або повітряної сепарації.

Класифікація за допомогою сит робиться тільки для грубих і середніх по тонкості порошоків з мінімально допустимою величиною 40...50 мк. При величині часток менше 40 мк застосовують повітряну сепарацію. Для розділення порошоків на фракції при ситовій класифікації використовують сита, виготовлені з шовкових ниток, бронзового або нікелевого дроту. Розсівання робиться через одну або

декілька сіток необхідної великості. Порошки міді, нікелю і срібла зазвичай просіюються через сітки 0063 і 004, залізні порошки – через 0,16, 0080, 0056 і т. д.

Для просіву у виробничих умовах застосовуються спеціальні установки – високопродуктивні механізовані сита різних конструкцій. Якщо в шихту перед просівом були додані склеюючі або змашуючі речовини, то при просіві робиться механічне або ручне протирання шихти через сито.

Однією з найвідповідальніших операцій при підготовці порошкової шихти є операція змішування. Від якості змішування і від однорідності отриманої при змішуванні шихти в дуже великому ступені залежать властивості готових металокерамічних виробів. Змішуванню можуть піддаватися як порошки різного складу, так і порошки одного і того ж складу, але отримані різними методами або такі, що мають різну зернистість. Останні два види змішування покращують пресувальність шихти і здешевлюють її за рахунок розбавлення дорогих за методом отримання порошоків деякою кількістю дешевих. Так, наприклад, при виробництві виробів із залізного порошку дуже часто застосовують наступні суміші порошоків: вихровий плюс відновлений, електричний плюс відновлений і т. п.

Для змішування порошоків можуть застосовуватися кульові млини, конічні, напівконічні і вібраційні змішувачі та інші пристрої. Нерідко механічне змішування дозволяє поєднати операцію змішування з операцією додаткового подрібнення компонентів шихти. Найбільш широке застосування при механічному змішуванні знайшли конусні змішувачі і змішувачі типу "п'яної бочки".

Змішувачі типу "п'яної бочки" (рис. 3.1) являють собою барабан зі зміщеною (ексцентричною) віссю обертання. Подолання тертя між частками і перемішування досягається за рахунок струшування шихти при обертанні навколо ексцентричної осі. Місткість таких змішувачів складає 100...500 л. Заповнення барабана проводиться на 30...40 % від загальної його місткості. Швидкість обертання вибирається такою, щоб не відбувалося притискання змішуваної шихти до стінок барабана за рахунок відцентрових сил, і шихта не залишалася увесь час в нижній частині барабана. Зазвичай у виробничих умовах швидкість обертання барабана коливається в межах від 40 до 60 об/хв.

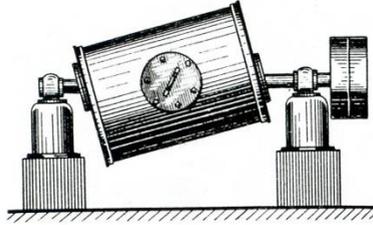
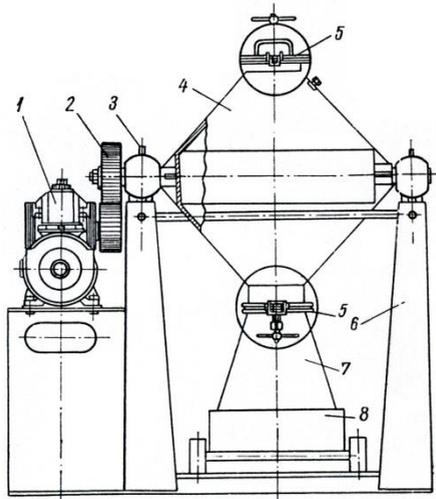


Рисунок 3.1 – Змішувач типу "п'яна бочка"

Конусні змішувачі досконаліші, ніж змішувачі типу "п'яна бочка", оскільки мають більшу продуктивність і забезпечують отримання одноріднішої порошкової суміші (рис. 3.2). Час змішування залежить від характеру змішуваних порошків, від виду змішування і зазвичай складає 2...8 ч.



1 – редуктор; 2 – передача; 3 – підшипник; 4 – корпус;
5 – кришка люка; 6 – стійка; 7 – розвантажувальний бункер; 8 – візок
Рисунок 3.2 – Конусний змішувач

У виробництві твердих сплавів, феритів нерідко доводиться поєднувати процес змішування з додатковим подрібненням часток

початкових матеріалів. У таких випадках для змішування застосовуються кульові і вібраційні млини, в яких досягається інтенсивне перемішування і дроблення часток порошків.

Залежно від середовища, в якому проводиться змішування, змішування може бути сухе і мокре. В якості рідкого середовища застосовуються спирт, бензин, дистильована вода, гліцерин, які заливаються в змішувачі разом з порошками і ретельно перемішуються. Мокре змішування забезпечує отримання тоншої і одноріднішої суміші.

Велике значення при змішуванні порошків має контроль якості приготованої суміші. Контролю підлягає як однорідність шихти за усім обсягом, так і її технологічні властивості: ситовий аналіз, насипна вага, плинність, пресувальність, спікливість і т. д. Однорідною сумішшю є така суміш, проба якої, узята у будь-якому місці об'єму шихти, має один і той же хімічний склад.

Іноді в практиці порошкової металургії з метою підвищення плинності порошків при дозуванні і поліпшення заповнення форми, а також для поліпшення формованості заготовок при пресуванні роблять грануляцію порошків, яка полягає в утворенні тимчасово стійких грудочок, що складаються з порівняно великого числа дуже тонких часток порошку.

Для полегшення пресування важкопресовуваних порошків при змішуванні або гранулюванні вводяться спеціальні склеюючі або пластифікуючі добавки, які як би змащують поверхню окремих зерен, полегшуючи їх ковзання один відносно одного при пресуванні, і підвищують міцність пресівок. В якості таких добавок застосовуються розчини в органічних рідинах парафіну, воску, каучуку, камфори, а також поверхнево-активні добавки: стеаринова кислота і стеарат цинку. Окрім присадок, що покращують процес пресування, в шихту можуть вводитися також добавки, що забезпечують ті або інші технологічні властивості готових виробів. Так, наприклад, при виготовленні високопористих виробів вводяться наповнювачі, які, випаровуючись під час спікання, перешкоджають утворенню закритих пор.

3.2 Дозування і засипка порошків в пресформи

Дозування шихти при пресуванні виробів проводиться ваговим або об'ємним способом. При масовому виробництві і автоматичному пресуванні переважно користуються об'ємним дозуванням.

Вагове дозування часто застосовується при неавтоматичному пресуванні і в дрібносерійному виробництві, а також, коли потрібно дуже точні за вагою вироби або коли до складу шихти вводять дорогі метали (золото, срібло). Величина навішування шихти P розраховується за формулою

$$P = V\gamma_{\text{ш}}(1 - \frac{\pi}{100})\kappa_1\kappa_2 \quad (3.1)$$

де V – об'єм готової деталі в см^3 ;

$\gamma_{\text{ш}}$ – питома вага шихти, що відповідає її компактному стану, в $\text{г}/\text{см}^3$;

π – задана пористість готової деталі у %;

κ_1, κ_2 – коефіцієнти, що враховують втрати порошку під час пресування ($\kappa_1 = 1,005 \div 1,09$) і спікання ($\kappa_2 = 1,01 \div 1,03$).

При пресуванні багатокomпонентної шихти $\gamma_{\text{ш}}$ розраховується за правилом адитивності

$$\gamma_{\text{ш}} = \frac{100 \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \dots \gamma_n}{p_1 \gamma_2 \gamma_3 \dots \gamma_n + p_2 \gamma_1 \gamma_3 \dots \gamma_n + \dots + p_n \gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_{n-1}} \quad (3.2)$$

де $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_n$ – питомі ваги компонентів в компактному стані в $\text{г}/\text{см}^3$;

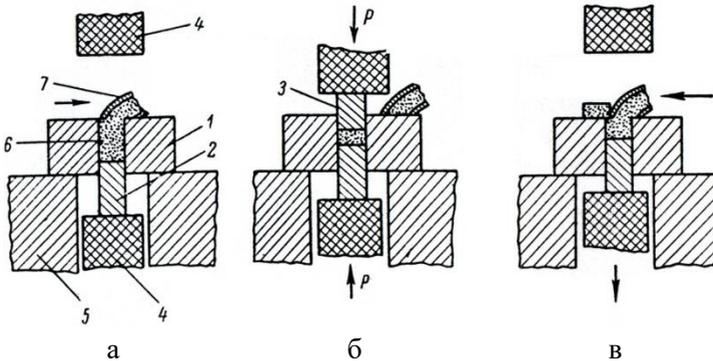
$p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ – відсотковий (за вагою) вміст компонентів в шихті.

Як видно з цієї формули, для визначення питомої ваги порошкової шихти необхідно знати питомі ваги компонентів, що входять в шихту.

При *об'ємному дозуванні* кількість шихти відміряється за допомогою спеціальної мірки або за допомогою засипки шихти безпосередньо в порожнину пресформи, відрегульованої на певний

об'єм. Об'ємне дозування вимагає застосування порошків з постійною насипною вагою. Таке дозування є менш точним в порівнянні з ваговим, проте воно є простішим і легше піддається автоматизації.

На рис. 3.3 схематично показаний принцип роботи автоматичного об'ємного дозуючого пристрою. Як видно з рис. 3.3 а, живильник дозуючого пристрою, заповнивши повністю порожнину пресформи порошком, за допомогою спеціального пристосування забирається убік, а після закінчення випресовки виробу знову подається до порожнини пресформи для її засипки. Нерідко живильник одночасно виконує роль автомата по прибиранню спресованого виробу (рис. 3.3 в). Таке автоматичне дозування порошку хоча і дає високу продуктивність пресування, але не може забезпечити постійність щільності спресованих заготовок, особливо, якщо пресування ведеться до упору. В цьому випадку всяка зміна в характеристиках порошкової шихти (зміна насипної ваги, гранулометричного складу і т. п.) призводить до отримання нестандартної продукції за щільністю.



а – засыпка пресформи; б – пресування; в – випресовка:

1 – матриця пресформи; 2, 3 – пуансони; 4 – плунжер пресу; 5 – плита пресу; 6 – пресовуваний порошок; 7 – живильник дозуючого пристосування

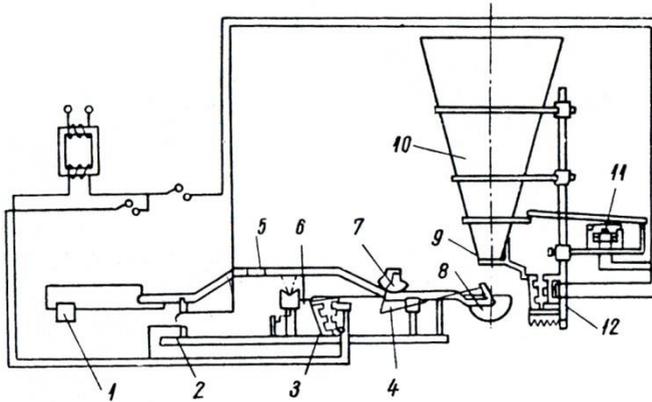
Рисунок 3.3 – Схема об'ємного автоматичного дозування

Найбільш точним методом дозування, що забезпечує отримання однакової щільності виробів, є **вагове дозування**, оскільки таке дозування не залежить від насипної ваги і плинності порошку. Проте у

зв'язку з тим, що вагове дозування більше трудомістке і менш продуктивне, воно рекомендується лише в тих випадках, коли при виготовленні виробів даються жорсткі допуски за щільністю і за розмірами. Вагове дозування може проводитися як ручним способом, так і автоматично. При ручному ваговому дозуванні навішування порошку зважується на технічних вагах. Узяття навішування і засипка порошку в пресформу проводиться за допомогою спеціальних совочків. Недоліком ручного дозування є низька продуктивність. Тому найбільше поширення знаходить автоматичне вагове дозування.

На рис. 3.4 приведена схема автоматичного вагового дозатора типу коромисла. При порожній дозуючій посудині 8 контакт 2 замкнено і живлячий струм поступає до котушок 11 і 12. При проходженні струму утворюється магнітне поле, під дією якого відкривається заслінка 9, а для збільшення швидкості витікання порошку бункеру 10 повідомляється вібрація. При наповненні дозуючої посудини 8 заданою по вазі кількістю порошку важіль опускається, розриває контакт 2, внаслідок чого поступання струму в ланцюг заслінки припиняється, і вона під дією пружини повертається назад, закриваючи отвір у бункері. Одночасно починає спрацьовувати механізм перекидання дозатора, виконаний у вигляді кулачка аретира 7 і системи тяги 4, керованих електромагнітом 3. Після звільнення дозатора від порошку коромисло вагів під дією противаги повертається в первинне положення, контакт 2 замикається і цикл повторюється. Дозатор подібного типу придатний для вагового дозування порцій порошку вагою від 5 до 500 г з продуктивністю до 600 навішувань в годину. Погрішність в дозуванні навішувань не перевищує 0,2...0,5 %.

Продуктивність пресування при ваговому дозуванні може бути підвищена застосуванням блоку пресформ, який дозволяє одночасно робити декілька операцій: дозування, пресування і випресовку виробів. Для полегшення засипки порошку в пресформи можуть застосовуватися всілякі додаткові пристрої, наприклад воронки, або в самій склянці пресформи роблять відповідне конічне або воронкоподібне розширення каналу у завантажувального кінця.



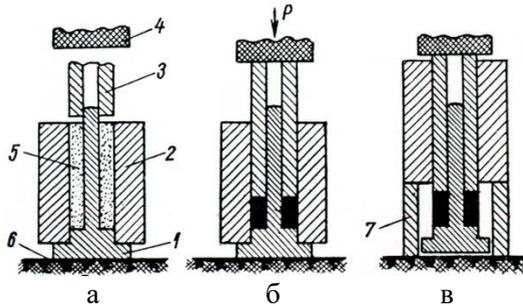
- 1 – противага; 2 – контакти; 3 – електромагніт; 4 – система тяг;
 5 – коромисло; 6 – стойка; 7 – кулачок аретира; 8 – чашка;
 9 – заслінка; 10 – живлячий бункер; 11 – котушка вібратора;
 12 – котушка заслінки

Рисунок 3.4 – Схема автоматичного вагового дозатора :

3.3 Закономірності пресування порошків

При пресуванні необхідно отримувати заготовки і вироби заданої форми і розмірів з рівномірною щільністю і міцністю за усім об'ємом. Для цього в зібрану і встановлену на плиту пресу пресформу засипається певна порція приготованої порошкової шихти і встановлюється пуансон (рис. 3.5 а), через який від пресу на порошкову шихту передається відповідний тиск і під дією навантаження шихта пресується в заготовку (рис. 3.5 б).

Після витримки при заданому тиску навантаження знімається, пресформа встановлюється на кільце і знову дається тиск на пуансон для виштовхування з пресформи спресованої заготовки (рис. 3.5 в).



а – засипка порошку і установка пуансона; б – пресування порошку у виріб; в – випресовка виробу:

1 – вкладиш; 2 – матриця пресформи; 3 – пуансон; 4 – плунжер пресу; 5 – пресований порошок; 6 – плита пресу; 7 – кільце

Рисунок 3.5 – Схема одностороннього пресування

3.4 Залежність між тиском пресування і щільністю пресовок

Дослідження процесу пресування при односторонньому застосуванні тиску показує, що збільшення щільності заготовок з підвищенням питомого тиску відбувається нерівномірно. На етапі пресування (рис. 3.6) саме невелике підвищення тиску вже викликає значне збільшення щільності пресовок, а при подальшому пресуванні, навпаки, навіть дуже великий тиск призводить лише до незначного збільшення щільності пресовок. Така зміна щільності пресовок від тиску пресування пояснюється рядом послідовних етапів пресування, які можуть бути наочно представлені за допомогою моделей Зеєліга (рис. 3.7).

При засипці порошку в пресформу його частки в порожнині пресформи розташовуються хаотично, утворюючи при цьому так звані містки або арки. Щільність засипаного порошку в цьому випадку дорівнює його насипній вазі (рис. 3.7 а). Застосування зовнішнього тиску незначної величини до такого вільно насипаного порошку призводить до різкого підвищення його щільності. Це пояснюється тим, що на початку пресування при невеликих тисках ущільнення порошку відбувається за рахунок переміщення часток одна відносно одній, які заповнюють порожнечі і пори. Таке переміщення часток під дією навантаження, що додається, протікає в об'ємі пресування

нерівномірно. Частки, що знаходяться в особливо сприятливих умовах, переміщуються в довколишні порожнечі з невеликим тертям, між собою, а тому швидкість їх переміщення у напрямі пресування приблизно дорівнює швидкості переміщення пуансона. Швидкість переміщення інших часток, що знаходяться в тісному контакті одна з одною і особливо із стінками пресформи, значно нижче. Робота пресування на цьому етапі в основному витрачається на подолання сил механічного тертя між частками.

У міру збільшення щільності пресовок і підвищення тиску пресування відбувається руйнування містків і арок, проникнення часток в дрібні пори, і починається переміщення несприятливо розташованих часток (рис. 3.7 б, в, г). При цьому велика частина роботи пресування витрачається на подолання тертя часток об стінки пресформи.

На подальших етапах пресування у міру підвищення тиску відбувається якісна і кількісна зміна меж між частками. За рахунок тертя часток при зміщенні одна відносно одної їх поверхні дещо згладжуються, окисні плівки здираються, контакти між частками в цих місцях з неметалічних переходять в металеві.

Зближення часток, а також якісна і кількісна зміна контактних поверхонь призводить до появи сил міжатомної взаємодії.

В результаті цього опірність порошку зовнішньому тиску збільшується, і підвищення щільності пресовок загальмовується. Частина роботи пресування на цьому етапі витрачається на накопичення залишкової напруги.

Пресування при дуже великих тисках викликає крихке руйнування часток порошків з твердих металів і пластичну деформацію часток з м'яких металів (рис. 3.7 д). Робота пресування в даному випадку в основному витрачається на деформацію і руйнування часток. На цьому етапі наростання ущільнення пресовок зі збільшенням тиску відбувається дуже повільно і поступово абсолютно припиняється. Уповільнення ущільнення порошків при високих тисках пов'язане зі збільшенням міцності виробів і підвищенням твердості металу у зв'язку з сильним наклепанням.

Відмінність в пресуванні окремих матеріалів полягає лише у величині тиску, необхідного для досягнення певної щільності пресовок. Чим пластичніший матеріал порошку, тим при нижчих тисках починається ущільнення порошків за рахунок деформації часток. При

пресуванні порошків з м'яких металів (олово, свинець і т.п.) на щільність пресовок деякий вплив надає швидкість застосування навантаження: при повільному пресуванні пресовки виходять щільнішими, ніж при швидкому.

Величина часток порошку лише побічно справляє вплив на необхідний тиск пресування для отримання певної щільності пресовок. З підвищенням дисперсності часток зменшується насипна вага порошку, збільшується питома поверхня і поверхня тертя часток, а отже для отримання пресовок заданої щільності потрібний більш високий тиск.

3.5 Тертя об стінки пресформи і бічний тиск при пресуванні

При пресуванні порошків в пресформах частина прикладеного тиску витрачається на так званий бічний тиск, який впливає на стінки пресформи.

При застосуванні для пресування циліндричних пресформ для розрахунку бічного тиску В.Н. Гончарова встановила наступну формулу:

$$P_{\text{біч}} = \frac{UE(b^2 - a^2)}{2a^2b} \quad (3.3)$$

де U – деформація зовнішнього радіусу пресформи в см;
 a – внутрішній радіус каналу матриці пресформи в см;
 b – зовнішній радіус матриці пресформи в см;
 E – модуль пружності матеріалу пресформи в кГ/см^2 .

Залежність бічного тиску від загального тиску пресування має лінійний характер. Причому величина бічного тиску не є постійною за висотою пресованих брикетів, а зменшується від верху пресформи, тобто від місця застосування тиску, до нижньої частини пресформи. Так, наприклад, у верхній частині брикету безпосередньо у пуансона бічний тиск складає приблизно 38 % від прикладеного тиску пресування, а в нижній частині брикету він зменшується до 15...20 %. Таке пониження бічного тиску пояснюється падінням загального тиску пресування по висоті брикету, що викликається тертям часток порошку одна об одну і об стінки пресформи.

У ряді робіт показано, що втрати тиску на подолання сил тертя між частками порошків і стінками пресформи можуть досягати значної величини – до 60 % від зусилля пресування.

Тертя між частками порошків і стінками пресформи називається зовнішнім тертям, а тертя між самими частками порошкової шихти – внутрішнім. Коефіцієнт внутрішнього тертя може у декілька разів перевершувати коефіцієнт зовнішнього тертя, що пояснюється великою розвиненістю поверхні часток.

Внаслідок зниження тиску пресування по висоті пресованого брикету і наявності зовнішнього тертя з'являється нерівномірна щільність спресованого брикету за його об'ємом. На рівномірність розподілу щільності за об'ємом справляють вплив також сили тертя, що виникають на поверхнях зіткнення пуансонів і торцевих поверхонь брикету.

Великою кількістю досліджень встановлено, що при односторонньому пресуванні найбільшу щільність по висоті мають верхні шари пресовок, до яких безпосередньо через пуансон передається тиск пресування, і найменшу щільність мають нижні шари пресовок.

У горизонтальній площині (за діаметром) щільність пресовок також не є однорідною. У верхніх шарах, дотичних до торця пуансона, щільність пресовок значно зростає від центру до країв (до периферії), а в нижній частині, навпаки, щільність по діаметру пресовок збільшується від периферії до центру (рис. 3.8).

Великий вплив на розподіл щільності чине відношення висоти h пресованого виробу до його площі S пресування. Чим більше відношення $\frac{h}{S}$, тим менш однорідну щільність має спресований виріб. У зв'язку з цим при пресуванні деталей, у яких висота у багато разів більше діаметру, застосовують двостороннє пресування (рис. 3.9). При двосторонньому пресуванні досягається більш рівномірний розподіл щільності, хоча і в цьому випадку в середині пресовки утворюється зона зниженої щільності. Причому при двосторонньому пресуванні для досягнення такої ж щільності, як при односторонньому пресуванні зусилля тиску пресування потрібно на 30...40 % менше.

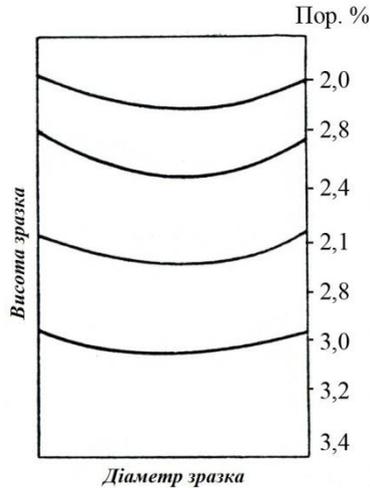
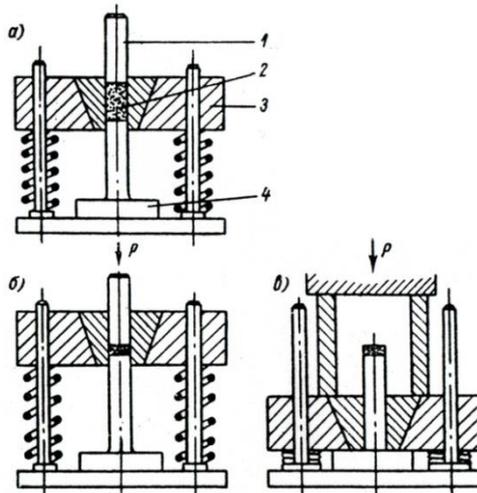


Рисунок 3.8 – Схема розподілу щільності по перерізу брикету, спресованого при односторонньому пресуванні



а – засипка порошку і установка пуансона; б – пресування порошку у виріб; в – виштовхування пресовки:

1 – пуансон; 2 – порошкова шихта; 3 – матриця пресформи; 4 – нижній пуансон

Рисунок 3.9 – Схема двостороннього пресування

Істотний вплив на отримання однорідніших пресовок за щільністю надають змащувальні речовини (машинна олія, стеарин і т.п.), що вводяться в порошок, а також чистота обробки стінок пресформи і їх змащування перед засипкою порошку. Наявність мастила і хороша обробка внутрішньої поверхні пресформ призводить до зменшення коефіцієнта тертя часток порошку об стінки, а отже, і зменшує падіння тиску пресування по висоті пресування.

3.6 Випресовка виробів і пружна післядія

Завершальним етапом процесу пресування є випресовка (виштовхування) спресованого виробу з пресформи. Для того, щоб зробити випресовку виробу, необхідно прикласти певний тиск, який називається тиском виштовхування. Тиск виштовхування пропорційний тиску пресування і залежить від коефіцієнта тертя часток порошку об стінки пресформи і коефіцієнта Пуассона матеріалу порошку. Якби при знятті зовнішнього тиску пресування з пресованим виробом не відбувалося ніяких змін, то й тиск виштовхування за своєю величиною повинен би дорівнювати втраті тиску на тертя порошку об стінки пресформи. Проте, як відомо, при пресуванні енергія тиску витрачається як на подолання зовнішнього і внутрішнього тертя, так і на пластичну і пружну деформацію часток порошку. Пластична деформація призводить до ущільнення пресовки, а пружна, накопичуючись, урівноважує зовнішній тиск пресування.

При знятті зовнішнього тиску пружні сили, звільняючись, прагнуть збільшити об'єм спресованого виробу. Але оскільки виріб знаходиться в порожнині матриці пресформи і її стінки перешкоджають розширенню виробу вище, то збільшення об'єму проявляється у збільшенні висоти виробу. Проте і по висоті виробу розширення відбувається не повністю, а тільки частково, поки пружні сили не урівноважаться силами тертя часток об стінки пресформи. Досягши рівноваги цих сил збільшення висоти виробу припиняється.

Зазвичай залежно від природи і властивостей порошкової шихти тиск виштовхування складає від 20 до 35 % від тиску пресування.

Зміна розмірів спресованого виробу під впливом внутрішньої напруги після зняття зовнішніх сил називається пружною післядією. Явище пружної післядії супроводжується збільшенням розмірів

виробів після їх випресовки з пресформи.

Відносна зміна лінійних розмірів виробів внаслідок пружної післядії може бути визначена за формулою:

$$\delta_1 = \frac{\Delta l}{l_0} 100 = \frac{l_1 - l_0}{l_0} 100 \quad (3.4)$$

де δ_1 – величина пружної післядії;

Δl – абсолютне розширення тіла по довжині або діаметру;

l_0 – довжина (діаметр) до зняття зовнішніх сил пресування, коли виріб знаходиться в пресформі;

l_1 – довжина (діаметр) виробу після виштовхування його з пресформи.

Знання величини пружної післядії залежно від складу шихти і умов пресування має велике значення при проектуванні пресформ для обрахунку можливої зміни розмірів виробу після виштовхування з пресформи. Звичайна пружна післядія сильніше проявляється по висоті виробів, чим по діаметру: якщо по діаметру вона не перевищує 2...3%, то по висоті вона може доходити до 5...6 %.

Збільшення розмірів виробів внаслідок явища пружної післядії у більшості випадків відбувається не негайно після виштовхування виробу з пресформи, а триває протяжний час, хоча найбільша зміна розмірів і спостерігається в перший момент. В результаті прояву пружної післядії частково знімається внутрішня напруга і зменшуються контактні поверхні між спресованими частками. Дуже часто пружна післядія супроводжується появою у виробах розшарування і тріщин.

Пружна післядія залежить від характеристик порошкової шихти: дисперсності і форми часток, змісту оксидів, твердості матеріалу часток, а також тиску пресування, наявності мастил і т. п.

Чинники, що збільшують міцність пресовок (велика питома поверхня часток порошку, мала насипна вага, мінімальний зміст домішок, наявність мастил в шихті), зменшують пружну післядію, а протилежні чинники, наприклад висока твердість матеріалу часток порошку, збільшує пружну післядію. Пружна післядія у виробах з порошків крихких і твердих металів завжди більше, ніж у виробах з порошків м'яких і пластичних металів.

Істотне значення на величину пружної післядії, особливо для

порошків з твердих металів, здійснюють мастила, введені в порошкову шихту при пресуванні. Введення мастил від доль відсотка до 1,0...1,5 % від ваги шихти призводить до значного зниження величини пружної післядії – до 50...70 % (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Вплив мастил на пружну післядію при пресуванні виробів з порошоків міді і олова

Тиск пресування		Збільшення об'єму після випресовки, %		
Т/см ²	МПа	без мастила	з мастилом вазеліною олією	з мастилом розчином олеїнової кислоти у бензолі
Мідний порошок				
2,5	250	1,15	1,10	0,25
4,0	400	1,20	1,10	0,35
Олов'яний порошок				
0,5	50	0,91	0,88	0,12
1,0	100	0,96	0,89	0,08

РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ПРЕСУВАННЯ ПОРОШКІВ В ХОЛОДНОМУ І ГАРЯЧОМУ СТАНІ

Нині в практиці порошкової металургії є велика кількість технологічних прийомів пресування порошків, які дозволяють отримувати металопорошкову продукцію, починаючи від готових виробів і кінчаючи заготовками будь-якої форми і розмірів. До таких технологічних процесів пресування відносяться: пресування у відкритих і закритих пресформах, пресування в еластичних оболонках, вальцювання порошків, мундштучне формування прутків, труб, свердел та ін. виробів.

Для отримання виробів(пресовок) методом пресування потрібні інструменти (пресформи) і устаткування (преси, прокатні стани, установки ізостатичного пресування (ізостати) та ін.).

4.1 Пресформи

При ущільненні порошку в простій пресформі одностороннього пресування, показаній на рис. 4.1, матриця забезпечує формування бічної поверхні пресовки і служить для розміщення в її засипній порожнині заданого навішування порошку, нижній пуансон (підставка) формує нижню торцеву поверхню пресування і запобігає висипанню порошку з матриці, а верхній пуансон служить для формування верхнього торця пресовки і передачі на порошок в матриці пресуючого зусилля.

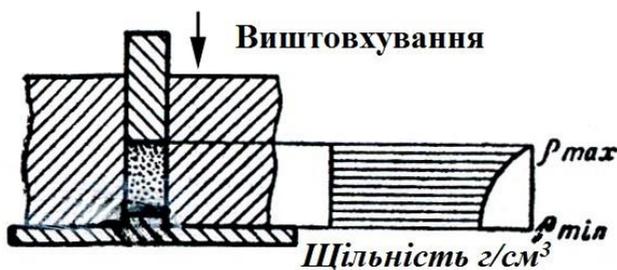


Рисунок 4.1 – Схема одностороннього пресування

Для випресування видаляють нижній пуансон, встановлюють

спеціальну підставку з центральним отвором і верхнім пуансоном виштовхують пресовку з матриці. Якщо аналогічна пресформа змонтована в столі пресу, виштовхування роблять знизу або згори відповідно нижнім або верхнім пуансоном або спеціальним штовхальником. Все більше поширення отримує видалення пресовки за методом стягання матриці з неї.

Схема двостороннього пресування, на відміну від одностороннього, забезпечує більш рівномірний по висоті розподіл щільності заготовки ρ . Виштовхування пресовки може проводитися як вгору, так і вниз (рис. 4.2).

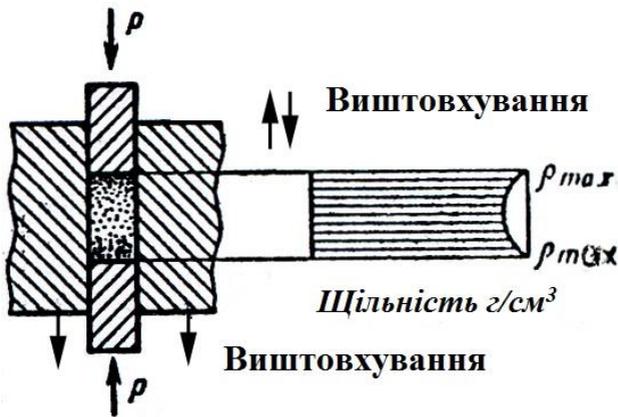


Рисунок 4.2 – Схема двостороннього пресування

Пресформи для виробів з металевих порошків класифікують за наступними ознаками: а) за зв'язком з пресом; б) за числом оформлюючих гнізд; в) за технологічним призначенням (пресування, калібрування).

За зв'язком з пресом пресформи розділяють на знімні і стаціонарні. Знімні пресформи не закріплюють на пресі; після формування виробу їх знімають з пресу для роз'єму, витягання деталі і чергового завантаження порошку. Знімні пресформи застосовують в дослідному і дрібносерійному виробництві.

Стаціонарні пресформи закріплюють на пресі. Їх підрозділяють на напівавтоматичні і автоматичні. Стаціонарні пресформи

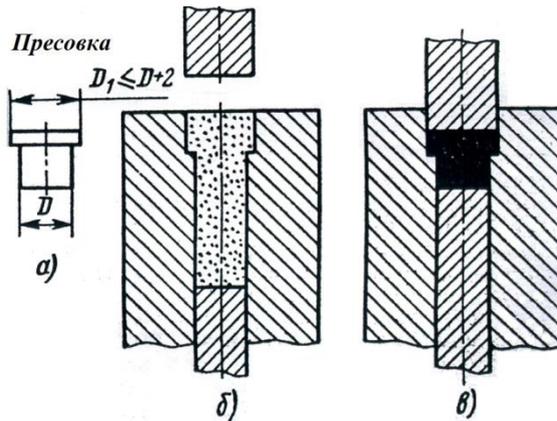
застосовують у великосерійному і масовому виробництві.

За числом оформлюючих гнізд пресформи розділяються на одногніздні і багатогніздні. У одногніздних пресформах за одну операцію пресується одно виріб. У багатогніздних пресформах за одну операцію пресується декілька виробів.

Застосування багатогніздних пресформ підвищує коефіцієнт використання пресу і при великому розмірі партії знижує собівартість виробів.

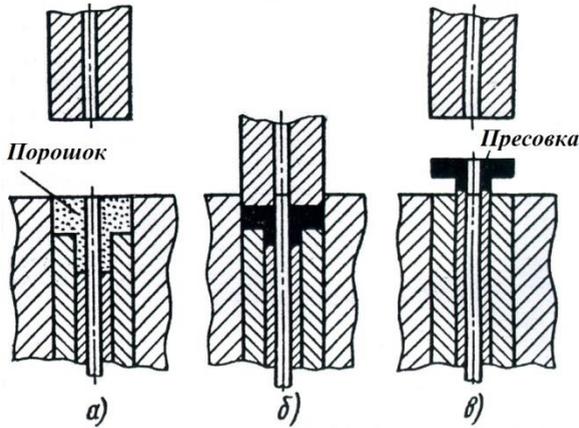
Для виготовлення деталей пресформи застосовують інструментальні і зносостійкі леговані сталі. Робочу поверхню матриці часто піддають хромуванню, сульфидуванню та іншим методам зміцнення. Її твердість повинна складати 58...63 HRC, інакше матриця швидко зношується. Широке поширення мають матриці з твердих сплавів, термін служби яких в десятки разів більше, ніж сталевих. Пуансони після термообробки повинні мати твердість 55...57 HRC.

На рис. 4.3 представлена схема пресування виробу з фланцем за допомогою двох пуансонів, на рис. 4.4 – за допомогою верхнього пуансона і нижнього подвійного пуансона – отримання порожнистого виробу з фланцем. Внутрішній нижній пуансон служить для отримання порожнини у виробі.



а – виріб з фланцем, висота якого не перевищує 25% загальної висоти; б – момент засипання; в – момент закінчення пресування

Рисунок 4.3 – Схема пресування різних виробів



а – момент засипки; б – момент стискування; в – момент виштовхування

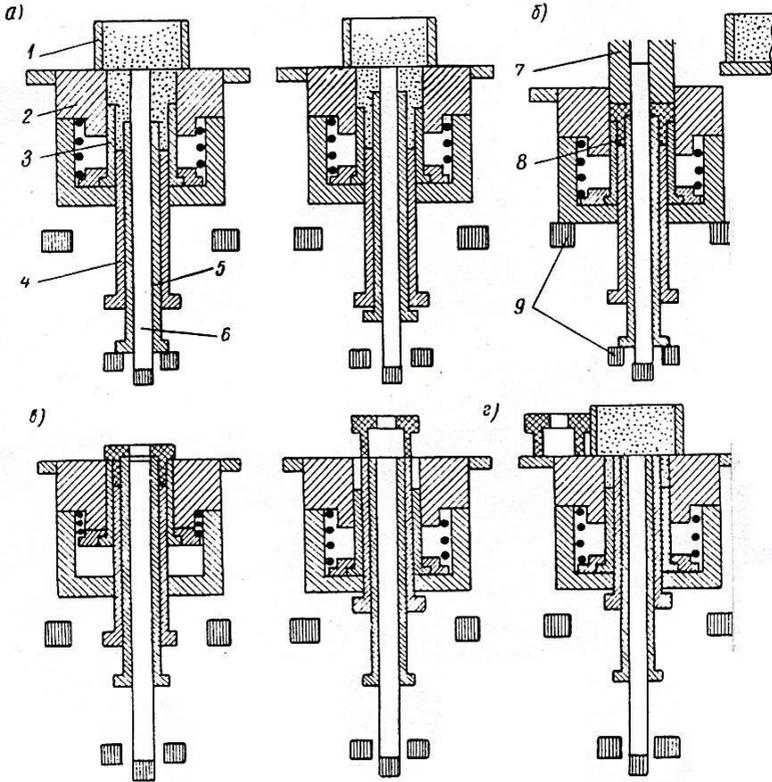
Рисунок 4.4 – Схема пресування виробу з широким фланцем і невеликою висотою

Для отримання виробу з наскрізним отвором, внутрішнім і зовнішнім уступами (рис. 4.5) виконуються операції:

- 1 – засипка порошку в касету 1 і матрицю 2;
- 2 – пресування рухливим центральним стержнем 5;
- 3 – видалення касети 1, пресування верхнім порожнистим пуансоном 7 і в результаті опускання пресформи на упори 9;
- 4 – випресовка (виштовхування) виробу 8 виштовхувачем 4 – часткова випресовка;
- 5 – повна випресовка виробу;
- 6 – видалення виробу 8 за допомогою касети 1.

Пресуванням в пресформах можна отримувати багат шарові вироби з порошкових шихт різного складу. Можливість отримання багат шарових деталей, у яких кожен шар володіє своїми, відмінними від іншого шару, механічними і фізико-хімічними властивостями, є позитивною особливістю такого методу пресування. Сучасна промисловість дуже часто до однієї і тієї ж деталі пред'являє декілька різних вимог, які не можуть бути задоволені одним і тим же матеріалом. Так, наприклад, іноді вимагається, щоб виріб в одній частині був немагнітним, а в іншій – володів яскраво вираженими магнітними

властивостями. У таких випадках одну частину деталі роблять, наприклад з мідного порошку, а іншу – з феромагнітного матеріалу, наприклад із залізного порошку.



а – засипка порошку в пресформу; б – пресування; в – випресовка (виштовхування); г – видалення виробу:

1 – касета; 2 – матриця; 3 – втулка матриці; 4 – виштовхувач; 5, 6 – пересувний і нерухомий центральні стержні; 7 – верхній пуансон; 8 – виріб; 9 – упори

Рисунок 4.5 – Пресування виробів складної форми з наскрізним отвором і внутрішнім і зовнішнім уступами

4.2 Преси

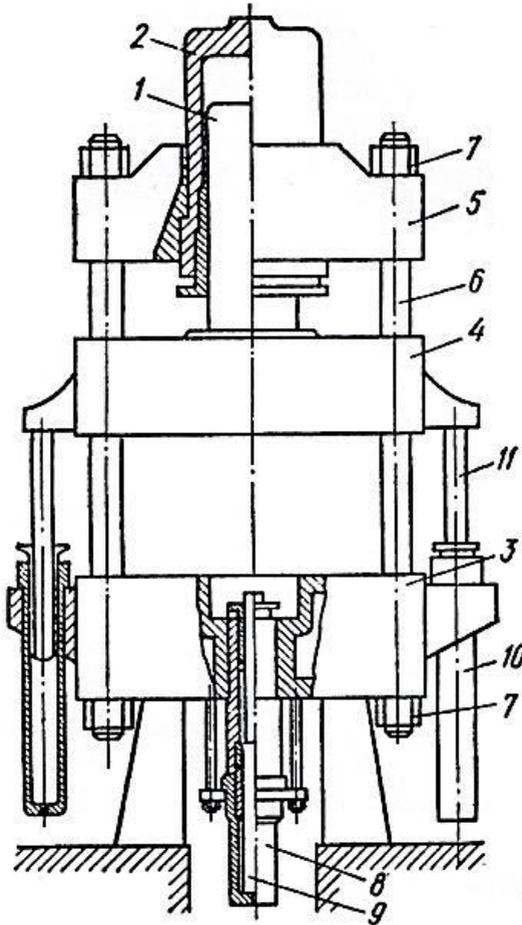
Основним призначенням пресуючих пристроїв є технічне рішення з їх допомогою складного завдання перетворення порошку в заготовку заданих форм, розмірів і властивостей. Це досягається конструкцією преса, яка повинна забезпечувати достатній тиск на порошок, можливість регулювання засипки порошку в матрицю, ходу і швидкості пресування і виштовхування брикету, синхронізація ходів складених пуансонів, жорсткість конструкції і її стійкість проти абразивного зносу під впливом пресованого матеріалу, простоту систем змащування і зручне розташування механізмів управління і регулювання.

Гідравлічні преси. Дія гідравлічного пресу ґрунтована на законі гідростатичного тиску Паскаля (1698): зовнішній тиск на рідину передається на всі боки нею рівномірно. У порошковій металургії частіше використовують вертикальні преси верхнього тиску (рис. 4.6) із зусиллям від 39,24 кН до 100 МН – 10 кг/мм². У пресі нижнього тиску робочий циліндр розташований знизу, верхня плита нерухома, а переміщається стіл пресу.

Для переміщення плунжера пресу використовують робочу рідину (воду, олію або емульсії); воду, хоча вона і дешева, застосовують рідко, оскільки вона викликає посилене кородування трубопроводів і конструктивних вузлів пресу. Найбільш поширені преси, в яких для створення тиску застосовують олію (особливо для пресів з індивідуальним приводом) або емульсії для пресових установок з груповим приводом. Зусилля пресування створюється робочою рідиною високого (20 або 32 МПа) або низького (0,8 МПа) тисків, що подається в гідравлічну систему горизонтальними або вертикальними насосами плунжерного (скальчастого) типу, а також ротаційними насосами. Номінальну величину зусилля преса P_n , кН, визначають за формулою

$$P_n = \pi D^2 p_p / 40 \quad (4.1)$$

де p_p – робочий тиск рідини, МПа;
 D – діаметр плунжера преса, см.



1 – робочий плунжер; 2 – робочий циліндр; 3 – стіл; 4 – рухома плита; 5 – нерухома поперечина; 6 – колона; 7 – гайка; 8 – виштовхувальний циліндр; 9 – виштовхувальний плунжер; 10 – циліндр зворотної дії; 11 – плунжер циліндра зворотної дії

Рисунок 4.6 – Схема гідравлічного преса верхнього тиску

Через втрати тиску на подолання тертя в робочому циліндрі дійсне зусилля, що розвивається пресом, приблизно на 15 % нижче номінального. У процесі пресування створюване зусилля контролюють

за манометром, що фіксує тиск робочої рідини на плунжер преса. Знаючи величину тиску, необхідного для формування пресовки із заданими параметрами, яка залежить від властивостей порошку і може бути визначена експериментально або розрахована за математичними залежностями щільності від тиску пресування, знаходять необхідний манометричний тиск пресування:

$$p_m = p S_{\text{пр}} / S_{\text{пл}} \quad (4.2)$$

де p_m – тиск пресування, тобто необхідне зусилля пресування на одиницю площі перерізу пресовки, перпендикулярного напрямку докладання зусилля (наприклад при вертикальному застосуванні зусилля – на одиницю площі поперечного перерізу пресовки);

$S_{\text{пр}}$ – площа перерізу пресовки, перпендикулярного напрямку докладання зусилля пресування до неї;

$S_{\text{пл}}$ – площа поперечного перерізу пресуючого плунжера пресу.

Приклад. Визначити величину манометричного тиску пресування на вертикальному гідрпресі з плунжером діаметром $D = 16$ см пресовки діаметром $d = 8$ мм, якщо тиск пресування повинен скласти 400 МПа. Відповідно до формули 4.2:

$$p_m = 400 \frac{\pi d^2 / 4}{\pi D^2 / 4} = 400 \cdot \frac{0,8^2}{16^2} = 1 \text{ МПа}$$

Механічні преси. За типом приводу механічні прес-автомати, що мають широке застосування в порошкострої металургії, прийнято підрозділяти на кривошипні, кулачкові і фрикційні. Номінальне зусилля таких пресів від 98,1 до 981 кН.

Гідравлічні преси в порівнянні з механічними мають більш високе зусилля пресування, дозволяють регулювати час витримки під зусиллям пресування, але мають меншу продуктивність (10-15 пресовок за хв.). Механічні преси при меншій приблизно на порядок потужності мають продуктивність до 100 пресовок/хв. Гідропреси застосовують при виробництві великих виробів, механічні – дрібних виробів (рис. 4.7).

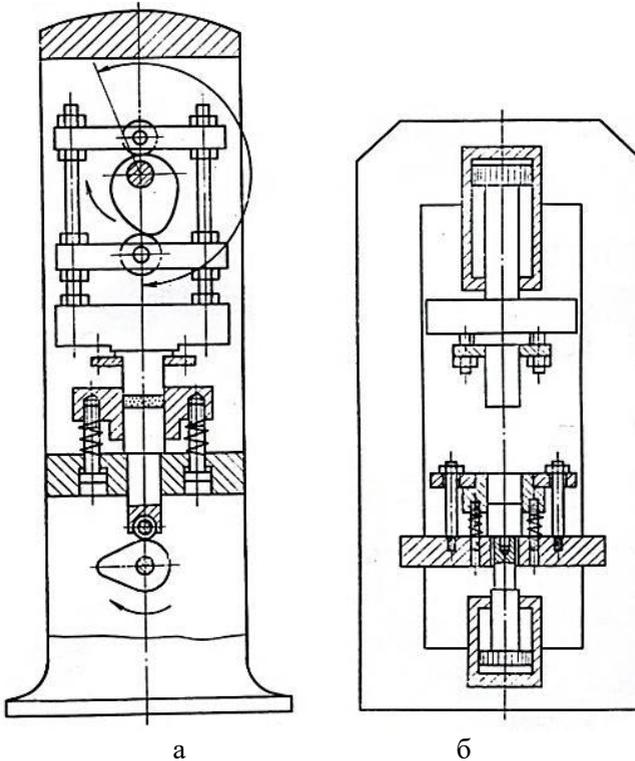


Рисунок 4.7 – Принциповий пристрій ексцентрикового (а) і гідравлічного (б) пресів (по Краллю)

4.3 Холодне пресування в закритих пресформах

Серед численних методів пресування порошкової шихти пресування в закритих пресформах знаходить найбільше застосування. Це пояснюється тим, що такий метод пресування забезпечує отримання пресовок, за формою і розмірами (з урахуванням зміни розмірів після випресовки і спікання) відповідним готовим виробам. У більшості випадків вироби, спресовані в закритих пресформах, ніякій подальшій механічній обробці не піддаються, а після спікання поступають в експлуатацію або проходять яку-небудь додаткову обробку з метою надання їм спеціальних властивостей (загартування, просочення олією і т. п.).

Пресування в закритих пресформах може бути одностороннім і двостороннім.

Одностороннє пресування застосовується при виготовленні виробів простої конфігурації, у яких відношення довжини або висоти до діаметру або товщини не перевищує числа 3. При односторонньому пресуванні тиск на порошок передається за допомогою одного рухливого пуансона, зазвичай верхнього. Роль нижнього пуансона виконує нерухомий вкладиш, за допомогою якого відбувається тільки формування нижньої торцевої поверхні виробу, але не передача зовнішнього тиску.

При виготовленні виробів із співвідношенням висоти до діаметру більше трьох, а також для отримання виробів складної форми застосовується двостороннє пресування.

Незалежно від способу пресування (одностороннє або двостороннє) при виготовленні виробів в закритих пресформах контроль тиску пресування здійснюється по двох варіантах: 1) застосовуються індикатори або манометри тиску; 2) застосовуються обмежувачі "до упору", які перешкоджають подальшому пресуванню пуансона в матрицю пресформи. Обидва ці варіанти контролю мають свої переваги і недоліки.

При пресуванні за першим варіантом тиск контролюється по манометру і після досягнення заданого зусилля дається витримка, після чого тиск знімається і робиться виштовхування виробу з пресформи. При такому пресуванні забезпечується отримання виробів з більш постійною щільністю і зменшується небезпека руйнування пресформ. Проте пресування з контролем тиску по манометру не дає постійності розмірів пресування за висотою. Висота пресовки при такому пресуванні залежить від багатьох чинників: точність навішування, постійності фізичних і технологічних властивостей порошку, змашування пресформи.

При пресуванні за другим варіантом певні фіксувальні обмежувачі тиску забезпечують отримання постійності точно заданої висоти пресованого виробу. Проте при такому пресуванні можлива велика неоднорідність за щільністю.

Вибір способу пресування визначається властивостями виробів і характером процесу пресування. При масовому виробництві, коли даються невеликі допуски на висоту виробів, доцільно застосовувати пресування до упору, а коли потрібно отримання виробів з точно

заданою щільністю, контроль тиску необхідно робити по манометру.

Пресування до упору забезпечує високу продуктивність і тому дозволяє застосовувати преси будь-якої конструкції. При розрахунку висоти деталей при пресуванні до упору враховується усадка при спіканні і пружне розширення пресовки при видаленні її з пресформи.

Для обліку цих чинників служить наступна формула:

$$h_{\text{пр}} = h - \Delta h_{\text{уп}} \pm \Delta h_{\text{ус}} \quad (4.3)$$

де $h_{\text{пр}}$ – висота пресовки в мм;

h – висота готового виробу в мм;

$\Delta h_{\text{ус}}$ – величина усадки (зростання) виробу при спіканні в мм;

$\Delta h_{\text{уп}}$ – величина пружної післядії в мм.

Зазвичай при пресуванні в пресформах досягши заданого тиску по манометру або досягши обмежувачів тиску дається невелика витримка (5...10 сек) під тиском пресування. Призначення цієї витримки – підвищити щільність пресовок за рахунок повнішого протікання процесів деформації часток.

4.4 Гаряче пресування в закритих пресформах

При пресуванні металевих порошоків значна частина тиску витрачається на деформацію часток порошоків. Підвищення пластичності порошоків знижує питомий тиск на пресування і підвищує щільність пресовок. Тому, застосовуючи методи пресування, сприяючі підвищенню пластичності порошоків і зниженню зусилля пресування, можна при одних і тих же питомих тисках пресування отримати щільніші вироби. До таких методів пресування відноситься гаряче пресування. *Гаряче пресування* є технологічною операцією, при якій поєднуються процеси пресування і спікання виробу. При гарячому пресуванні в ділянці температур, що становлять 0,5...0,8 від абсолютної температури плавлення металу порошку, при порівняно малих тисках пресування є можливість отримувати майже безпористі вироби з щільністю, недосяжною при роздільному веденні процесів пресування і спікання.

За характером процесів гаряче пресування більше наближається

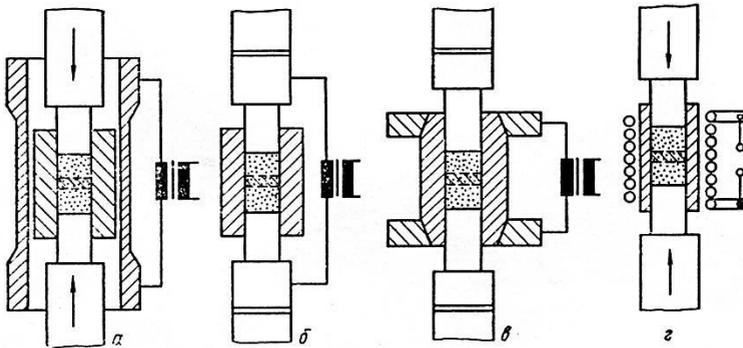
не до пресування, а до спікання, коли під тиском усі реакції спікання завершуються значно швидше, ніж при звичайному спіканні холоднопресованих виробів. Тому час, який потрібний для завершення процесів спікання при гарячому пресуванні, значно скорочується.

Як правило, металокерамічні вироби, отримані гарячим пресуванням, мають більш високу межу міцності, велике подовження, підвищену твердість, кращу електропровідність і точніші розміри, ніж вироби, отримані шляхом роздільного пресування і спікання. Гарячепресовані деталі мають дрібнозернисту будову, велику однорідність і нерідко за механічними властивостями не поступаються міцності литих деталей.

Гаряче пресування (спікання під тиском). При досить високій температурі процеси пресування і спікання можуть поєднуватися, тому використовуються синоніми: спікання під тиском, тепле або гаряче пресування. Спікати під тиском можна як засипані маси порошку, так і пресовані заготовки або заздалегідь спечені деталі. Пресформи з жароміцної сталі можуть працювати при температурах ≤ 600 °С; керамічні і особливо графітові матриці здатні витримувати температури до 3000 °С. Вживані при спіканні під тиском способи нагріву заготовок показані на рис. 4.8. Нагрів до $t > 800$ °С проводять, як правило, прямим пропусканням струму (рис. 4.8 б-г). Щоб уникнути окислення пресованої маси порошку, відповідні пристрої поміщають в корпус із захисним газом. Нерідко, проте, від цього відмовляються і створюють захисну вуглецеву атмосферу, використовуючи плівки з графітових паст або безпосередньо графіт матриць.

Спіканню під тиском піддають порошки, що важко пресуються або погано спікаються. До них відноситься, наприклад, обробка дисперсно-зміцнених матеріалів або різного роду керметов. Гаряче пресування важливе при виготовленні безпористих і високоміцних деталей з твердих сплавів.

Метод гарячого пресування успішно застосовується для отримання біметалічних матеріалів і виробів, виготовлення яких холодним пресуванням з подальшим спіканням часто буває неможливим. Особливо придатне гаряче пресування при виготовленні виробів з порошкових матеріалів, що важко пресуються і погано спікаються, як, наприклад, твердих металоподібних з'єднань (борид, карбіди), тугоплавких сплавів і т. п.



а – непрямий нагрів через трубки або обмотку; б – прямий нагрів (підведення струму через пуансони); в – прямий нагрів матриці; г – індукційний нагрів матриці або заготовки

Рисунок 4.8 – Схема пристроїв для спікання під тиском (по Балльхаузену):

Нагрів при гарячому пресуванні необхідно проводити швидко, для чого іноді застосовують струми високої частоти або ж безпосередньо включають в електричну мережу пресформу, використовуючи її як нагрівальний елемент опору.

Нині при гарячому пресуванні застосовуються графітові пресформи, конструкція яких аналогічна пресформам, вживаним при неавтоматичному холодному пресуванні. Проте графітові пресформи відрізняються низькою міцністю, внаслідок чого швидко зношуються.

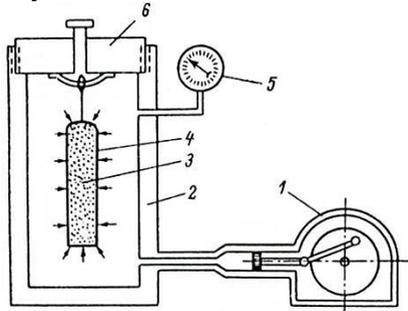
Незважаючи на великі достоїнства гаряче пресування має невелике практичне застосування із-за низької продуктивності, складнощів устаткування, обмеженості форми і розмірів виробів.

4.5 Гідростатичне пресування

Для отримання металокерамічних матеріалів у вигляді заготовок простої форми з рівномірно розподіленою щільністю застосовується гідростатичне пресування. Суть такого пресування полягає в тому, що порошкова шихта, засипана в еластичні оболонки, усебічно обтискається рідиною (водою, олією) при тиску вище 1000...2000 атм.

Основні теоретичні закономірності і установка для

гідростатичного пресування розроблені співробітниками ЦНДІчермету на чолі з Б.А. Бороком. На рис. 4.9 показана одна з схем установки для гідростатичного пресування.

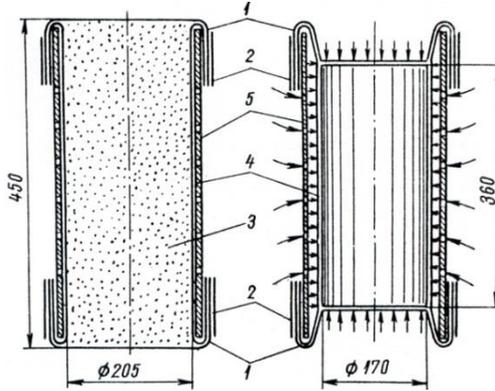


1 – насос високого тиску; 2 – камера; 3 – порошкова шихта; 4 – еластична оболонка; 5 – манометр; 6 – кришка

Рисунок 4.9 – Схема установки для гідростатичного пресування порошків

Гідростатичне пресування окрім отримання однорідної і високої щільності заготовок забезпечує відсутність розшарування, тріщин і інших дефектів, які супроводжують звичайне пресування. Рівномірний розподіл щільності сприятливо позначається на однорідності усадки за усім об'ємом при подальшому спіканні.

При гідростатичному пресуванні застосовуються гумові або пластмасові оболонки з товщиною стінок 0,10...0,20 мм. Перед пресуванням оболонка вводиться в перфоровану сталеву гільзу круглого або квадратного перерізу (рис. 4.10) і кінці її заправляються на зовнішню поверхню гільзи. Після цього на нижній кінець гільзи для формування нижньої торцевої поверхні заготовки надівається гумовий ковпак, який закріплюється за допомогою манжети. Через відкритий верхній кінець гільза заповнюється порошком. Для отримання щільніших заготовок гільзу в процесі заповнення порошком піддають струшуванню на спеціальних вібропристроях. Після заповнення на верхній кінець гільзи надівається гумовий ковпак, аналогічний нижньому. Потім гільзу поміщують в робочу камеру установки (див. рис. 4.9) і піддають усебічному обтисканню.



1 – ковпак; 2 – манжети; 3 – порошкова шихта; 4 – оболонка; 5 – сталева гільза

Рисунок 4.10 – Схема гідростатичного пресування циліндричних заготовок в еластичних оболонках

Методом гідростатичного пресування можна отримувати пресовки діаметром до 600 мм, заввишки до 1200 мм і вагою більше 500 кг. Гідростатичним пресуванням виготовляють труби, фасонні вироби, багат шарові заготовки і напресовки порошкових матеріалів на компактні металеві вироби.

Недоліки методу гідростатичного пресування: трудність витримати розміри заготовки близькими до заданих, і необхідність застосування механічної обробки при виготовленні виробів, точних за формою і розмірам.

4.6 Мундштучне формування (екструзія)

Мундштучним називають формування металевого порошку продавлюванням через отвір, що визначає форму і розміри поперечного перерізу порошкового формування. Металевий порошок заздалегідь змішують з пластифікатором (парафіном, крохмалем, полівініловим спиртом, бакелітом та ін.) якого беруть 6...10 % (по масі). Швидкість продавлювання матеріалу через отвір складає від 2 до 10 мм/с. Більш високі швидкості витискування призводять до появи нерівномірної щільності у формуванні, що викликає нерівномірну усадку і викривлення при її спіканні. Ступінь обтиску K пресованого

матеріалу повинна становити не менше 90 % і визначається за формулою

$$K = [(S - s)/s] 100 \% \quad (4.4)$$

де S , s – площі поперечного перерізу відповідно матриці пресформи і її вихідного отвору (очка).

Дуже ефективно виробництво мундштучним формуванням прутков, труб, куточків і інших великих по довжині виробів з погано пресованих матеріалів, у тому числі тугоплавких металів і з'єднань, твердих сплавів, керметов і т. п. При мундштучному формуванні труб в обоймі 1 (рис. 4.11) з мундштуком змінного перерізу 2 встановлюють зірочку 4 з угвинченою голкою 3. Матриця сполучена з обоймою гайкою 5. Витискування суміші або заздалегідь спресованої заготовки роблять пуансоном 7 через проміжок між голкою зірочки і мундштуком. Стержні пресують в такій же пресформі, але без зірочок з голкою. Висота мундштука в 2,5...4 рази більше діаметру його вихідного отвору. На початку 60-х років для виготовлення цілісних спіральних твердосплавних свердел була запропонована пресформа, що складається із сталевого циліндра 13, запресованого в обойму 12, конуса обтискання 9, мундштука 10 з твердого сплаву ВК6, підстави 11 із Ст. 5 і пуансона 8 із сталі У8 (твердість HRC 56...60).

На процес витискування значною мірою впливають профіль конуса і його кут, який може змінюватися від 40 до 90°. Тиск пресування при постійній мірі обтискання мінімальний для мундштука з кутом конуса 90°. Зменшення кута конуса при незмінній висоті мундштука збільшує міру обтискання і зусилля, потрібне для витискування, внаслідок взаємного заклинювання часток порошку. Звичайний тиск пресування складає 300...500 МПа.

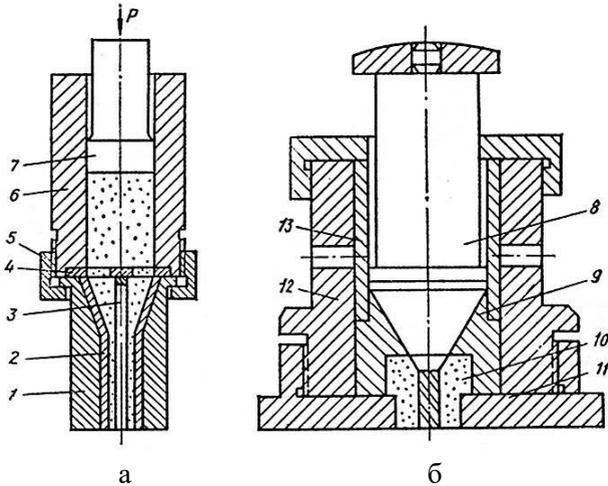
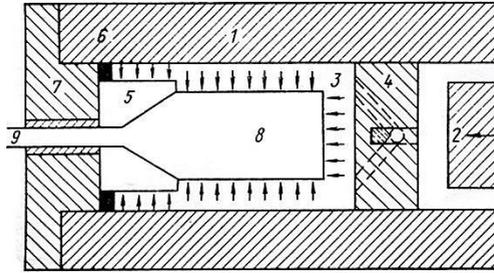


Рисунок 4.11 – Пресформи для мундштучного формування труб (а) і твердосплавних свердел (б)

Як правило, мундштучне формування проводять при підігріванні продавлюваного через очко матеріалу. У разі пресування металів або їх сплавів застосування підвищених температур дозволяє обходитися без пластифікатора. Так, Al і його сплави пресують при 400...600 °С, Cu при 800.900 °С, Ni при 1100...1200 °С, сталь при 1050...1250 °С і т. п. Для пресування хімічно активних металів (Be, Zr, Ti та ін.) застосовують захисні середовища або захисні оболонки (скляна, графітова, з міді, латунь, мідно-залізної фольги та ін.). Після пресування ці оболонки видаляють найчастіше механічним шляхом, проте можливо також їх підбурювання в розчинах, інертних до спресованого металу.

Нові розробки привели до створення ізостатичної екструзії (рис. 4.12). Швидкості пресування складають в основному 5...10 мм/хв. Значно великі швидкості призводять до нерівномірності пресування за поперечним перерізом деталі.



1 – приймальний циліндр; 2 – пуансон; 3 – стискаюча рідина; 4 – пресс-шайба; 5 – матриця; 6 – ущільнення високим тиском; 7 – опорна плита матриці; 8 – заготовка; 9 – виріб

Рисунок 4.12 – Схема пристрою для ізостатичної екструзії шведської фірми ASEA

4.7 Прокатка порошків

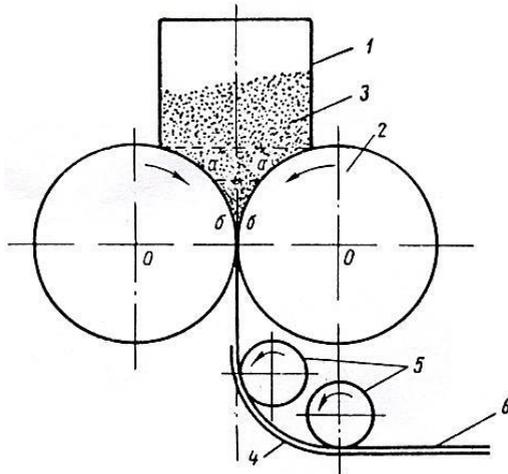
В останні роки велика увага приділяється питанням прокатки металевих порошків. Підвищений інтерес до прокатки порошків пояснюється рядом переваг прокатки в порівнянні зі звичайними методами пресування порошків: 1) прокатка дозволяє отримувати з порошкових металів і сплавів однорідні за щільністю вироби будь-яких розмірів по довжині, порівняно великі по ширині при дуже малій товщині; 2) при прокатці для отримання виробу більшої площі не потрібно потужного пресового обладнання, як це має місце при звичайному пресуванні; 3) висока продуктивність процесу.

Матеріал, отриманий шляхом прокатки порошків, відрізняється цілим рядом властивостей, які не можна отримати при прокатці литого металу. Порошковий метод прокату в порівнянні зі звичайним в ряді випадків дає можливість отримувати більш високі механічні властивості і кращу якість поверхонь виробів завдяки відсутності дефектів, властивих зливковому прокату. Прокаткою порошку можна отримувати листи, стрічки будь-якої заданої пористості, листові фрикційні та антифрикційні вироби, фільтрові і контактні матеріали, акумуляторні пластини.

Суть методу прокатки металевих порошків полягає в тому, що підготовлена для пресування шихта засипається в бункер 1 (рис. 4.13), звідки вона подається в щілину між парою валків 2, що обертаються

назустріч один одному.

Область, обмежена поверхнями ab валків, а по ширині стрічки – бічними упорами – називається осередок деформації. Металевий порошок, просуваючись в осередку деформації, ущільнюється і пресується в стрічку. Виходячи з валків, стрічка потрапляє на направляючу 4, звідки надходить в піч на спікання або змотується в рулони. Прокатку порошків в стрічку можна робити як в холодному, так і в гарячому стані. Спікання холоднокатаної стрічки проводять в печах безперервної дії в захисній атмосфері. У деяких випадках з метою підвищення щільності і поліпшення механічних властивостей спечену стрічку піддають багаторазовій холодній прокатці з проміжними відпалами. Після трьох-чотирьократної прокатки і відпалу механічні властивості стрічки підвищуються в кілька разів, а щільність досягає 100 %.



1 – бункер; 2 – валки; 3 – порошок; 4 – напрямна; 5 – ролик;
б – спресована стрічка

Рисунок 4.13 – Схема прокатки металевих порошків у стрічку

Отримання листів з порошків прокаткою має перевагу, що полягає в скороченні числа проходів при виготовленні тонких листів. Але висока вартість порошків і невисока швидкість обробки є недоліками цього процесу. При звичайних методах виробництва таких матеріалів прокаткою порошків в кожному окремому випадку

необхідні ретельні випробування. Однак для отримання пористих стрічок, біметалевих та триметалевих стрічок (рис. 4.14), а також стрічок з матеріалів, що важко деформуються прокатка порошків є єдино можливим способом.

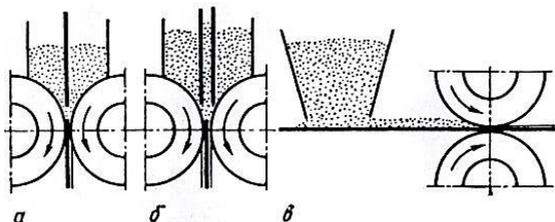
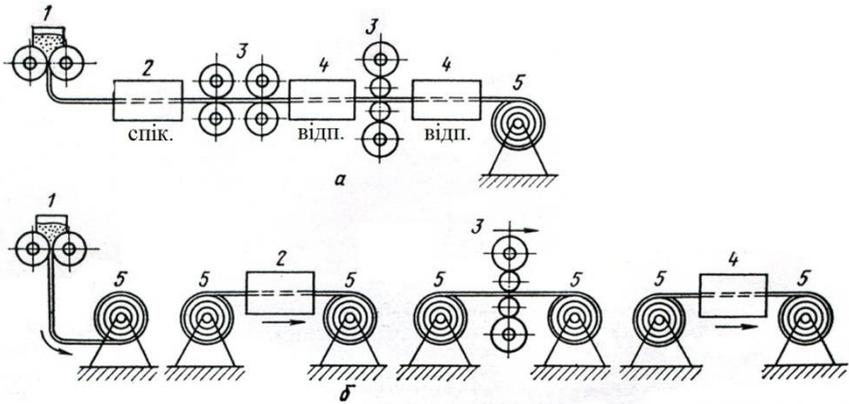


Рисунок 4.14 – Пристрої для прокатки (по Франсену) біметалічної (а) і триметалічної (б) стрічок, накатки підкладки (в)

При промисловій прокатці порошків можна об'єднати в один технологічний ланцюжок власне прокатку зі спіканням сирової стрічки і подальшу холодну прокатку з проміжними відпалами (рис. 4.15); в результаті можна таким шляхом отримати майже безпористу стрічку. Внаслідок різних швидкостей роботи на окремих стадіях процесу, з яких найтриваліша – спікання в печах достатньої довжини, важко повністю використовувати всі агрегати. Доцільніше складувати прокатану сирову стрічку, що піддається намотуванню, а спікання і наступні ступені обробки проводити окремо. У табл. 4.1 представлена більш детальна характеристика отриманої таким шляхом стрічки з нержавіючої хромонікелевої сталі.

Таблиця 4.1 – Дані про виробництво і властивості стрічки з порошку сталі X5CrNiMo18.10

Технологічна операція	v , м/хв	h , мм	ρ г/см ³	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %
Прокатка порошку	6...10	1	6,8...7,2	–	5...10	–
Спікання при 1250...1300 °С впродовж 10 хв	0,1	–	6,9...7,4	180...210	450...500	20...27
Холодна прокатка (60 % деформації) після аустенізації (1050 °С, 5 хв)	30	0,4	7,85	230...260	580...650	37...50



1 – прокатка; 2 – спікання; 3 – холодна прокатка; 4 – відпал;
5 – змотування стрічки в рулон

Рисунок 4.15 – Схеми безперервного (а) і ступінчастого (б) процесів виробництва стрічок з порошків

РОЗДІЛ 5. СПІКАННЯ ПОРОШКОВИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

Після холодного пресування металокерамічні заготовки мають надзвичайно низькі механічні властивості і в деяких випадках можуть знову розсіпатися в порошок при самому незначному зусиллі натиснення. Для підвищення механічної міцності і надання виробам необхідних фізико-хімічних властивостей спресовані заготовки піддаються спіканню.

Спікання проводиться при температурі, що становить 0,7...0,9 від абсолютної температури плавлення металу порошку однокомпонентної порошкової системи або ж температури плавлення основного металу у багатокомпонентній системі порошків. В процесі спікання за рахунок якісної і кількісної зміни контактів, пов'язаної з великою рухливістю атомів при підвищених температурах, збільшується поверхня зчеплення часток, підвищується щільність, і міцність виробів, змінюються їх лінійні розміри і фізико-хімічні властивості. Підвищення щільності і міцності порошкових виробів і зміна їх фізико-хімічних властивостей є результатом цілого ряду процесів, що протікають в ділянці високих температур: дифузії, адгезії, рекристалізації і т. п.

При спіканні в порошковому виробі відбуваються: 1) зміна форми і розмірів часток і збільшення їх контактної поверхні; 2) перетворення контакту між частками з окисного в металевий; 3) зняття залишкової напруги, що виникає при пресуванні за рахунок пружних властивостей часток порошку; 4) об'єднання часток порошку і зміна співвідношення об'єму між порами і компактним металом часток.

5.1 Фізико-хімічні основи спікання

Процес спікання порошкової шихти як спресованої, так і неспресованої, що знаходиться в стані вільного насипання, і складається з ряду явищ, які можуть бути підрозділені на основні і побічні. До основних явищ спікання відносяться: зчеплення часток порошку, сферодизація пор, усадка або зростання виробу. До побічних відносяться такі явища, які не в усіх випадках супроводжують процес

спікання, наприклад десорбція газів, зняття залишкової напруги, утворення твердих розчинів або хімічних сполук.

Різноманіття явищ, супутніх процесу спікання, створює значні труднощі при вивченні і встановленні його закономірностей.

Роботи, проведені останніми роками по вивченню процесу спікання, дозволили встановити, що основним механізмом спікання є перенесення речовини шляхом об'ємної дифузії і шляхом поверхневої самодифузії.

Основна відмінність порошкових тіл від компактних – їх *термодинамічна нестійкість*. На відміну від компактних, порошкові матеріали мають значну питому поверхню і пов'язану з нею велику кількість поверхневих спотворень з малим радіусом кривизни. Разом з цим порошкові метали відрізняються і різними дефектами кристалічної будови: вакансіями, спотвореннями і напруженим станом решітки механічного або хімічного походження і т. д. У зв'язку з цим в процесі спікання металевих порошоків великого значення набуває вільна енергія, пов'язана з поверхнею часток, яка, звільняючись при нагріві часток, разом з відновленням спотворених атомно-кристалічних решіток виявляється основною рушійною силою процесу. Тому спікання з термодинамічної точки зору можна розглядати як процес відновлення атомно-кристалічної структури часток металу і як процес переміщення атомів з енергетично "невигідних" місць в такі місця, де вільна енергія системи мінімальна.

Фізико-хімічна суть процесу спікання однокомпактної порошкової системи схематично може бути розглянута за допомогою наступного прикладу. Припустимо, є три тверді частки А, Б і В (рис. 5.1). До спікання зчеплення між цими частками здійснюється за рахунок сил механічного заклинювання і взаємного тяжіння електричних полів, величина яких в місцях контакту може наближатися до величини міжатомних сил зчеплення компактних металів. Проте число таких контактів мале і міцність між частками за рахунок таких сил виходить дуже незначною.

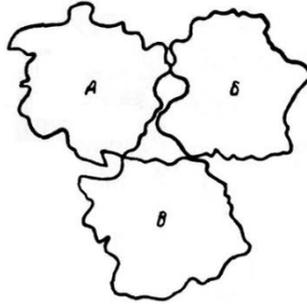


Рисунок 5.1 – Схема спікання часток порошку: стан часток до спікання

Зміна фізичних і механічних властивостей порошкових виробів при спіканні залежить від переміщення атомів металу часток порошку до місць контакту і заповнення пор. У зв'язку з цим механізм перенесення матеріалу в процесі спікання стає одним з центральних питань теорії і практики порошкової металургії, що визначає як кінетику самого процесу спікання, так і усі основні властивості готового виробу. Нині встановлені наступні можливі варіанти механізму перенесення: 1) шляхом поверхневої дифузії; 2) шляхом об'ємної "діркової" дифузії; 3) об'ємною дифузією через решітку; 4) дифузією по межах зерен; 5) випаром і конденсацією; 6) пластичною і в'язкою течією.

Частки металевого порошку *A*, *B* і *B*, як відомо, мають атомно-кристалічну будову. У вузлах атомно-кристалічних решіток розташовуються атоми металу, які увесь час здійснюють коливальні рухи відносно центру вузла решітки. Амплітуда цих коливань визначається температурою металу, з підвищенням якої коливальні рухи атомів збільшуються. Досягши певної температури положення атомів у вузлах решітки стає нестійким і виникає можливість переходу їх з одного вузла в інший. Мірою рухливості атомів в цьому випадку служить швидкість зміщення атомів з цього положення рівноваги.

Середня швидкість v , з якою атом покидає положення рівноваги, виражається формулою:

$$v = ae^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5.1)$$

- де a – коефіцієнт, що характеризує матеріал;
 e – основа натурального логарифма;
 Q – енергія активації, необхідна для зміщення атома з цього положення рівноваги;
 R – газова постійна;
 T – абсолютна температура.

Проте при одній і тій самій температурі нагріву не усі атоми частки порошку мають однакову рухливість. Атоми, розташовані на поверхні частки і особливо на виступах, в порівнянні з атомами, що знаходяться усередині часток, мають підвищену рухливість, тобто вимагають меншої енергії активації, оскільки на них в меншій мірі позначається дія з боку сусідніх атомів. Тому в початковий період спікання найбільше переміщення випробовують поверхневі атоми часток, як що мають максимальний запас вільної енергії.

Таким чином, вже при низьких температурах спікання можливі процеси переміщення (міграції) атомів на контактних ділянках часток внаслідок високої рухливості поверхневих атомів. Атоми, що знаходяться в енергетично "невигідних" позиціях, легко покидають свої місця (вістря, ребра часток і т. п.) і прагнуть зайняти стійкіше положення в западинах часток. У вузьких, клиновидних ділянках міжчасткового простору високо рухливі атоми нерідко колективізуються на обидві сусідні частки, т. е. починають належати одночасно обом часткам. Колективізація атомів за рахунок процесу поверхневої дифузії і є головною причиною зміцнення порошкових тіл при спіканні в ділянці низьких температур. Причому найбільше зміцнення при найменшій витраті енергії спостерігається в тих контактних поверхнях, де кристалічна решітка однієї частки є як би продовженням кристалічної решітки іншої частки.

Проте, як це було показано у ряді робіт, поверхнева дифузія атомів не може бути основою для значного зміцнення і особливо для ущільнення порошкових виробів. Поверхнева міграція атомів відіграє важливу роль тільки в процесі міжчасткового зчеплення, оскільки завдяки поверхневій дифузії може відбуватися збільшення міжчасткових контактів без помітного зменшення сумарного об'єму пор. Поверхня зіткнення контактних ділянок за рахунок міграції атомів згладжується, що збільшує істинну величину металевого контакту, а наявні пори піддаються сферодизації (рис. 5.2).

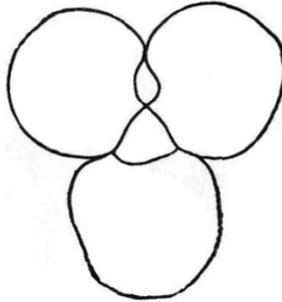


Рисунок 5.2 – Схема спікання часток порошку: стан часток після витримки при низьких температурах спікання

Як правило, зміни об'єму пор за рахунок поверхневої дифузії атомів не відбувається, а якщо і спостерігається деяке зменшення їх об'єму, то це відноситься тільки до сполучених пор. Крім того, може також відбуватися збільшення об'єму великих пор за рахунок зменшення кількості дрібних, що може привести до повного поглинання дрібних пор великими.

Найбільш ефективний прояв поверхневої дифузії спостерігається при низьких і середніх температурах спікання. При високих температурах внаслідок зменшення питомої поверхні часток і великої температурної залежності коефіцієнта об'ємної дифузії отримує переважний розвиток об'ємна дифузія, а значення поверхневої дифузії зменшується. Таким чином, при високих температурах спікання прогресує процес самодифузії, що виражається в зниженні механічній міцності металу часток, підвищенні його пластичності і здатності до об'ємної течії під дією сил поверхневого натягнення. З підвищенням температури сили поверхневого натягнення, що діють на межах твердих, але вже пластичніших і деформованих часток, викликають "затікання" металу часток в пори, їх заповнення і усадку виробу, що спікається.

Я.І. Френкель, розглядаючи процес спікання спресованих порошків, вважає, що при високих температурах внаслідок зниження міцностних властивостей метал порошку поводить подібно до рідини, але в порівнянні з рідиною усі процеси в твердому металі протікають значно повільніше. Швидкість злиття (спікання) часток порошку в стільки разів менше швидкості злиття рідких крапель, в

скільки разів в'язкість кристалічного металу більше в'язкості рідкого металу.

Висуваючи теорію в'язкої течії твердих тіл і вважаючи цю течію аналогічною течії рідини, Я.І. Френкель представляє переміщення металу як переміщення порожнеч – "вакансій", тобто не зайнятих атомами вузлів кристалічної решітки, або як спрямоване переміщення атомів. Згідно цієї теорії переміщення (самодифузія) атомів в кристалічній решітці полягає в послідовному заміщенні ними вакансій.

В той же час в ділянці низьких температур при спіканні дрібних порошоків велику роль відіграє стан поверхні часток і пов'язані з нею процеси. Оскільки при низьких температурах об'ємна дифузія не має ще істотного значення, то перенесення атомів в основному відбувається за рахунок поверхневої дифузії. Процеси випаровування (конденсацій), як і процеси течії металу, в умовах низької температури мають підпорядковане значення. При високих температурах первинна роль належить об'ємній дифузії.

Усадка при спіканні відбувається в дві стадії: спочатку швидка пластична деформація, а потім повільний дифузійний крип (повзучість). Експериментальна перевірка цього явища показала, що усадка при спіканні є результатом протікання нестационарного дифузійного крипу (дифузійної плинності). Загасання усадки з часом пов'язане, з одного боку, зі зміцненням пористого тіла в процесі спікання, а з іншого боку, "загоюванням" дефектів, виправленням кристалічної решітки і зменшенням концентрації вакансій.

Розглядаючи різні теорії спікання, слід брати до уваги також процес рекристалізації, який, накладаючись на дифузійні процеси, впливає на увесь процес спікання. Дослідження, проведені І.М. Федорченко по вивченню процесів рекристалізації у момент спікання показали, що явища рекристалізацій при спіканні спресованих брикетів, маючи відмітні особливості, в той же час мають багато загальних рис з рекристалізацією литих деформованих металів. З підвищенням температури спікання усередині кожної частки порошку, якщо вона є полікристалічним утворенням, починаються процеси збиральної рекристалізації, яка є пересуванням (проростання) меж зерен з однієї частки в іншу при зростанні контактів між частками.

Розвитку збиральної рекристалізації перешкоджають пори і плівки (газові, окисні) на поверхні порошкових часток. Ці чинники, перешкоджаючи зростанню зерен за межі окремих часток,

обумовлюють невеликі розміри зерен в спечених виробках. Пори також перешкоджають міжчастковій збиральній рекристалізації. Тому чим більше часток порошку, тим більше розмір пор і тим слабкіше проявляється збиральна рекристалізація. Металографічні дослідження спечених брикетів з дрібних і великих порошоків показують, що при застосуванні дрібних порошоків контури окремих часток зникають при значно нижчих температурах. Наприклад, при спіканні брикетів з дрібного залізного порошку контури часток зникають при температурі 800°, а у брикетах з великих залізних порошоків контури окремих часток зберігаються навіть при температурі 1200°.

Встановлено, що при спіканні початковий етап збиральної міжчасткової рекристалізації спостерігається при температурі, що становить 0,4...0,5 від абсолютної температури плавлення металу і своїм походженням зобов'язаний поверхневим явищам. Інтенсивний же розвиток цього процесу починається при температурі вище 0,7...0,8 абсолютної температури плавлення.

На відміну від компактних металів в порошкових матеріалах дуже важко встановити температуру початку і кінця зростання зерен. Це пов'язано з тим, що при пресуванні незалежно від тиску значного подрібнення часток порошку не відбувається, особливо для порошоків з пластичних металів. Крім того, різні частки порошку деформуються неоднаково і отримують різну міру наклепання, отже і різну температуру рекристалізації.

5.2 Спікання пресовок з однокомпонентних порошоків

У порошковій металургії нерідко доводиться розробляти технологію для отримання різноманітних виробів з однокомпонентних і багатокомпонентних порошкових шихт, тобто з шихти, що складається з порошоків одного якого-небудь металу або сплаву або з шихти, що складається з порошоків декількох металів або сплавів. При спіканні металокерамічних виробів усі процеси спікання в основному залежать від складу порошкової шихти і від характеристики взаємодії її компонентів.

Вплив температури нагріву на процес спікання. Температура спікання пресовок з однокомпонентних порошкових шихт визначається як природою металу порошку, так і цілим рядом інших

чинників: станом поверхні часток порошку (чиста, окислена), величиною питомої поверхні порошоків, спотворенню атомно-кристалічної решітки і т. д. Деякі порошки з важковідновлюємих металів (хрому, алюмінію), маючи стійку поверхневу плівку оксидів, дуже важко піддаються спіканню навіть при відносно високих температурах, в той же час порошки з легковідновлюємих металів (залізо, мідь) при невеликому поверхневому окисленні легше спікаються, чим з чистою поверхнею.

Залежно від температури нагріву процес спікання пресовок з однокомпонентних порошоків можна розділити на три етапи. Для заготовок, отриманих з порошоків заліза, кобальту, нікелю, міді і інших металів, що мають температуру плавлення вище $1000...1100^{\circ}$, за перший етап спікання приймають нагрів до $100...150^{\circ}$. При цій температурі відбувається деяке збільшення міцності і невелика усадка пресовок, головним чином за рахунок випаровування адсорбованої води з поверхні часток і термічного розширення металу порошоків.

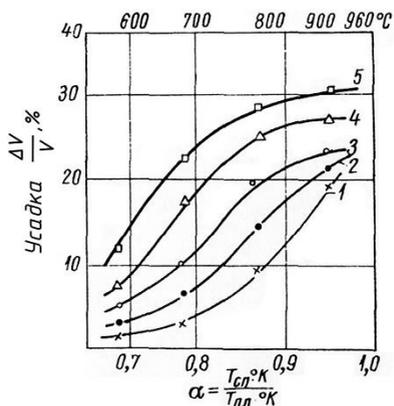
Характерним для цього періоду спікання, особливо для заготовок з порошоків непластичних металів, спресованих при великих питомих тисках, являється деяке підвищення електроопору, що пояснюється, з одного боку, зміною характеру контакту часток, пов'язаного з випаровуванням води, а з іншою, релаксацією що інтенсивно розвивається – зняттям пружної напруги, що призводить до розриву деяких контактних ділянок, а отже, і до загального зменшення контактної поверхні між частками.

Другим етапом спікання вважається нагрів від 150° до температури, що становить $40...50\%$ від температури плавлення металу порошку. У цей період спікання закінчується релаксація пружної напруги, відбувається подальше видалення газів і йде вигорання мастильних і еднальних речовин, введених в порошкову шихту. Електроопір пресованих виробів на другому етапі спікання швидко знижується внаслідок відновлення плівок оксидів і заміни неметалічного контакту металевим, хоча при цьому помітної зміни щільності пресовок і не виявляється.

Третій етап спікання здійснюється в області остаточної температури спікання, яка встановлюється залежно від температури плавлення порошкового металу, фізико-хімічних властивостей порошку, призначення металокерамічних виробів і т. д. Для більшості пористих виробів, що отримуються з однокомпонентних порошкових

шихт, температура спікання береться від 70 до 90 % від температури плавлення металу порошку. Таким чином, усі процеси на третьому етапі спікання здійснюються в ділянці високих температур при збільшеній рухливості атомів і протікають з великою швидкістю. На цьому етапі внаслідок швидкого відновлення оксидів контакти між частками порошку з неметалічних стають повністю металевими, відбувається згладжування вільних поверхонь часток, збільшуються контактні поверхні між зрощеними частками, змінюється форма пор і зменшується їх загальна кількість. Тому третій етап спікання характеризується інтенсивним підвищенням щільності пресовок.

На підставі дослідження спечених металокерамічних виробів різними методами встановлено, що вплив температури спікання на властивості виробів тісно пов'язаний з фізико-хімічними і технологічними характеристиками порошку, питомим тиском пресування і зовнішнім навантаженням, що додається до виробу в процесі спікання (рис. 5.3).



1 – спікання без навантаження; 2 – $P = 0,65$ МПа; 3 – $P = 1,3$ МПа; 4 – $P = 2,3$ МПа; 5 – $P = 3,4$ МПа

Рисунок 5.3 – Вплив температури і тиску на усадку брикетів срібла

З підвищенням температури спікання тим більше відбувається усадка і збільшується щільність виробів, чим менше був питомий тиск пресування. Найбільша усадка спостерігається при спіканні вільно насипаних порошків (рис. 5.4).

Для третього етапу спікання характерна роль процесів зонального відособлення усадки і невпорядковано-локалізованих змін часток, особливо для тонких порошоків. У виробках з тонких порошоків дуже часто в процесі спікання утворюються закриті пори. Тому спікання пресовок з тонких порошоків при більш високій температурі в порівнянні з оптимальною викликає зниження щільності і міцності виробів, а іноді призводить до їх викривлення, розтріскування і інших подібних видів браку. Оптимальна температура спікання дуже тонких порошоків складає приблизно 65...75 % абсолютної температури плавлення металу порошку, а для більшості грубих порошоків лежить біля точки плавлення металу.

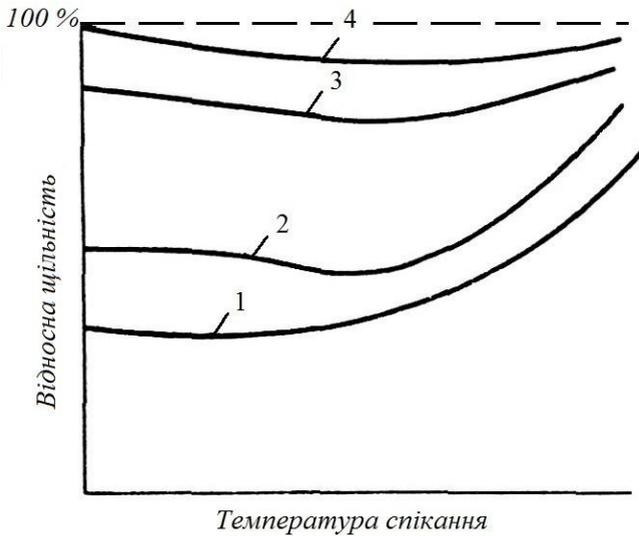


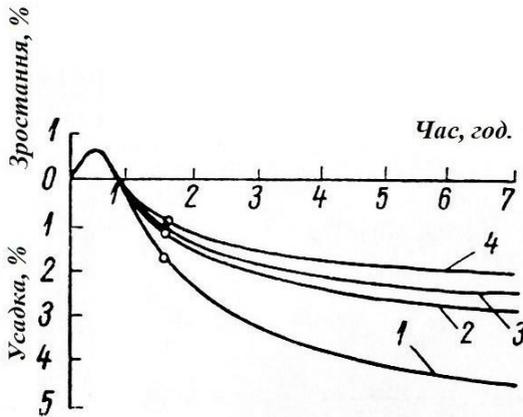
Рисунок 5.4 – Криві залежності відносної щільності від температури спікання:

1 – вільно насипаного порошку; 2 – порошку, спресованого при малих тисках; 3 – порошку, спресованого при високих тисках; 4 – порошку, спресованого при дуже високих тисках

Приведена поетапна схема спікання є умовною і може мати безліч виключень. Усі процеси під час спікання можуть проходити одночасно, але інтенсивність того або іншого процесу визначається

температурним станом виробу.

Вплив часу на процес спікання. На підставі робіт, проведених по дослідженню усадки пресовок залежно від часу спікання, встановлено, що зі збільшенням часу витримки при спіканні при постійній температурі швидкість усадки сповільнюється (рис. 5.5). Найбільша інтенсивність усадки спостерігається в перші хвилини спікання. Така залежність усадки від часу пояснюється тим, що запас поверхневої енергії в одиниці маси порошку визначається не лише дисперсністю порошків, але і значною мірою станом поверхні часток. Порошки з сильно розвинутою поверхнею в процесі витримки при спіканні ущільнюються з найбільшою швидкістю, тому що мають великий запас поверхневої енергії.



1 – $P = 400$ МПа; 2 – $P = 600$ МПа; 3 – $P = 800$ МПа; 4 – $P = 1000$ МПа

Рисунок 5.5 – Ізотермічна лінійна усадка брикетів заліза, спресованих при різних тисках. Температура ізотермічного спікання (момент її настання позначений на кривих кружечками) 890° ($\tau/\text{см}^2 = 100$ МПа)

Швидка усадка виробів на першому етапі спікання вказує на необхідність для отримання максимальної щільності виробів робити швидкий підйом температури при спіканні з метою максимального

збереження спотворень решітки часток до початку ізотермічної витримки.

Практика спікання показує, що при тривалому ізотермічному нагріві після досягнення цілком певної щільності усадка пресовок практично припиняється. Проте, якщо підвищити температуру спікання на 100...150°, спостерігається знову усадка і ущільнення виробу.

На рис. 5.6 показаний вплив ступінчастого нагріву при спіканні на усадку брикетів з срібного порошку при трьох температурах, що послідовно підвищуються – 600, 740 і 880°. Як видно з рисунка, при ступінчастому підвищенні температури спостерігається різке збільшення щільності брикетів.

Великий вплив на щільність виробів що спікаються надають всілякого роду дефекти кристалічної решітки часток порошку. Чим більше має дефектів кристалічна решітка металу порошку, тим інтенсивніше проходить усадка пресовок при спіканні. Попередній відпал порошоків перед пресуванням призводить до стабілізації кристалічної решітки і знижує здатність брикетів до ущільнення при спіканні.

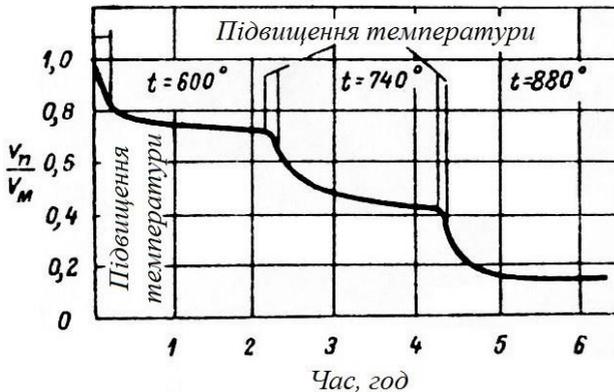


Рисунок 5.6 – Усадка при спіканні із ступінчастим підйомом температури (по В.А. Івенсену)

Механічні властивості порошкових виробів зі збільшенням тривалості спікання змінюються приблизно так само, як і щільність. Міцність пресовок досягає максимального значення за дуже короткий час спікання (рис. 5.7, крива 1), і подальша витримка майже не впливає

на збільшення міцності. Пластичні властивості виробів зі збільшенням витримки при спіканні зростають значно повільніше, ніж міцність (рис. 5.7, крива 2), що пояснюється малою швидкістю видалення газу.

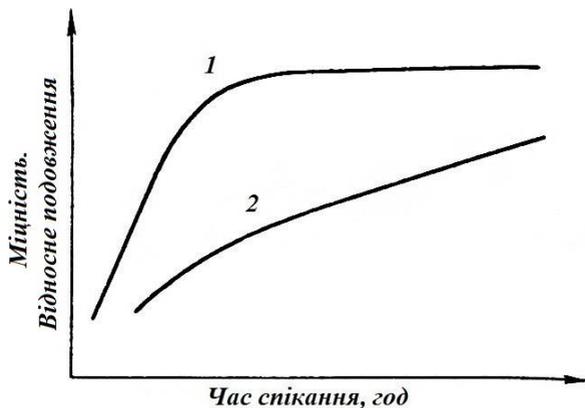


Рисунок 5.7 – Зміна міцності (1) і відносного подовження (2) залежно від часу спікання

Час витримки при оптимальній температурі спікання порошкових виробів на практиці встановлюється залежно від складу шихти, завантаження печі, середовища спікання і т. п. і коливається від декількох хвилин до декількох годин.

Вплив швидкості охолодження після спікання (якщо при цьому не відбувається фазових перетворень) на властивості виробів позначається тільки після короткочасної витримки при температурі спікання. В цьому випадку дуже повільне охолодження, збільшуючи загальний час перебування виробів в ділянці високих температур, іноді може значно підвищити їх щільність і механічні властивості.

РОЗДІЛ 6. ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕСИ СПІКАННЯ

6.1 Зв'язок між тиском пресування і процесом спікання

Дослідження зв'язку між тиском пресування і процесом спікання виробів показують, що багато явищ, що протікають при спіканні, визначаються зусиллям тиску при пресуванні заготовок. Чим вище питомий тиск при пресуванні, тим сильніше проявляється залишкова напруга в частках порошку і тим значніше змінюються закономірності процесу спікання. Особливо сильно залежить від питомого тиску усадка і щільність металокерамічних виробів. Найбільшу усадку при спіканні отримують вироби, спресовані при низьких питомих тисках, ті що мають велику початкову пористість, а найменшу усадку при спіканні і найбільшу щільність в готовому виді мають вироби, спресовані при великих питомих тисках.

М.Ю. Бальшин показав, що між усадкою при спіканні і початковою пористістю пресовок існує лінійна залежність виду $\frac{\Delta V}{V} \approx k\theta$, яка витримується в досить великому інтервалі пористості. Застосування дуже високих тисків пресування призводить до відхилення від цієї залежності і зменшення усадки при спіканні, а при спіканні дуже щільних пресовок з початковою пористістю менше 10 % спостерігається не усадка, а навіть зростання виробів при спіканні.

Вивчення поведінки пор при ізотермічному спіканні показує, що зі збільшенням витримки загальна кількість пор зменшується, а їх середній розмір збільшується. Найменші пори зникають повністю, а пори з розмірами вище певної критичної величини ростуть. Помічається також злиття пор. В процесі спікання форма пор спрощується, тягнучись до сферичної, а самі пори ізолюються один від одного, але ця ізоляція зазвичай буває настільки мала, що навіть при щільності 94...95 % спостерігається помітна газопроникність металокерамічних виробів.

Утворення замкнених або закритих пор, а також міра усадки виробів залежать не лише від умов пресування і спікання, але також і від розміру і форми часток порошку. Найбільшу усадку при спіканні мають вироби, спресовані з тонкозернистих порошоків, наприклад карбонільних. При спіканні пресовок таких порошоків спостерігається

значне вирівнювання пористості як між виробами, спресованими до різної щільності, так і між місцями з неоднорідною щільністю у однієї і тієї ж пресовки.

Найменшу усадку при спіканні виявляють порошки, отримані механічними методами, наприклад у вихрових млинах, що пов'язано з великим наклепанням металу часток, їх своєрідною формою і грубозернистістю порошку.

Підвищення тиску при пресуванні разом зі зменшенням усадки при спіканні забезпечує отримання щільніших готових виробів, проте при дуже великих тисках пресування щільність виробів після спікання може дещо знизитися. Іноді зниження щільності супроводжується розтріскуванням виробів.

У прямій залежності від тиску пресування і початкової щільності пресувань знаходяться усі показники міцності готових спечених виробів: зі збільшенням тиску і підвищенням щільності заготовок твердість, опір розриву і стискуванню готових виробів зростають.

Структура спеченого порошкового виробу сильно залежить від розмірів часток порошоків і від структури пресовки до спікання. Вироби, спресовані з грубих порошоків, після спікання часто зберігають таку ж структуру, яка була до спікання. Структура спечених виробів з тонких порошоків має істотну відмінність від структури неспечених пресовок внаслідок значного зростання зерен, зменшення загальної пористості і утворення великої кількості закритих пор.

6.2 Спікання виробів з порошоків і гомогенних сплавів

У практиці порошкової металургії дуже часто в якості порошкової шихти застосовують матеріали, що є сплавом двох або декількох металів, а також хімічні з'єднання (карбіди, бориди і т. п.). Спікання виробів з металевих сплавів і хімічних сполук можна віднести до варіанту спікання однокомпонентних систем, хоча при цьому в процесі спікання можуть спостерігатися і деякі відмінності від процесу спікання виробів з порошоків чистих металів. Це пов'язано з тим, що рухливість атомів при нагріві сплавів і хімічних сполук інша, чим у чистих металів, тому процеси при спіканні йдуть з іншою швидкістю, а вироби виходять з іншою щільністю і пористістю.

Вивчення кінетики зміни пористості при спіканні брикетів з порошоків чистої міді і з порошоків мідно-нікелевого сплаву (мідь 20 %

нікелю і мідь 40 % нікелю), проведене В.В. Огородніковим, И.М. Федорченко і О.И. Райченко, показало, що зі збільшенням концентрації нікелю в мідно-нікелевому сплаві у зв'язку зі зменшенням коефіцієнта дифузії спостерігається зменшення усадки при спіканні виробів (рис. 6.1).

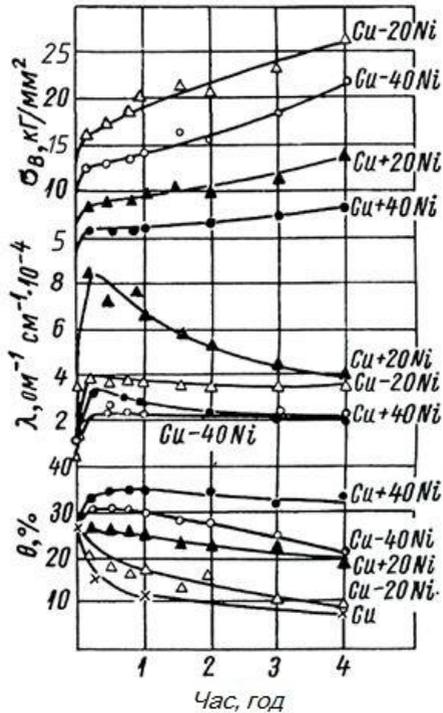


Рисунок 6.1 – Залежність пористості, електропровідності і межі міцності при розтягуванні від тривалості спікання (950°) мідно-нікелевих зразків: Cu-Ni – зразки із сплавів; Cu+Ni – зразки з сумішей порошків

Проте є випадки, коли усадка при спіканні виробів з порошків сплавів і хімічних сполук проходить більше інтенсивно, ніж при спіканні виробів з порошків чистих металів. Це буває тоді, коли порошковий сплав має менший міжатомний зв'язок, а відповідно і підвищену дифузійну рухливість по відношенню до початкових

металів, а також при спіканні порошків, приготованих з хімічних сполук нестехіометричного складу і що мають дефектну кристалічну решітку.

При спіканні виробів з порошків металевих сплавів і хімічних сполук зернистість порошків, температура і тривалість спікання на властивості готових виробів у більшості випадків впливають так само, як і при спіканні пресовок з порошків чистих металів.

В деяких випадках при спіканні пресовок з порошків металевих сплавів спостерігається перетворення однорідного (гомогенного) сплаву в неоднорідний (гетерогенний). Такі перетворення спостерігаються тоді, коли атоми компонентів сплаву мають неоднакову дифузійну рухливість, внаслідок чого поверхні пор і межі зерен збагачуються атомами одного металу, рухливість яких менша, а контактні ділянки між частками – атомами іншого металу – з більшою рухливістю. Проте тривала витримка (впродовж декількох годин) при температурі спікання структурно неоднорідних сплавів призводить до вирівнювання їх структури.

6.3 Вплив атмосфери спікання

Атмосфера буває:

- окислювальна (повітря);
- нейтральна (Ar, N₂);
- відновна (H₂, CO);
- вакуум.

Підвищення міцності спечених виробів з окислених порошків особливо яскраво проявляється при спіканні у відновному середовищі, наприклад у водні. Пояснюється це тим, що відновне середовище, хімічно впливаючи на поверхню часток порошку, знищує окисні плівки, внаслідок чого різко підвищується енергія поверхневих атомів металу, які у момент відновлення можуть навіть знаходитися в газоподібному стані і мати дуже велику рухливість. Внаслідок високої рухливості атоми мігрують поверхнею часток до тих пір, поки не знайдуть положення, що відповідає мінімуму вільної енергії. Такому положенню передусім відповідають ділянки металевого контакту, що виникли при пресуванні або утворилися при спіканні в процесі відновлення оксидів. В результаті міграції атомів контактні ділянки збільшуються, що позитивно позначається на підвищенні щільності і

міцності виробів.

Порівняння спікання в різних середовищах показує, що при спіканні у відновному середовищі досягається велика щільність виробів в порівнянні із спіканням в нейтральному середовищі. На рис. 6.2 показана залишкова пористість брикетів з мідних порошоків, спечених в середовищі аргону і водню: при усіх витримках найменша пористість виробів виходить при спіканні у водні.

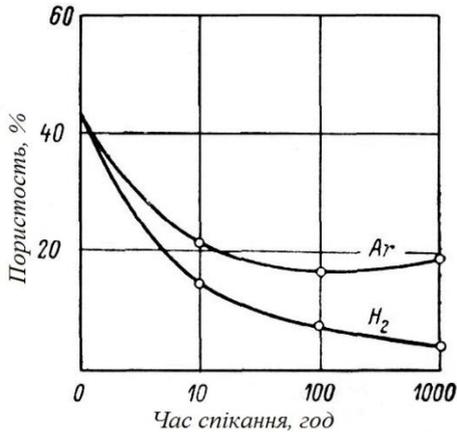


Рисунок 6.2 – Залежність пористості від тривалості витримки при спіканні у водні і аргоні зразків з міді при 1000°

Дуже повно і швидко проходить спікання у вакуумі. Спікання у вакуумі, в порівнянні із спіканням в нейтральному середовищі, у більшості випадків починається при нижчих температурах і дає підвищену щільність виробів. На рис. 6.3 показані результати дослідження процесу спікання порошоків берилію у вакуумі і в атмосфері аргону при 1200° впродовж 3 год. При спіканні у вакуумі, особливо після низьких тисків пресування, відбувається значне збільшення щільності, і досягаються більш високі механічні властивості виробів в порівнянні із спіканням в аргоні. Зміцнення виробів і заміна окисного контакту на металевий особливо швидко проходить при активованому спіканні. Під активованим спіканням

розуміють інтенсифікацію зміни властивостей і щільності виробів шляхом дії на спікання додаткових активуючих чинників.

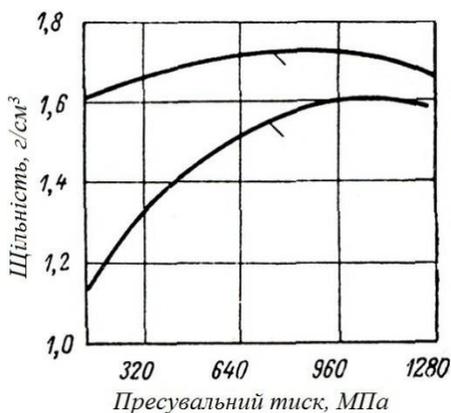


Рисунок 6.3 – Вплив умов спікання у вакуумі (1) і в атмосфері аргону (2) на щільність берилієвих брикетів

Найкращі умови спікання – у вакуумі (видалення газів, дисоціація оксидів), але технічно – важко здійсненні. Тому спікання найчастіше проводиться в захисних середовищах, до яких пред'являються наступні вимоги : 1) безокисний нагрів; 2) відсутність хімічних реакцій з середовищем; 3) невисока вартість; 4) екологічна безпека. Якнайповніше цим вимогам задовольняють: водень, дисоційований аміак NH_4Cl , конвертований природний газ, екзотермічний газ та ін. (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Характеристики, призначення і порівняльна вартість захисних середовищ, вживаних в порошковій металургії

Найменування середовища	Хімічний склад, %	Спосіб отримання	Відносна вартість по відношенню до водню (водень прийнятий за 100 %)	Спосіб доставки до печей	Сфера застосування
Водень (технічний)	100 % H ₂ (домішки - пари води і кисень)	Електроліз водних розчинів	100	На газостанцію в балонах і далі по газопроводах	Універсальне захисне середовище, сильний відновник. При спіканні твердих сплавів, жароміцних і з особливими фізико-хімічними властивостями
Дисоційований аміак NH ₄ Cl	75 % H ₂ + 25 % N ₂	Дисоціація аміаку при температурі 700.750°	Залежно від способу доставки - від 30 до 50	У залізничних цистернах, в автоцистернах, балонах	Замінник водню. При спіканні будь-яких матеріалів окрім тугоплавких металів і металів, що поглинають азот при температурі спікання
Екзотермічний газ	14÷17 % H ₂ + + 10 % CO + + 4÷5 % CO ₂ + + 1 % CH ₄ . Решта – азот – ~ 70 %	Спалювання суміші природного газу або пропану з повітрям без підведення тепла	Залежно від вихідного газу і ступеня осушення - від 5 до 10	По магістралях від установки	Найбільш дешеве захисне середовище. При спіканні металокерамічних матеріалів на основі заліза міді, срібла і т. п.
Ендотермічний газ	30÷40 % H ₂ + + 20÷25 % CO + + 0÷3 % CO ₂ + + 0÷1 % CH ₄ Решта – азот – 35...50 %	Спалювання суміші природного газу або пропану з повітрям с підведенням тепла	Від 5 до 20	По магістралях від установки	При спіканні металокерамічних матеріалів на основі заліза з середнім і високим вмістом вуглецю, кольорових металів і сплавів і т. п.
Конвертований газ	75÷76 % H ₂ + + 22÷23 % CO + + 1÷2 % CO ₂ + + 1,5 % H ₂ O + + 0÷1 % N ₂ + + 0,5 % CH ₄	Конверсія природного газу з парами води при температурі 1100° у присутності каталізаторів	Від 8 до 10	По магістралях від установки	При спіканні металокерамічних матеріалів на основі заліза, міді, твердих сплавів і т. д.
Азот (технічний)	95 % азоту + домішки (кисень, пари води та ін.)	З повітря	Від 20 до 30	На газостанцію в балонах і далі по газопроводах	При спіканні матеріалів на основі нітриду, неметалічних з'єднань і т. п.

6.4 Спінання виробів з багатокомпонентних порошкових шихт

Спінання виробів з багатокомпонентних порошкових шихт, маючи багато спільного із спіканням виробів з однокомпонентних шихт, істотно відрізняється від нього.

В процесі спікання пресовок з багатокомпонентних порошоків може походити утворення твердих розчинів або хімічних сполук між різними компонентами шихти; потім при спіканні багатокомпонентної шихти може з'явитися рідка фаза, яка різко міняє кінетику процесу спікання, оскільки в такій системі спікання супроводжується взаємодією між твердими частками і розплавленим металом.

Спінання багатокомпонентних систем без утворення рідкої фази. При спіканні пресовок з багатокомпонентних шихт без утворення рідкої фази можуть спостерігатися два випадки: 1) компоненти при спіканні мають обмежену взаємну розчинність або абсолютно не розчиняються один в одному і не дають хімічних сполук; 2) компоненти при спіканні можуть утворювати тверді розчини з необмеженою взаємною розчинністю.

Спінання компонентів, що мають обмежену взаємну розчинність або повну нерозчинність, дуже часто має місце при виробництві металокерамічних контактів на основі W–Ag, W–Cu, Mo–Cu, Mo–Ni–Cu, Ag–Cu і т. п. і при виробництві деталей машин на основі Fe–Cu, Fe–Cu–C, Fe–C і т. д. В цьому випадку при спіканні двох або більше металевих і неметалевих компонентів хід спікання і кінцеві властивості спеченого виробу визначатимуться головним чином компонентом, що входить в шихту в найбільшій об'ємній кількості.

Вплив другого нерозчинного компонента, що входить в меншій кількості, зводиться до того, що він ізолює частки першого компонента від взаємного контакту, перешкоджає проходженню дифузійних процесів і утрудняє стягання атомів до місця контакту.

Прикладом подвійної системи з обмеженою розчинністю компонентів є система залізо – графіт, яка широко використовується при виготовленні антифрикційних і конструкційних матеріалів. Добавка до залізного порошку невеликої кількості графіту дещо знижує усадку при спіканні внаслідок ізолюючої дії графіту, а міцносні властивості виробів визначаються температурою спікання, залежно від якої графіт може виступати або у вигляді інертної добавки, або в якості

активного реагуючого компонента. До температур спікання 800...900°, коли вуглець не розчиняється в залізі, графіт поводить як інертна добавка і знижує міцність пресувань. При більш високій температурі спікання, коли α -залізо переходить в γ -залізо, вуглець утворює із залізом твердий розчин, внаслідок чого відбувається підвищення міцносних і пониження пластичних властивостей виробів. До систем з необмеженою взаємною розчинністю компонентів відносяться системи: мідь – нікель, залізо – нікель, кобальт – нікель, вольфрам – молібден, срібло – золото і т. д. При спіканні порошків з таких порошкових систем компоненти, реагуючи між собою, утворюють тверді розчини або хімічні сполуки. Причому утворення твердого розчину або хімічних сполук відбувається при температурах нижче температури плавлення самого низкоплавкого компонента, а також нижче температури плавлення хімічних сполук, що утворилися, або твердих розчинів. Дуже велике значення при спіканні систем з необмеженою взаємною розчинністю компонентів набуває об'ємна дифузія. Час, необхідний для гомогенізації твердих розчинів, отриманих при спіканні порошків з різних металів, залежить від співвідношення швидкостей взаємної дифузії компонентів, величини яких можуть бути дуже різні.

Як вказує М.Ю. Бальшин, при спіканні таких систем усадку порошків, як правило, не досягає величини, відповідній сумарній усадці початкових компонентів, що пояснюється, по-перше, нижчою рухливістю атомів в твердих розчинах в порівнянні з чистими металами, а по-друге, неможливістю отримання при змішуванні однорідної суміші, внаслідок чого при спіканні спостерігається велика кількість контактів, швидкість дифузії через які неоднакова.

Відмінність в швидкості дифузії, а відповідно і усадки, призводить не лише до утворення ділянок з різною щільністю, але і загальному зниженню щільності в усьому об'ємі, а в деяких – до зростання об'єму виробу.

Збільшення витримки при спіканні компонентів з необмеженою розчинністю підвищує міру гомогенізації компонентів, що спікаються: чим вище міра гомогенізації, тим повніше проходить усадка, тим кращі механічні властивості виробів.

У зв'язку з тим, що остаточні властивості при спіканні систем з необмеженою розчинністю компонентів визначаються мірою

гомогенізації, то виявляється, що гомогенізація шихти перед пресуванням дозволяє при остаточному спіканні отримувати щільнішу і одноріднішу усадку, а також однорідніший склад і властивості виробів за усім обсягом. Ще більший ефект спостерігається при використавши в якості порошкової шихти не суміші порошкових компонентів, а порошку, що є гомогенним сплавом заданого складу. Вироби, виготовлені з порошкового сплаву, мають в 2...2,5 рази більш підвищену міцність, ніж виготовлені з суміші порошоків того ж складу.

Спікання багатокомпонентних систем з утворенням рідкої фази. Як показує практика порошкової металургії, при спіканні багатокомпонентних систем без утворення рідкої фази буває дуже важко отримати вироби з високою щільністю. Тому дуже часто в порошкову шихту прагнуть ввести легкоплавкий компонент, який при спіканні розплавляється, утворюючи рідку фазу, за рахунок присутності якої активізується процес спікання, а вироби мають малу і навіть нульову пористість і високі властивості.

При спіканні у присутності рідкої фази можуть спостерігатися два випадки: 1) розчинність рідкої фази в твердій фазі при температурі спікання настільки велика, що через деякий час рідка фаза зникає і система стає гомогенною; 2) розчинність рідкої фази в твердій фазі дуже невелика, тому, навіть при дуже тривалій витримці, при температурі спікання система залишається гетерогенною.

У першому випадку рідка фаза, що з'явилася при спіканні, через деякий час може зникнути за рахунок протікання реактивної дифузії, утворюючи при цьому більше тугоплавку тверду фазу. Типовими прикладами такого спікання є спікання порошоків міді і олова з утворенням гомогенного бронзового сплаву, а також спікання магнітних сплавів з суміші порошоків заліза, нікелю і алюмінію. У зв'язку з тим, що при такому процесі спікання рідка фаза є присутньою не впродовж усього процесу, а тільки деякий час на самому початку спікання, то її вплив хоча і позначається на збільшенні усадки, проте трохі.

Найчастіше в практиці порошкової металургії доводиться мати справу з отриманням при спіканні гетерогенних систем у присутності рідкої фази. При спіканні порошкових матеріалів в присутності рідкої фази відбувається значна усадка пресовок, і виходять щільніші і міцніші металокерамічні вироби. При цьому ефект усадки і ущільнення

при спіканні пресовок визначається взаємодією між рідкою і твердою фазою, змочуваністю твердої фази рідкою, кількістю рідкої фази, температурою і середовищем спікання і т. п.

Великий вплив на усадку і процес ущільнення пресовок виявляє змочуваність твердих часток порошку рідким металом. Чим краще тверда фаза змочується рідкою, тим вище виходить щільність спечених виробів. Тому при складанні шихти в якості легкоплавкої складової вибирається порошок з такого металу, який в рідкому стані добре змочує тверді частки порошку з тугоплавкого матеріалу. Так, наприклад, при спіканні карбідів і боридів в якості легкоплавкої складової застосовуються метали залізної групи, які в рідкому стані добре змочують карбіди і бориди.

На процес усадки і ущільнення пресовок при спіканні дуже великий вплив виявляє процес розчинення твердих часток порошку в рідкій фазі. Навіть незначне розчинення твердого компонента в рідкій фазі дозволяє отримувати щільні і міцні металокерамічні вироби. В цьому випадку при нагріві між твердою і рідкою фазою відбувається постійний обмін атомами, причому рухливіші атоми на ребрах і кутах твердих часток розчиняються і знову виділяються на контактних ділянках. У зв'язку з цим дрібні зерна твердої фази розчиняються, а великі, навпаки, ростуть. Одночасно із зростанням зерен йде ущільнення порошкового тіла до дуже високої щільності.

Усадка при спіканні пресовок у присутності рідкої фази залежить також від кількості рідкої фази, від дисперсності тугоплавких часток і початкової щільності пресувань що спікаються.

Збільшення кількості рідкої фази сприяє усадці, оскільки підвищується кількість рухливих високоактивних атомів, а сама рідка фаза грає роль єднальної речовини, за допомогою якої цементуються тугоплавкі частки. Далі, якщо початкова пористість виробу мала, то внаслідок розтікання рідкої фази можуть утворитися ізольовані пори, внутрішній тиск газів в яких може перешкоджати усадці і навіть викликати зростання виробу. Чим менше розміри часток порошоків тугоплавкої складової, тим більше усадка виробів при спіканні.

6.5 Просочення пористих виробів рідкими металами

З метою підвищення щільності і механічних властивостей проводиться просочення рідкими металами методами:

- повного занурення;
- капілярного просочення;
- накладення (рис. 6.4).

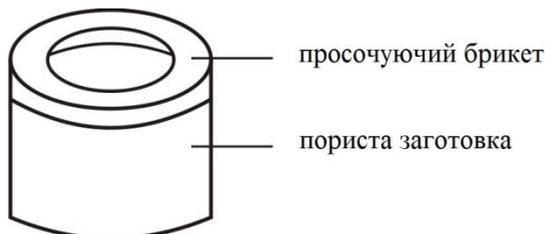


Рисунок 6.4 – Схема просочення методом накладення

Умови якісного просочення :

- хороша змочуваність розплавом пористого каркаса;
- мала взаємна розчинність матеріалів;
- низька в'язкість розплаву;
- відсутність хімічної взаємодії матеріалів.

Просочення пористої втулки Cu–Ni–графіт сплаву бронзою Бр ОФ7-0, 2 забезпечила:

- наближення щільності до щільності компактного сплаву;
- підвищення твердості НВ в 2 рази;
- підвищення $\sigma_{сж}$ на 30...35 %;
- підвищення зносостійкості в 2,5...3 рази.

6.6 Технологія виготовлення порошкових конструкційних матеріалів на основі заліза

Технологічні процеси виготовлення порошкових конструкційних матеріалів визначаються мірою навантаженості деталей: чим вона вища, тим складніше технологічний процес виготовлення деталі. Так, малонавантажені деталі виготовляють холодним пресуванням і спіканням, а середньонавантажені і важко навантажені – подвійним пресуванням і спіканням або іншими високоенергетичними способами (гаряче штампування, гаряче пресування і т. п.). Технологічна схема виготовлення порошкових конструкційних деталей приведена на рис. 6.5.

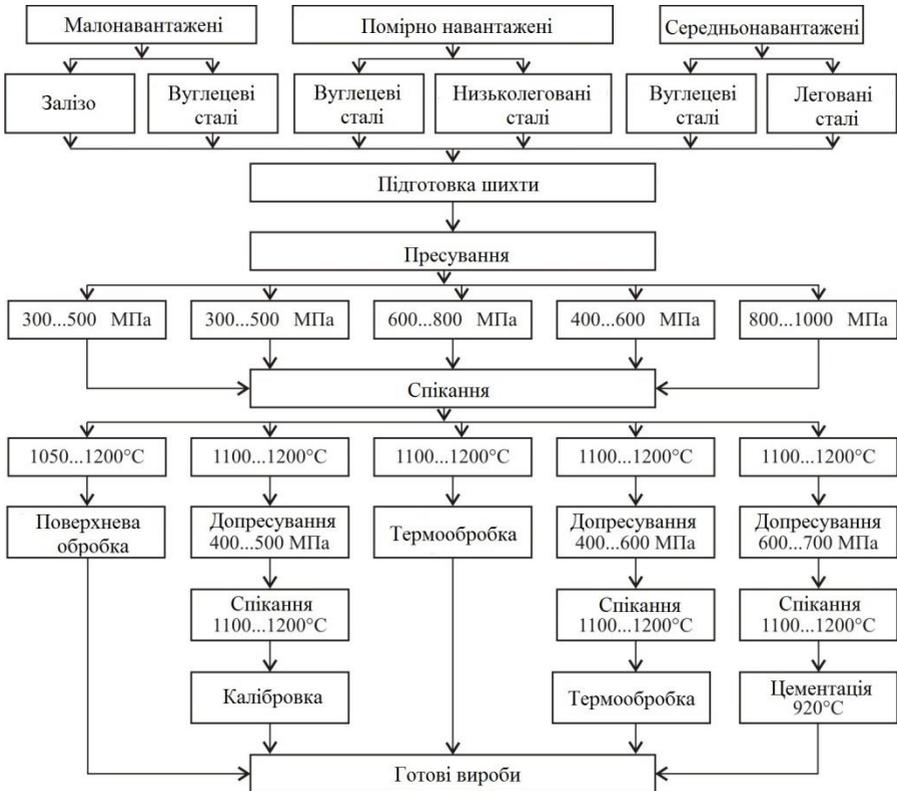


Рисунок 6.5 – Принципова технологічна схема виготовлення малонавантажених, помірно і середньонавантажених конструкційних деталей

РОЗДІЛ 7. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

7.1 Вимоги, що пред'являються до композиційних матеріалів

Композиційний матеріал (далі КМ) – це конструкційний матеріал (металевий або неметалевий або метал + неметал), в якому є елементи, що посилюють його, у вигляді порошків, ниток, волокон або пластівців міцнішого матеріалу. Комбінуючи об'ємний зміст компонентів (матриці і зміцнювач), можна отримувати КМ з необхідними значеннями міцності, модуля пружності, жароміцності, корозійної стійкості, магнітних, діелектричних, оптичних та ін. властивостей. Таким чином, до композиційних відносяться матеріали: 1) що складаються з двох або більше компонентів, які розрізняються за хімічним складом і розділені видимою межею; 2) властивості яких відрізняються від властивостей матеріалів їх компонентів і залежать від них; 3) склад, властивості і розподіл компонентів в яких задано заздалегідь; 4) що мають неоднорідну структуру в мікромасштабі і однорідну – в макромасштабі.

Такі ознаки композиційних матеріалів обумовлені необхідністю надати матеріалам спеціальні більш високі властивості, ніж у традиційно вживаних. Композиційні матеріали, широко вживані нині, мають високі міцність, жорсткість, підвищену опірність до втомного руйнування, малу чутливість до концентраторів напруги. Крім того, композиційні матеріали мають високі зносостійкість, жароміцність і ряд інших властивостей, які роблять їх ефективними при застосуванні в різних областях техніки, особливо спеціального призначення.

Зі стислих характеристик композиційних матеріалів витікають вимоги, що пред'являються до матеріалів матриці і зміцнювача.

Матеріал матриці повинен відповідати наступним вимогам: 1) забезпечувати можливість виготовлення деталей заданої форми; 2) мінімально взаємодіяти зі зміцнювачами, забезпечуючи міцне з'єднання матриця – зміцнювач; 3) не піддаватися поліморфним перетворенням в інтервалі робочих температур; 4) мати відносно подовження в 3...4 рази вище за середню деформацію зміцнювача; 5) захищати зміцнювач від взаємодії з доквіллям; 6) витримувати навантаження, що додається, і перерозподіляти виникаючу напругу.

Як видно з рис. 7.1, КМ діляться на матричні і шаруваті. Матричні, у свою чергу, класифікуються за видом матриці, за видом

армуючого елементу, а також за його формою і просторовою орієнтацією в матриці. Шаруваті КМ діляться на пластинчаті і композити типу сендвіч.

В якості матричного матеріалу композиційних матеріалів застосовуються метали, сплави, тугоплавкі з'єднання (кераміка), полімерні матеріали. Вибір матеріалу матриці визначається умовами їх роботи і необхідними міцностними властивостями. Найбільше підвищення міцності можна отримати при використанні пластичних і деформаційно-зміцнюваних матриць (алюміній, титан, нікель і їх сплави).

Матричні матеріали композиційних матеріалів діляться на три групи: металеві, керамічні і полімерні.

Властивості металевих і полімерних матеріалів представлені в табл. 7.1. **Кераміка** (греч. *keramos* – глина, *keramike* – гончарне мистецтво) – матеріали, що отримуються спіканням глин (побутова кераміка), а також оксидів, карбідів, нітриду та ін. тугоплавких хімічних сполук (технічна кераміка). Властивості технічної кераміки різко відрізняються від властивостей кераміки, що отримується з глин і каолінів (см, наприклад, таблиці. 7.2 – властивості оксиду і нітриду алюмінію, карбиду і нітриду кремнію).

До зміцнюючої фази пред'являються наступні вимоги: 1) вона повинна мати високу міцність і модуль пружності; 2) бути хімічно стійкою і не піддаватися поліморфним перетворенням в інтервалі робочих температур; 3) мати термостійкість; 4) відношення довжини до діаметру для зміцнюючої фази волокнистих композиційних матеріалів має бути >10 при діаметрі менше 1 мм, для дисперсно-зміцнених – розмір часток 0,01...0,05 мкм.

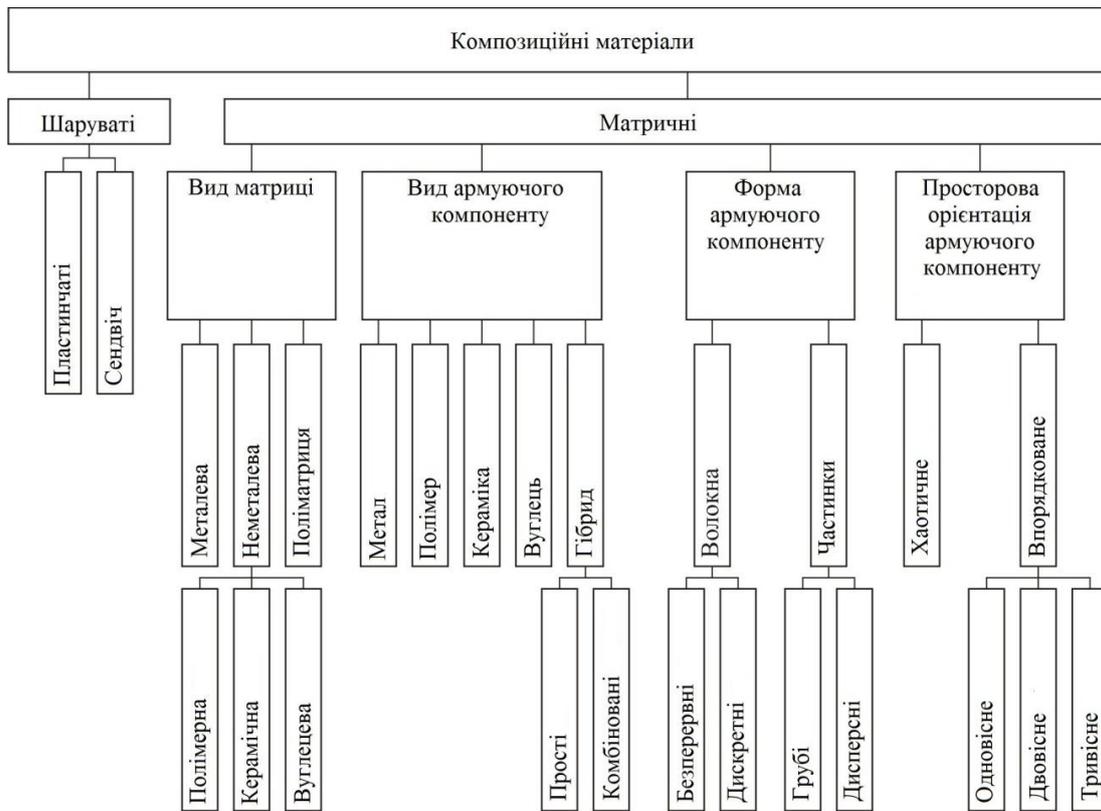


Рисунок 7.1 – Класифікація композиційних матеріалів

Таблиця 7.1 – Властивості матричних компонентів композиційних матеріалів

Матеріал	Щільність γ , т/м ³	Межа міцності σ_b , МПа	Питома межа міцності σ_b уд., км	Модуль пружності Е, ГПа	Питомий модуль пружності Е уд., км
Металеві матриці					
МЛ12 (Mg-Al-Zr)	1,81	250	14,1	44	2480
Д16 (Al-Cu-Mg)	2,78	520	19,1	71	2606
B95 (Al-Zn-Mg-Cu)	2,85	570	20,4	71	2542
BT1-0 (Ti)	4,51	400	9,1	105	2376
BT6C (Ti-Al-V)	4,43	1000	23,0	120	2764
XH77TЮР (Ni-Cr)	8,20	1030	12,8	210	2613
Полімерні матриці					
Епоксидні смоли	1,1-1,2	30-90	2,78-8,30	2,5-3,5	230-300
Поліаміди аліфатичні	1,1	50-90	4,64-8,35	1,5-3,8	115-210
Поліетилен	0,96	20-45	2,1-4,78	0,7-1,1	74-116
Поліміди	1,3-1,4	90-130	6,8-9,8	1,5-4,0	110-300
Полікарбонати	1,2	60-70	5,1-5,9	2,5	212
Полиєфіри	1,2-1,35	30-70	2,5-5,5	2,8	210-220

Таблиця 7.2 – Властивості волокон, дроту і ниткоподібних кристалів для армування композиційних матеріалів

Матеріал	$t_{\text{плав-}}^{\text{лення}}$, °C	γ , кг/м ³	σ_b	Е	$\sigma_b/\gamma g$	$E/\gamma g \cdot 10^{-3}$
			ГПа		км	
Волокно: борне вуглецеве карбиду кремнію оксиду алюмінію оксиду цирконію	2040 3000 2827 2054 2677	2630 1700 3210 3960 6270	2,45-3,43 1,96-2,96 1,96-3,92 2,06-2,55 2,35-2,65	372,0- 411,0 196,0- 296,0 451,0 490,0 461,0	95-133 117- 176 62-124 52-65 39-43	14400-15900 11700-17400 14300 12600 7400
Дріт: берилієвий вольфрамовий сталевий титановий	1284 3400 1300 1668	1840 19320 7800 4500	0,98-1,25 4,11 3,53-3,92 1,47-1,96	284,0 392,0 196,0 117,0	55-65 21 45-51 33-41	15700 2000 2500 2600
Ниткоподібні кри- стали: оксиду алюмінію нітриду алюмінію карбиду кремнію нітриду кремнію	2054 2400 2650 1900	3960 3300 3210 3180	27,4 14,7 36,2 14,7	490,0 372,0 569,0 485,0	710 455 1150 472	12600 11500 18000 15600

7.2 Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали

До групи дисперсно-зміцнених композицій відносяться головним чином матеріали на основі металевих матриць, де дискретними частками виступають оксиди, (SiO_2 , Al_2O_3 в алюмінієвій мідній матриці), а також матеріали на основі деяких силікатних матриць. Для дисперсно-зміцнених композицій характерною є мікроструктура, коли в матриці рівномірно розподілені найдрібніші частки розміром від 0,01 до 0,1 мкм в кількості від 1 до 15 %. Із-за близькості форми дисперсних часток до сферичної анізотропії властивостей в матеріалах практично не виникає. Основний механізм зміцнюючої дії в таких композиційних матеріалах пов'язаний з підвищенням опірності матриці деформаціям під дією навантажень, оскільки дисперсні частки гальмують рух в ній дислокацій. Величина зростання міцнісних характеристик відносно невелика. Проте велику цінність цим матеріалам надає їх здатність працювати при підвищених (в порівнянні з металами) температурах, що перевищують половину абсолютної температури плавлення або фазового перетворення. Так, використання в якості зміцнюючих фаз стабільних тугоплавких з'єднань (оксиди торія, гафнію, ітрію, складні з'єднання оксидів і рідкоземельних металів), що не розчиняються в матричному металі, дозволяє зберегти високу міцність матеріалу – до $0,9 \dots 0,95 T_{\text{пл}}$. У зв'язку з цим такі матеріали частіше застосовують як жароміцні. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали можуть бути отримані на основі більшості вживаних в техніці металів і сплавів. Типовими представниками цього виду МКМ можуть служити матеріали типу САП (спечена алюмінієва пудра), в яких матрицею служить алюміній, а зміцнюючим компонентом – частки Al_2O_3 (табл. 7.3). Алюмінієва пудра збагачується частинками оксиду алюмінію (більше 1 мкм) в процесі помелу в кульових млинах. Виробництво виробів з САП здійснюється за звичайною технологією, що включає пресування і спікання. З представлених в табл. 7.3 і 7.4 даних видно, що з підвищенням в МКМ змісту оксиду алюмінію підвищуються його міцносні властивості і знижуються пластичні (відносно подовження).

Таблиця 7.3 – Марки і механічні властивості САП згідно ТУ

Марка	Об'ємний зміст Al_2O_3 , %	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ
		МПа		
САП-1	6...9	300	200	8
САП-2	9,1...13	320	230	4
САП-3	13,1...17	400	340	3

Таблиця 7.4 – Вплив змісту Al_2O_3 на властивості САП (протокол випробувань)

Показник	Зміст Al_2O_3 , %									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
σ_B , МПа	75	180	240	310	345	375	405	425	438	449
σ_T , МПа	60	110	170	210	255	290	330	350	365	380
δ , %	28,0	19,8	14,2	12,2	10,0	7,8	5,9	4,4	4,0	3,7

Головним достоїнством сплавів типу САП є їх висока жароміцність, що перевершує жароміцність усіх сплавів, що деформуються і ливарних алюмінієвих сплавів. Навіть при температурі $500^\circ C$ межа міцності цих сплавів складає 60...110 МПа, а чистого алюмінію – 9,8 МПа. При температурі $400^\circ C$ межа міцності САП-3 приблизно в 5 разів вище, ніж у старіючих алюмінієвих сплавів (табл. 7.5), що належать до найбільш високоміцних при кімнатній і високих температурах.

Таблиця 7.5 – Механічні властивості САП- 3 при кімнатній і високих температурах

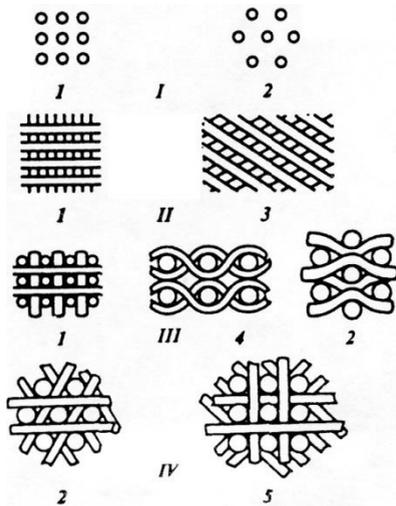
Показник	Температура, $^\circ C$					
	20	100	200	300	400	500
σ_B , МПа	380	315	235	175	130	105
$\sigma_{0,2}$, МПа	265	235	190	155	120	100
δ , %	7,0	6,5	5,0	3,5	2,0	2,5

Сплави САП застосовують в авіабудуванні для виготовлення деталей, працюючих при температурах $300...500^\circ C$ (штоки поршнів, лопатки компресорів, оболонки тепловіділяючих елементів, труби теплообмінників та ін.).

7.3 Композити, армовані волокнами

Найбільш велику і різноманітну по своєму складу групу складають композиційні матеріали, армовані волокнами. Це пояснюється тим, що в композитах цього типу вдається реалізувати найбільш високі міцносні і термічні характеристики, оскільки саме використання волокон дає найбільший зміцнюючий ефект. Для цієї групи композиційних матеріалів якнайповніше розроблені теоретичні уявлення про механізми зміцнення.

На рис. 7.2 представлені основні схеми армування волокнистих композитів (ВКМ), тобто схеми розташування волокон в матриці.



I – односпрямована; II – двохспрямована; III – трьохспрямована;
IV – чотирьохспрямована;

1-5 – укладання волокон: 1 – прямокутне; 2 – гексагональне;

3 – косокутне; 4 – з викривленими волокнами. 5 – система з n ниток

Рисунок 7.2 – Схеми армування композиційних матеріалів

Матеріали для армування волокнистих композитів. Для отримання армованих волокнистих композиційних матеріалів

використовують: 1) дрiт з вуглецевих i легованих сталей, вольфраму, молiбдену, берилiю, титану, нiобiю та iн.; 2) волокна бору, карбiду кремнiю, борсика, а також органiчні, вуглецеві, скляні i керамiчні волокна; 3) ниткоподiбні кристали.

Широко застосовується в якостi змiцнювача композицiйних матерiалів металевий дрiт, що має хорошу технологiчність, порiвняно низьку вартiсть, високу мiцність i пластичність. При цьому необхідні властивостi використовуваного дроту на основi залiза легко досягаються звичайними методами термообробки.

Властивостi дроту з вуглецевих сталей залежать вiд вiстуту вуглецю i виду термообробки. Високі мiцносні властивостi має дрiт, пiдданий термообробцi – *патентуванню*, яку проводять перед волочiнням. Вона полягає в нагрiвi заготовки до 860...940°C, витримцi i ступiнчастому охолодженнi в соляних ваннах при 410...550°C, а потiм на повітрі або у водi. Структура є тонкопластинчатим перлітом, який пiсля холодного волочiння деформується i змiцнюється. Такою обробкою досягається межа мiцності 2800...3000 МПа.

Пiдвищують мiцність вуглецевих сталей методом *електротермiчної обробки*, яка полягає в швидкому нагрiвi (400°C/c) до аустенiтного стану, прокатцi в рiвчаккових калiбрах, охолодженнi на повітрі i холодному волочiннi. Швидкий нагрiв призводить до неоднорiдностi структури по вуглецю. Тому при деформацiї i охолодженнi пластини цементиту напрямлено видiляються в основi фериту. Холодне волочiння орієнтує їх уздовж осi дроту. Виходить феритна основа, армована пластинами цементиту, що дає 20...30 % приросту мiцності сталi У8А. Недолiк вуглецевих дротів – вiдносно низькі робочі температури (до 250°C).

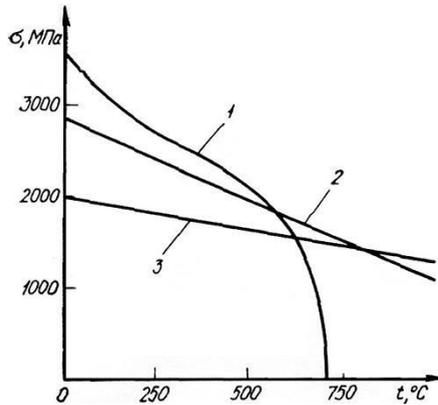
Дрiт з нержавiючих сталей також отримують волочiнням заготовок при пiдвищених температурах. Перевага цих дротів – поєднання високих мiцносних властивостей з хорошими пластичністю i корозійною стiйкістю. Крім того, залежно вiд вiстуту легуючих елементів i виду обробки можна отримувати дроти з рiзними структурами – аустенiтною, аустенiтно-мартенситною i мартенситною, i в широких межах регулювати мiцність i пластичність. Представниками сталей аустенiтного класу є сталі Х18Н9Т, Х18Н10Т, аустенiтно-мартенситного – 2Х15Н5АМ3, i мартенситного – 3Х13, 4Х13.

Високу міцність мають дроти з мартенситно-старіючих сталей. Особливістю цих сталей є висока пластичність в холодному стані при загартуванні їх від температур аустенізації. При обробці холодом аустенітна структура перетворюється на мартенситну, що супроводжується підвищенням твердості і міцності. Завершальний етап в технологічному процесі – старіння, яке проводять при нагріві до температури 450...500°C впродовж 4...6 год. Інтерметалеві з'єднання, що виділяються при старінні, сприяють підвищенню міцності стали. Здатність мартенситно-старіючих сталей зміцнюватися при нагріві дозволяє отримувати високоміцні композиційні матеріали. Це пов'язано з тим, що технологія виготовлення композиційних матеріалів передбачає нагрів композицій до температур 300...600°C. При цьому дріт інших сталей знеміцнюється, а мартенситно-старіюча підвищує міцність до 3500...4000 МПа. Дріт з вольфраму і молібдену характеризується високими міцносними властивостями і модулем пружності, які зберігаються при підвищених температурах. Для підвищення тривалої міцності і повзучості при підвищених температурах вольфрам і молібден легують кремнелужними присадками, оксидом торію, ренієм та ін. При температурі 1100°C найбільш високу тривалу міцність має дріт вольфраморенієвого сплаву ВР- 20, а при 1200°C – вольфрам з добавками оксиду торію ВТ- 15.

Для виготовлення композиційних матеріалів з низькою щільністю застосовують дріт берилію. При щільності 1,850 г/см³ він має високу міцність і модуль пружності. Межа міцності на розтягування дроту берилію перерізом 127 і 51 мкм складає відповідно до 1336 і 1455 МПа, а межа плинності – 1055 і 130 МПа.

Дроти титану, ніобію і біметалів в композиційних матеріалах застосовуються обмежено у зв'язку з трудністю їх виготовлення.

Застосування волокон бору, карбіду кремнію і борсика обумовлено їх низькою щільністю, високими міцністю (2500...4000 МПа), модулем пружності (385...500 ГПа) і температурою плавлення. З підвищенням температури міцність волокон зменшується (рис. 7.3). При цьому швидкість знеміцнення залежить від середовища, в якому проводять нагрів. Особливо вона висока у волокнах бору при нагріві на повітрі, що пов'язано з утворенням борного ангідриду і зменшенням ефективного перерізу волокна.

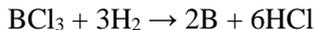


1 – бор; 2 – борсик; 3 – карбід кремнію

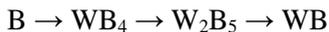
Рисунок 7.3 – Зміна міцності волокон залежно від температури їх випробування на повітрі

Волокна бору, карбїду кремнію перерізом до 150 мкм отримують осадженням їх з газової фази на нагрїту до 1100...1200°C прямим пропусканням струму вольфрамовий дріт перерізом 12,5 мкм в двокамерній печі. У першій камері відбувається дегазація і знежирення вольфрамового дроту, в другій – осадження з газової суміші бору або карбїду кремнію. Співвідношення компонентів в газовій суміші залежить від діаметру отримуваного волокна, діаметру вольфрамового дроту і розмірів реакційної камери.

Волокна бору отримують відновленням тетрахлориду бору воднем за реакцією



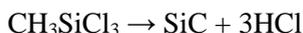
За рахунок взаємодії осїдаючого бору з вольфрамом склад волокна змінюється по перерізу від поверхні до середини:



При тривалому нагрїві серцевина складається в основному з WB_4 . Така нерівномірність фазового складу по перерізу волокна призводить до виникнення в серцевині стискуючих напруг, а на поверхні – напруг,

що розтягують.

При осадженні карбїду кремнію в якості початкової парогазової суміші використовують суміш метилтрихлорсилану CH_3SiCl_3 , аргону і водню. Карбїд кремнію утворюється за сумарною реакцією



У промисловому масштабі освоєний випуск волокон карбїду кремнію перерізом 100 мкм і міцністю 3...4 ГПа.

Карбїд кремнію шаром завтовшки 3...5 мкм наносять також на волокна бору для підвищення їх жароміцності і відвертання взаємодії з деякими металевими матрицями, наприклад з алюмінієм. Отримуваним таким чином волокна називаються *борси́ком*. При підвищених температурах на повітрі міцність волокон борсика значно вища, ніж бору. Наносять карбїд кремнію на волокна бору за такою ж схемою, як і при отриманні волокон карбїду кремнію.

Органічні волокна мають високу міцність і жорсткість завдяки витягнутим уздовж осі волокон макромолекулам полімеру. Найбільш високі міцносні показники мають волокна полібензамідів і поліамідгидразидів і зберігають їх при підвищених температурах. Поліпиромелитимідне волокно арімід з міцністю 500 МПа і відносним подовженням на розрив 8...12 % після витримки при температурі 300°C зберігає 74 % початкової міцності, а при температурі 400°C – 35 %. Усі вживані органічні волокна стійкі проти дії кислот, лугів і органічних розчинників.

Більшість органічних волокон отримують продавлюванням розплавів або розчинів полімерів через тонкі отвори з подальшим твердінням витікаючих рідких струменів. Твердіння може відбуватися в результаті охолодження або випару розчинника.

Волокна вуглецю мають високими міцністю і модулем пружності, низькою щільністю і за питомою міцністю перевершують усі жаростійкі волокна. Так, високоміцні волокна вуглецю мають межу міцності на розтягування 2500...3500 МПа і модуль пружності 200...700 МПа при щільності 1,600...1,800 г/см³, а також високі теплостійкість і електрофізичні властивості (від напівпровідників до провідників з провідністю металів).

Отримують волокна вуглецю з органічних волокон термообробкою. Основними видами сировини служать віскозні і поліакрилонітрильні (ПАН) волокна, а також пеки, багаті вуглецем, і фенольні смоли, з яких спочатку отримують органічні волокна. Для отримання високоміцних волокон з пеков і фенольних смол використовують спеціальні технологічні схеми. Проте при використанні пеков виділяються канцерогенні речовини. Тому переважно для виготовлення волокон вуглецю застосовують волокна віскози і полі акрилонітрилу (рис. 7.4).

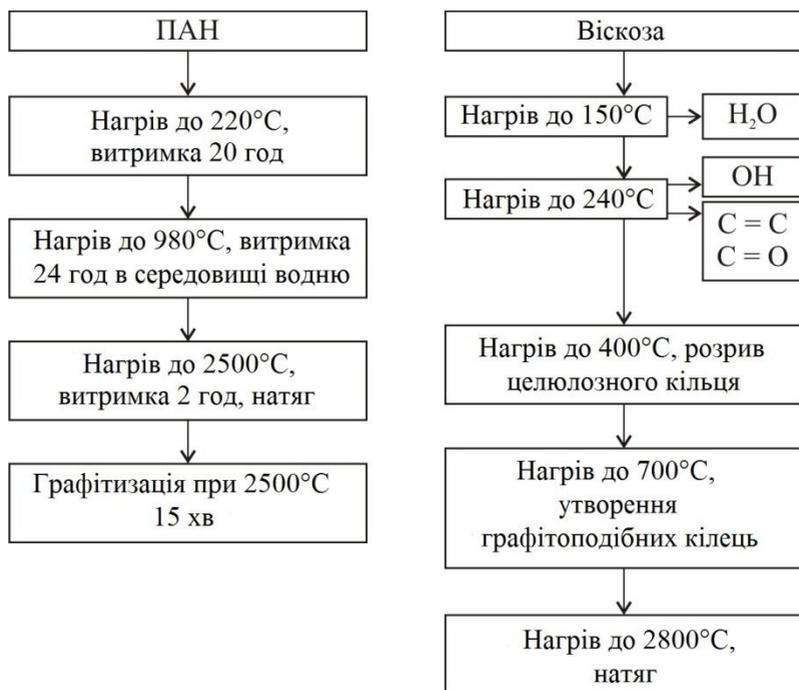


Рисунок 7.4 – Технологічні схеми отримання вуглецевих волокон з волокон ПАН і віскози

Технологія отримання волокон вуглецю з ПАН простіша. Натягнення, що прикладаються при графітизації, потрібні для створення орієнтації кристалітів уздовж осі волокна. Для збільшення

жорсткості і міцності таких волокон їх легують бором, опромінюють нейтронами, вводять перед піролізом буру або золь кремнієвої кислоти.

Використання ПАН дозволяє отримувати високоміцні і високомодульні волокна вуглецю з великим, в порівнянні з віскозою, виходом вуглецю і за простішою технологією.

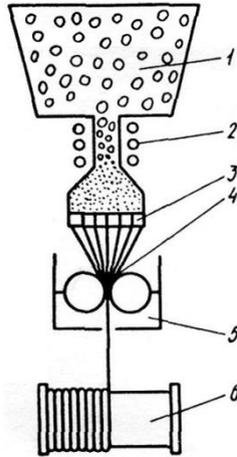
Волокна віскози дешевше за волокна ПАН, проте для досягнення високої міцності їх графітизацію необхідно вести при більш високих температурах.

У промислових масштабах випускаються високоміцні високомодульні вуглецеві волокна з межею міцності 1400...3500 МПа і модулем пружності 70...600 ГПа.

Скляні волокна невисокої щільності мають міцність 1000...6000 МПа, мають високі теплостійкість, хімічну стійкість, низьку теплопровідність і низький КТР. Властивості скляних волокон визначаються складом, технологією виготовлення і діаметром волокна. Широко застосовуються для виготовлення волокон наступні стекла: безлужні алюмоборосилікатні (тип Е), лужні (тип А), *мало лужні* (тип С) і *кремнеземні*.

Виготовляють скляні волокна двох видів: *безперервні* і *штапельні*. Перший вид характеризується прямолінійністю і необмеженою довжиною, другий – хаотичною хвилястістю і невеликою довжиною. Вид волокон залежить від способу їх виготовлення. Використовують *три способи виготовлення скляних волокон*: витягування з розплаву через філь'єри, витягування із скляних штабиків при їх нагріві, руйнування струменя скломаси під дією відцентрових сил, потоку повітря, газу або пари.

Найбільш широке застосування знаходить спосіб витягування волокон з розплаву через філь'єри за схемою, представленою на рис. 7.5. Скляні кульки з бункера 1 поступають в плавильний пристрій 2, де розплавляються і видавлюються через систему платинових філь'єр, що підігріваються 3. Після виходу з філь'єр безперервні нитки з'єднуються в пасмі 4, обробляються замаслювачем 5 і накручуються на бобіну 6. Замаслювач застосовують для зниження абразивної дії волокон один на одного. Використовують два види



1 – бункер із скляними кульками; 2 – плавильний пристрій;
3 – фільтри; 4 – облаштування формування пасма; 5 – замазлювач;
6 – приймальна бобіна

Рисунок 7.5 – Схема установки для отримання скляних волокон витягуванням з розплаву

замазлювачів: пасивні і активні. **Пасивні замазлювачі** зменшують абразивну дію і погіршують адгезію при виготовленні композиційних матеріалів, тому їх необхідно видаляти перед введенням в матрицю. **Активні замазлювачі** виконують подвійну функцію: зменшують абразивну дію і посилюють адгезію волокна до матриці.

В якості пасивних замазлювачів використовують емульсії парафіну, крохмалю або машинна олія, в якості активних – металло- або кремнійорганічні з'єднання.

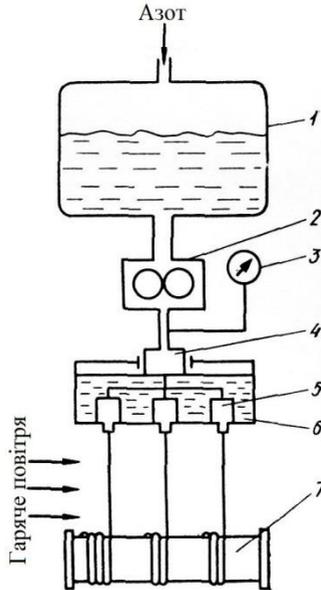
Іноді для підвищення стійкості скляних волокон до стирання, поліпшення міцносних характеристик і забезпечення надійного зв'язку волокон з матрицею на їх поверхню наносять покриття з цинку, нікелю, міді або заліза двома способами: **з парової фази** і **з розплаву**. У першому випадку волокно простягають через камеру, заповнену парами металу, в другому – пропускають через розплав металу.

Керамічні волокна застосовують для виготовлення жароміцних і теплозахисних композиційних матеріалів. Вони складаються з тугоплавких хімічно інертних з'єднань: Al_2O_3 , ZrO_2 , BN, B_4C , Al_2O_3 –

Cr_2O_3 , Al_2O_3 – SiO_2 . За структурою керамічні волокна діляться на полі- і монокристалічні. Полікристалічні волокна мають структуру порошкової безпористої кераміки з неорієнтованими зернами. Вони мають переваги в порівнянні з монокристалічними: значно дешевше, характеризуються більшою однорідністю і меншим розкидом міцності, кращою технологічністю, що визначає їх переважне застосування. Міцність керамічних волокон залежить від складу і складає 1220...2450 МПа, модуль пружності – 90...480 ГПа.

Отримувати керамічні волокна можна трьома методами: екструзією в'язкого металоорганічного розчину, сушкою тонкої плівки металоорганічного розчину (плівковий метод) і деформацією порошкових сумішей.

Найбільш поширений метод *екструзії*, що полягає в приготуванні суспензії колоїдного розчину металоорганічної сполуки, формуванні волокна і випаленні для його ущільнення і стабілізації структури. Так, для отримання полікристалічних волокон оксиду алюмінію використовують суміш порошку формацетату алюмінію $\text{Al}(\text{OH})(\text{CHO}_2) \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ з водою (1:1) з додаванням 10%-го розчину винної кислоти. Суміш нагрівають до 50...80°C у вакуумі для видалення повітря, води і залишків кислоти, що супроводжується підвищенням в'язкості до 200...250 Па·с. Потім розчин заливають в резервуар пристрою, схема якого приведена на рис. 7.6. З резервуару 1 рідина, що знаходиться під тиском азоту 10...12 МПа, поступає в шестерний насос 2, який створює необхідний тиск, вимірюваний манометром 3. Потім рідина через фільтр 4, що затримує тверді частки, поступає на фільтри 5, розташовані в термостаті 6 для підтримки стабільної в'язкості розчину. Фільтри є платинові скляночки перерізом 12 мм, в дні якої завтовшки 0,5 мм є більше 15 отворів перерізом 127 мкм. Волокна, що виходять з фільтрів потрапляють в потік гарячого повітря, де віддаляється вода і підвищується міцність волокон. Намотування на барабан 7 здійснюється з натягненням, при якому діаметр волокна зменшується від 127 до 10...25 мкм. Після сушки волокна повільно нагрівають до 1500°C. При температурі 500...700°C вигорають органічні речовини і залишається аморфний оксид алюмінію, при 1000°C утворюється кристалічний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при 1500°C – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.



1 – резервуар; 2 – насос; 3 – манометр; 4 – фільтр; 5 – філь’єри;
6 – термостат; 7 – барабан

Рисунок 7.6 – Схема установки для отримання безперервних неорганічних волокон

Ниткоподібні кристали є дискретними волокнами з монокристалічною структурою діаметром до 10 мкм при співвідношенні довжини до діаметру 20–100. Міцнісні характеристики ниткоподібних кристалів залежать від стану поверхні, наявності внутрішніх дефектів, діаметрів волокна і часток матеріалу, з якого вони виготовляються. По використуваних для їх виготовлення матеріалах вони розділяються на дві групи: металеві і керамічні.

Межа міцності металевих ниткоподібних кристалів на розрив досягає 13,4 ГПа при подовженні до 4,9 % керамічних – 40 ГПа, а модуль пружності: 1000 ГПа, що перевищує міцнісні характеристики волокон іншого виду, виготовлених з таких же матеріалів.

При виготовленні композиційних матеріалів перевагу віддають керамічним волокнам, оскільки вони інертні до матеріалу матриці,

знеміцнюються при більш високих температурах і мають більш високу питому міцність.

Виробляють ниткоподібні кристали вирошуванням з покриттів, в електричному полі, осадженням з газової фази, хімічним методом, кристалізацією з розчинів.

Осадження з газової фази ґрунтоване на перекладі речовини в пароподібний стан сублімацією або випаром з подальшим масоперенесенням через газову фазу і конденсацією в зоні охолодження.

Схема простої кристалізаційної камери представлена на рис. 7.7. Камера забезпечена пристроєм для управління градієнтом температур між зонами випару 3 і конденсації 2. У піч поміщають ампулу 1 з початковою речовиною 4 так, що одна частина ампули з речовиною розташовується в камері випару, а інша частина в холоднішій зоні – зоні конденсації. Речовина випаровується і переміщується в холоднішу зону, де і відбувається зростання ниткоподібних кристалів. Швидкість зростання і властивості кристалів залежать від градієнта температур, тиску пари і міри чистоти початкових речовин.

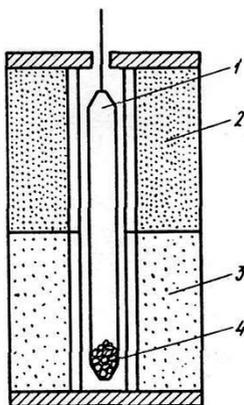


Рисунок 7.7 – Схема установки для отримання ниткоподібних кристалів осадженням з газової фази

Зростання ниткоподібних кристалів з газової фази обумовлене наявністю на поверхні підкладки виходів дислокацій. Атоми осідаючої речовини приєднуються до незаростаючої сходинки на виході

дислокацій, що призводить до її обертання і зростання кристала.

Метод осадження з газової фази дозволяє отримувати ниткоподібні кристали багатьох металів і з'єднань діаметром від сотих доль мікрометра до 40 мкм і завдовжки до декількох сантиметрів. Для отримання ниткоподібних кристалів тугоплавких з'єднань цей метод не застосовують у зв'язку з трудністю дотримання параметрів процесу при високих температурах.

Широке промислове застосування знаходить метод осадження з парогазової фази ниткоподібних кристалів оксидів, карбідів і бориду діаметром 5...10 мкм і завдовжки до декількох сантиметрів.

Метод ПЖК ґрунтований на тому, що речовина, що кристалізується, концентрується в проміжній рідкій фазі, пересичує її і виділяється в твердому стані на межі рідина – тверда фаза. Наприклад, при вирощуванні ниткоподібних кристалів кремнію (рис. 7.8) на кремнієву підкладку 3 наносять рідку краплю золота, що знаходиться при температурі кристалізації, при цьому утворюється розчин 2 золото – кремній. Над підкладкою з рідкою краплею пропускають пари кремнію 1, які конденсуються в краплі розплаву, пересичують його атомами кремнію, надлишок яких виділяється на межі розділу рідина – підкладка. Це призводить до зростання кристала кремнію 4. Розмір кристала визначається діаметром краплі розчину, а швидкість зростання – швидкістю кристалізації речовини, що поступає до поверхні краплі.

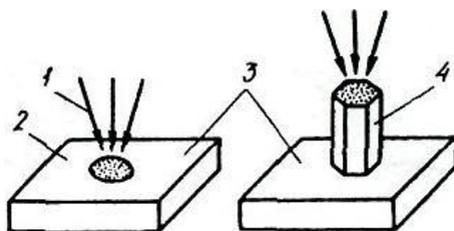


Рисунок 7.8 – Схема росту кристалів кремнію (ПЖК)

РОЗДІЛ 8. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОЛОКНИСТИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ (ВКМ)

Технологічний процес виготовлення ВКМ включає етапи:

- підготовка армуючих матеріалів (волокон, дроту, вусів);
- виготовлення армуючих елементів з підготовлених матеріалів;
- виготовлення матриці з елементами, що армують (власне композиту).

Ниткоподібні кристали, що утворюються в процесі вирощування, істотно відрізняються один від одного досконалістю кристалічної будови, кількістю поверхневих дефектів. Тому після отримання їх сортують за розмірами і формою за допомогою ультразвуку або в апаратах повітряного відмучування. Сортування за розмірами часток проводять також рідинним і повітряним методами.

Для відвертання ушкоджень ниткоподібних кристалів при переробці, поліпшення змочуваності матеріалом матриці на їх поверхню наносять різні види покриттів хімічним, парофазним методами і розпиленням.

Усі армуючі елементи вводять в матрицю як орієнтовано, так і разорієнтовано у вигляді окремих волокон, пучків волокон, сіток різного плетіння, повсті, паперу, матів і т. п. Загалом підготовку зміцнювачів перед виготовленням композиційних матеріалів можна розділити на два етапи. Перший етап – це *поверхнева обробка*, що проводиться з метою поліпшення зв'язку зміцнювача з матрицею. Для цього використовують хімічне і електрохімічне очищення або миття. *Хімічне і електрохімічне очищення* проводять з метою видалення окалини, жиру і деяких оксидів розчинами різних кислот. Для прискорення процесу очищення застосовують ультразвук і електричний струм.

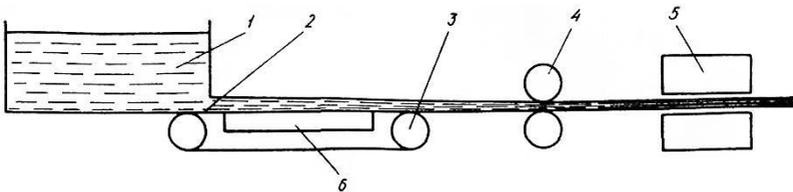
Миття роблять зануренням у ванну, струминним очищенням, очищенням парою, циркуляцією миючого розчину, що складається з лужних металів, поверхнево-активних речовин.

Другий етап – *виготовлення армуючих елементів*. При виробництві композиційних матеріалів необхідно при введенні зміцнювачів надавати їм певне положення в матриці. Це досягається за

допомогою армуючих елементів. Металеві, органічні, вуглецеві і скляні волокна збирають в джгути з необхідним проміжком і просочують рідким металом. Для отримання композиційних матеріалів з однаковими властивостями в двох напрямках застосовують *ткану сітку*, яка утворюється перехресним плетінням волокон. Недолік тканих сіток полягає в тому, що їх виготовляють з пластичних дротів, в місці перетину яких виникає контакт, що знижує міцність матеріалу. Сітки трикотажного плетіння позбавлені цих недоліків. Вони виготовляються з високоміцного загартованого металевого дроту. Пружна петельна об'ємна структура сіток забезпечує зменшення контактної напруги і число контактів.

Дроти берилію і титану зважаючи на високу жорсткість в сітки не переробляються.

Іншим видом армуючих елементів є *стрічки і повсті*, що складаються з неорієнтованих волокон. Їх отримують методом войлокування – рідинного, повітряного, гравітаційного або вакуумного. Схема рідинного войлокування представлена на рис. 8.1. Суспензію з волокон подають у бак 1, звідки вона поступає на вологопоглинальну стрічку 2. Роликами 3 стрічка переміщається, проходячи над камерою відсмоктування рідини 6. Сформована повсть проходить через притисні валики 4 і, при необхідності, через піч спікання 5.



1 – бак; 2 – вологопоглинальна стрічка; 3 – ролики;
4 – притисні валики; 5 – піч спікання; 6 – камера відсмоктування рідини

Рисунок 8.1 – Схема рідинного войлокування

Армуючі елементи з вуглецевих волокон отримують в процесі їх виготовлення у вигляді джгутів, повсті, стрічки і тканини різноманітного асортименту. Форма армуючого елемента визначається

геометрією початкового матеріалу – віскозних і поліамід-нітрильних волокон.

Найбільш перспективні армуючі елементи, отримані в'язанням сіток об'ємного плетіння, і комбіновані сітки, що складаються з різних волокон. Вони забезпечують необхідну спрямованість міцносних властивостей композиційних матеріалів.

Орієнтаційна залежність міцності. Найбільш висока міцність КМ досягається, згідно з викладеним вище представленням, коли навантаження діє у напрямі волокон композиту, а самі волокна розташовані строго паралельно. Відхилення напрямку дії навантаження від орієнтації волокна на кут φ в тому або іншому ступені пов'язане зі зменшенням міцності (рис. 8.2).

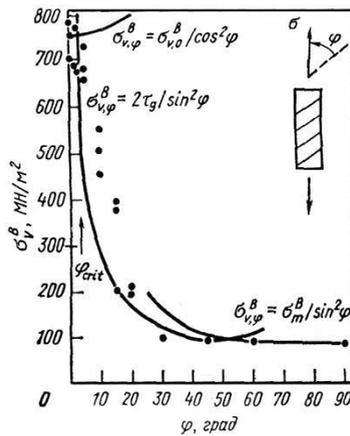


Рисунок 8.2 – Орієнтаційна залежність межі міцності σ_B алюмінію, армованого на 50 % волокнами SiO_2

8.1 Волокна

Теоретично було показано, що зміцнюючі волокна повинні мати високий модуль пружності, велику і однакову межу міцності при розтягуванні, достатню термостійкість, пружність, велику довжину і невеликий діаметр. Проте досі не існує волокон, що відповідає

перерахованим вимогам, а також умовам, пов'язаним з проблемами переробки (незначні витрати на виготовлення, технологічність, хороша змочуваність матрицею і т. д.). Ці вимоги навіть при компромісному рішенні зменшують число волокон, ефективно використовуваних для посилення композитів.

Для волокна приймається відношення $l/d > 10$, а діаметр менше або дорівнює 1 мм. Розрізняють ниткоподібні монокристали (бездефектні монокристалічні волокна), нитки (волокна, відношення довжини яких до діаметру нескінченно) і дріт (металеві нитки). Матеріали із строго спрямованим зв'язком атомів в ґратах мають великий модуль пружності, високу міцність і температуру плавлення. Це відноситься до усіх елементів з невеликим атомним радіусом і декількома валентними електронами, а також до їх з'єднань (Be, B, C, нітриди, бориди, карбіди і оксиди), перевагою яких, крім того, являється незначна щільність. Дивовижні властивості цих елементів дозволяють використати їх у формі "вусів" або невеликих ниткоподібних монокристалів.

Дріт з матеріалу з не напрямленим (металевим) зв'язком атомів має незначну міцність, яку, проте, можна збільшити, підвищивши щільність дефектів кристалічної решітки наклепанням або дисперсійним твердненням.

Необхідно пам'ятати, що високоміцні волокна є крихким матеріалом, міцність якого визначається появою і поширенням тріщин. Дефекти у вигляді пір, забруднень, невеликих насічок або концентрації напруги навіть при незначному навантаженні можуть привести до руйнування виробу із-за нерівномірної структури на його поверхні. Із статистичної теорії міцності виходить, що розподіл таких дефектів, ймовірно, є причиною виникнення "масштабного чинника", тому при зменшенні діаметру і довжини волокна міцність його підвищується.

Ниткоподібні монокристали мають діаметр від 1 до 50 мкм і довжину до декількох сантиметрів. Реалізація багатообіцяючих механічних властивостей цих волокон як зміцнюючих компонентів в композиційних матеріалах представляє значну проблему (таблиця. 8.1).

Таблиця 8.1 – Властивості монокристальних волокон (максимальні значення)

Матеріал	ρ , г/см ³	T _s , °C	σ_B , ГПа	E, ГПа
Al ₂ O ₃	3,9	2050	25	700
BeO	2,8	2570	7	350
C	2,3	3550	20	700
SiC	3,2	2690	25	500
B ₄ C	2,5	2490	14	480
Si ₃ N ₄	3,2	1900	14	380
Be	1,8	1284	20	250
Fe	7,8	1539	14	210
Mo	9,0	2620	23	360
W	19,3	3380	23	420

Ниткоподібні монокристали, що кристалізуються, мають різні розміри, тому розкид їх властивостей досить великий. Нині не існує раціональних способів орієнтування ниткоподібних монокристалів. Трудомісткі методи отримання визначають високу вартість ниткоподібних монокристалів. Велику трудність представляє також паралельне укладання їх в матриці. Керамічні нитки погано змочуються рідкими металами. Наслідком цього є незначна міцність композиту на зріз, яка разом з невеликим коефіцієнтом температурного подовження може привести до розкриття граничного шару. З цих причин розробка матеріалів, армованих ниткоподібними монокристалами, в осяжному майбутньому представляє інтерес тільки у разі застосування цих матеріалів в екстремальних умовах (наприклад, в космічній або військовій техніці) або при економічній доцільності їх виробництва.

Велика частина обмежень для ниткоподібних монокристалів не поширюється на високоміцні неметалічні неорганічні матеріали з високим модулем пружності, які застосовуються для зміцнення композитів у формі полікристалічних "довгих" волокон.

Практичне застосування мають нитки з графіту бору і карбїду кремнію. Їх отримують осадженням газової фази на вольфрамовий дріт завтовшки 10 мкм (B/W, SiC/W). Діаметр ниток складає 100...150 мкм. Механічні властивості ниток (табл. 8.2) залежать передусім від структури, яка у свою чергу визначається умовами виготовлення. Нитки з бору мають незначну стійкість до окислення, яку, проте, можна

збільшити нанесенням покриття з SiC (нитки B-SiC).

Таблиця 8.2 – Властивості звичайних, полікристалічних волокон (середні експериментальні значення)

Матеріал	ρ , г/см ³	σ_B , МПа	E, ГПа
Al ₂ O ₃	3,9	2000	200
B/W	2,6	3000	380
SiC/W	3,5	2800	450
B-SiC/W	2,7	2800	400
B ₄ C/W	2,5	2300	480
C(НМ)-волокно)*	2,0	1800	400
C(НТ)-волокно)**	2,0	2800	280
A-скло	2,5	2000	50
E-скло	2,5	3500	70
HM-скло	2,5	3500	120
S-скло	2,4	4500	90

* – Волокна с високим модулем пружності (НМ).

** – Волокна з високою межею міцності при розтягуванні (НТ)

У таблиці. 8.3 приведені деякі властивості графітових монокристалів у базисній площині грат і у вертикальному напрямі с.

Механічні властивості монокристалів графіту у базисній площині дуже високі і перевершують механічні властивості усіх відомих матеріалів. Теплопровідність в цій площині в 5 разів вище за теплопровідність міді, в той же час в перпендикулярному напрямі це значення дорівнює теплопровідності типового ізолятора. Використовуючи перераховані властивості монокристалів графіту, створюють вуглецеві матеріали з добре організованою структурою, високою електро- і теплопровідністю і низьким тепловим розширенням.

Таблиця 8.3 – Властивості графітового монокристала

Напряг	ρ , $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	λ , $\text{В}/(\text{м} \cdot \text{К})$	β , $10^6/\text{К}$	$\sigma_{\text{в}}^{\text{р}}$, $10^5 \text{ Н}/\text{см}^2$	E , $10^{-6} \text{ Н}/\text{см}^2$
Базисна площина	4	1740	От - 0,22 до +1,3	100-150*	71,5; 102*
<0001>	$8 \cdot 10^4$	8,2	20-28	-	-

* – Теоретичне значення.

Графітові волокна з незначними щільністю і механічними властивостями, які залишаються стабільними в інертній атмосфері або вакуумі до 2000°C , добре підходять для зміцнення полімерів і металів, але за умови, що вартість їх виробництва може бути дещо понижена. Вони мають діаметр від 7 до 12 мкм і поставляються в пучках, що складаються з декількох тисяч ниток. Механічні властивості волокон можна міняти в широких межах, змінюючи в процесі виготовлення величину кристалітів і їх кристалографічну орієнтацію. Сили зв'язку в площини [0001] гексагональних багат шарових ґрат максимальні, отже, модуль пружності волокна тим вище, чим менше кут між площиною [0001] і віссю волокна.

Технологія виробництва скляних ниток дешевша, а міцність вища за міцність компактованих матеріалів. Істотним недоліком скляних ниток є низький модуль пружності. В результаті їх застосування обмежене лише групою полімерів. Незважаючи на різноманіття сортів скла, практичне застосування отримало прядильне скло у вигляді скляного шовку або штапельних волокон: нормальне луговмішуюче скло (А-скло) і нелужне боралюмінієве силікатне скло (Е-скло). Ще однією модифікацією, яку припускають використати для зміцнення металів (наприклад, алюмінієвих сплавів), є високоміцне скло (S-скло) і скло з високим модулем пружності (НМ-скло) (див. табл. 8.2). Скляні волокна випускають діаметром 100 мкм і застосовують в композиті у вигляді рівниці (скляне шовкове пасмо з 20...120 паралельними нитками), полотна або матів.

Дріт. Для створення композиційних матеріалів украй рідко використовують дріт з чистих металів. Виняток становлять, наприклад,

мідь, вживана для посилення високонавантажених гумових шин, і нікель, що посилює контакти на основі срібла (табл. 8.4). Висока щільність вольфраму і молібдену, вживаних для створення волокнистих композитів, в даному випадку обертається недоліком. Для створення композиційних волокнистих матеріалів використовують тільки патентований сталевий дріт (до 200°C) і дріт із сплаву на основі Fe–Cr–Ni і Fe–Mo–Co–Ni (до 500°C).

Таблиця 8.4 – Міцносні властивості дроту

Матеріал	d, мкм	σ_b , МПа	E, ГПа
Be	50	1300	250
Cu	-	100	130
Ni	-	130	220
Fe	-	400	210
Cr	-	250	250
Mo	25	2200	360
W	10	4000	420
Вуглецева сталь (патентрована)	100	3000	210
Хромонікелева сталь	100	800	200
Ni-Maraging-сталь	100	2500	200
Mo-Maraging-сталь	100	4000	200
Сплав титану	-	1400	120
Сплав кобальту	-	2200	190

8.2 Матричні матеріали

У продукції, що не йде для потреб космічної і військової техніки, посилення композитів за допомогою волокон застосовували у поєднанні з полімерними матрицями. Детальне дослідження металевих матриць, скла і кераміки показало, що при використанні принципів створення композицій з урахуванням різної природи початкових матеріалів вдається значно поліпшити ряд їх первинних властивостей. Разом з підвищенням механічних властивостей при кімнатній температурі враховують можливість застосування цих матеріалів при високих температурах. Існуючі полімери при тривалій роботі

витримують температури не вище 250°C. Метали, армовані волокном, залежно від поєднання волокно – матриця, а також армована волокном кераміка зберігають працездатність до 1200°C.

Основою полімерних матеріалів, армованих волокном, служать переважно старіючі термореактивні полімери. Нині в якості матриць найбільш підходять ненасичені полієфірні (UP) і епоксидні (EP) смоли. Останні призначені для роботи в умовах високих механічних навантажень. Ці смоли вже в початковому стані мають сітчасту будову. Інші смоли (вуглеводневі, акрилові, фенольні, меламінові і силіконові) зміцнюють волокнами вже давно.

Згодом були розроблені армовані волокном пластоміри і еластоміри, які застосовуються, наприклад, для виготовлення транспортних стрічок і автомобільних коліс.

Механічні властивості полімерів залежать від пружних і в'язких процесів. Домінуючий вплив якого-небудь процесу залежить від структури, величини і тривалості навантаження і температури. Крива подовження має нелінійний характер, оскільки до пружної деформації додається пластична деформація, що збільшується із зростанням навантаження, причому при розвантаженні виникає петля гістерезису. Стверділий полімер з яскраво вираженою молекулярною сітчастою структурою крихкіший, ніж той, у якого ця сітка проявляється не так помітно. Межа міцності при розтягуванні цих полімерів складає 50...100 Н/мм², модуль пружності 2...4 кН/мм², відносне подовження при розриві 2...7 %.

Для армування полімерів застосовують в основному волокно із скла, у складі якого немає лугу (GFP-пластик, армований склом). Волокна з графіту і бору, а також металевого дроту використовують при створенні полімерних композитів для важконавантажених конструктивних деталей (полімери, армовані графітом – FP).

Головною властивістю металів і сплавів, яку використовують при створенні волокон, призначених для армування композитів, є **в'язкість**, яку вони передають композиційному матеріалу. Проте багато поєднань матриця – волокно не знайшли практичного втілення унаслідок великих труднощів виготовлення волокон і високої вартості композиційного матеріалу. Нині займаються вивченням причин взаємної нерозчинності компонентів системи С₁ – матриця/W – волокно. Проте головні зусилля спрямовані на поліпшення міцносних

властивостей легких і жароміцних сплавів на основі титану і нікелю. Передбачуване застосування жароміцних сплавів, армованих волокном, в лопатках турбін повинно підвищити робочу температуру до 1200°C. Найбільш відповідним зміцнюючим компонентом могло б стати графітове волокно, проте для практичного застосування необхідно обмежити розкид його властивостей. Досі легкі сплави армували волокном з бору і сталевого дроту, а жароміцні сплави – дротом з вольфраму і молібдену.

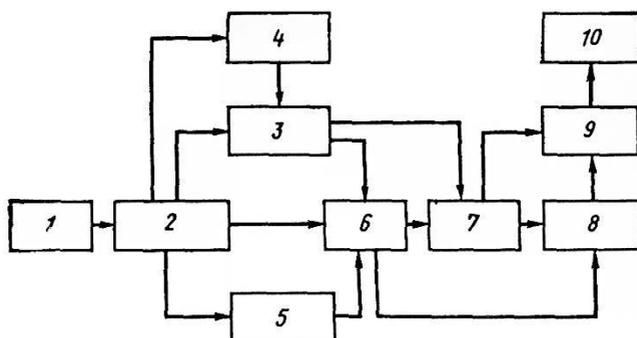
Керамічні і силікатні матеріали відрізняються від металевих високими температурою плавлення, межею міцності при стискуванні, опором повзучості, стійкістю до окислення. Вони можуть працювати при високих температурах. Проте цим властивостям протистоять низька в'язкість і пластичність, тобто висока чутливість до рисок і насічок, які значно знижують міцність при розтягуванні, вигині і ударі і зменшують жароміцність. Пружна область на кривій деформації тягнеться аж до руйнування. При дуже високих температурах (на відміну від металевих матеріалів) відносно подовження при розриві невелике.

Крихкість скляних і керамічних матеріалів можна зменшити укладанням в'язких металевих волокон, які перешкоджають поширенню тріщин. Металеві волокна підвищують теплопровідність і тим самим покращують термічну міцність композиту. Помітне підвищення міцності досягається при виконанні умови $E_f > E_m$. Наприклад, модуль пружності Al_2O_3 складає $\sim 4 \cdot 10^5$ Н/мм², тому ефект зміцнення можуть викликати тільки метали типу W, Ir або Re. Відомим, але практично важко здійсненим способом зміцнення дешевих металевих волокнистих матеріалів є попередня напруга дроту, через який в матриці створюються напруги стискування.

8.3 Виготовлення композитів

Технологія виготовлення композиційних матеріалів покликана вирішувати наступні завдання: створювати надійний зв'язок зміцнювач – матриця, розподіляти зміцнювач в матриці за необхідною схемою або забезпечувати збереження його розподілу в армуючих компонентах, виключати корозійне, механічне і інші види ушкоджень.

Існує дві технологічні схеми виготовлення композиційних матеріалів, з'єднання волокон і матриці, що відрізняються способом: твердо- і рідкофазні. Принципова схема виготовлення ВКМ представлена на рис. 8.3.



1 – виготовлення волокон; 2 – попередня їх обробка (чищення, нанесення покриття); 3 – паралельне орієнтування волокон; 4 – покриття волокон матеріалом матриці; 5 – виготовлення тканини, матів; 6 – з'єднання волокон в матриці; 7 – ущільнення (тиск, нагрів); 8 – термообробка; 9 – випробування; 10 – застосування

Рисунок 8.3 – Технологічна схема виготовлення волокнистих композитів

Твердофазний спосіб полягає в механічному з'єднанні волокна і матриці у вигляді порошку або фольги з подальшим пресуванням методом гарячого пресування, дифузійного зварювання, екструзії або вальцювання. Після деформації матеріал може піддаватися спіканню для підвищення міцносних властивостей. Недоліки способу – можливість ушкодження волокон і їх взаємодія з матрицею при спіканні.

Рідкофазний спосіб передбачає розплавлення матеріалу матриці. Широко застосовують просочення, оскільки проникнення розплаву в пучки волокон або мати з дисперсних неорієнтованих волокон не призводить до значних розривів армуючих волокон і зміни форми армуючих компонентів. Просочення успішно застосовують при виготовленні композиційних матеріалів на основі легкоплавких металів

Al, Cu, Ni, Ag і волокон, які добре ними змочуються. Для поліпшення якості матеріалу просочення проводять у вакуумі.

Більше тугоплавкі метали піддають гарячому пресуванню за наявності рідкої фази. Отримані заготовки прокатують або видавлюють в гарячому стані. Труднощі виникають при обробці композицій з неорієнтованими волокнами, які можуть руйнуватися. Якщо волокна орієнтовані, то екструзію і вальцювання можна проводити уздовж волокон, не руйнуючи їх.

Іноді застосовують і третій спосіб виготовлення композиційних матеріалів – *спосіб осадження і наплення*. Процес осадження полягає в хімічному або електролітичному осадженні матеріалу матриці на зміцнювач з пари або розчину. Після нанесення покриття великої товщини композицію піддають ущільненню. В процесі осадження в матеріалі завжди залишаються порожнечі, що викликає необхідність подальшого ущільнення композиції. Наплення використовують для отримання композиційних матеріалів за наступною схемою: наплення матеріалу матриці на оправку, укладання волокон в один шар, наплення матеріалу матриці, повторне одношарове укладання волокон і т. д. до досягнення необхідної товщини композиційного матеріалу. Завершальним етапом є видалення оправки і при необхідності – механічна обробка деталі.

Серед твердофазних способів для отримання композиційних матеріалів, армованих безперервними і дискретними волокнами, матами, сітками і т. п., широко застосовуються способи порошкової металургії, що дозволяють отримувати композиційні матеріали із заданою пористістю шляхом зміни в широкому діапазоні концентрації волокна. Зазвичай застосовують традиційну технологічну схему: змішування, сушку, пресування, спікання і механічну обробку.

Змішування – відповідальна операція, яка в основному визначає властивості композиційного матеріалу, може здійснюватися механічним і хімічним способами.

Рівномірний розподіл компонентів в композиційних матеріалах досягається при змішуванні в конусних, Y-подібних змішувачах і змішувачах зі зміщеною віссю. Застосування для змішування кульових млинів і барабаних змішувачів викликає грудкування волокон. Більше рівномірний розподіл компонентів досягається при мокрому змішуванні в спирті, бензині або воді.

Хімічний спосіб змішування, що полягає в осадженні матричного матеріалу на поверхню волокон з розчинів хімічних сполук, дозволяє рівномірно розподілити компоненти, але має низьку продуктивність.

Після мокрого або хімічного змішування суміш сушать при температурі 100...120°C. Якщо компоненти відрізняються за щільністю, сушку виключають з технологічного процесу з метою відвертання розділення компонентів при засипці і формуванні заготовок.

Для формування заготовок застосовують пресування в сталевих пресформах, гаряче гідростатичне пресування, екструзію, вальцювання, віброуцільнення, шликерне литво і ущільнення вибухом.

При пресуванні в сталевих пресформах тиск пресування визначається властивостями вживаних волокон. Якщо суміш містить металеві волокна, тиск може бути вищий, ніж при пресуванні композиції з керамічними волокнами. При цьому слід враховувати, що наявність в суміші жорстких волокон перешкоджає рівномірному ущільненню матриці.

Значно зростає рівномірність ущільнення заготовок при гідростатичному пресуванні. Цей метод доцільно використати при пресуванні заготовок з орієнтованими волокнами, що дозволяє зберегти заданий розподіл волокон в матриці. Процес гідростатичного пресування композиційних матеріалів аналогічний пресуванню звичайних порошкових сумішей.

Способом екструзії можна отримувати заготовки двох видів. Один вид заготовок отримують продавлюванням через мунштук шихти, що складається з суміші компонентів і пластифікатора, інший – гарячою екструзією порошкових пресовок з суміші матричного матеріалу і зміцнювача. Заготовки цього виду можуть застосовуватися і як готові вироби. Так, наприклад, при виробництві титаноберилієвого композиційного матеріалу брикетовані в сталевих оболонках суміші порошоків титана і берилієвого дроту піддають екструзії при температурі 370...350°C, а отримані прутки – вальцюванню і куванню. Основна перевага цього способу – низька температура процесу, яка запобігає утворенню інтерметалідів, виробів, що знижують міцність.

Вальцюванням суміші можна отримувати великі за шириною і довжиною заготовки композиційних матеріалів з рівномірним розподілом щільності по перерізу заготовки, а також армовані стрічки

і листи. Схема процесу вальцювання представлена на рис. 8.4. Між валками прокатного стану 5 ущільнюються матричні матеріали у вигляді стрічок 1, 4 або порошки і армуючі компоненти у вигляді дискретних 2 або безпервних 3 волокон (сітки, тканини).

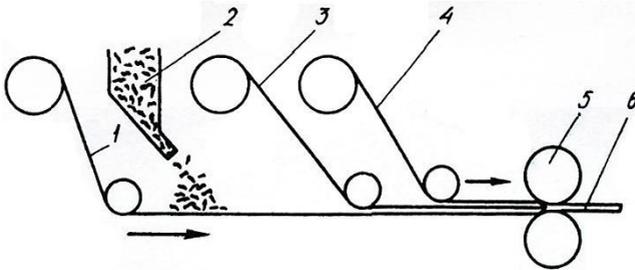


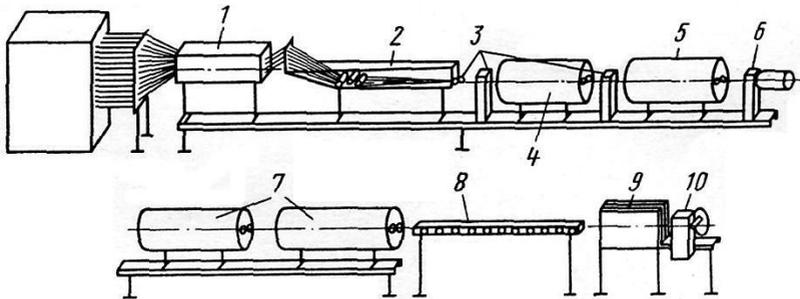
Рисунок 8.4 – Схема процесу вальцювання композиційних матеріалів

При спільній пластичній деформації волокна вдавлюються в пластичнішу матрицю, а матричний матеріал заповнює усі мікропорожнечі заготовки і навіть мікротріщини на поверхні волокон, що підвищує їх міцність. При отриманні композиційних матеріалів 6 вальцюванням необхідно враховувати, що при подовжньому вальцюванні деформація заготовки не має бути причиною розриву волокон. Так, при такому вальцюванні допустима деформація композиції алюміній – сталевий дріт складає 25 %. При поперечному вальцюванні допускається деформація до 80 %, оскільки на волокна не діє розтягуюча напруга. Проте при поперечному вальцюванні об'єм зміцнювача допускається меншим (до 15 % об'єму), ніж при подовжній. Прикладом застосування вальцювання може служити процес отримання композиційного матеріалу алюміній – нержавіючі або мартенситно-старіючі сталі. В цьому випадку технологічний процес включає складання пакету, що складається з шарів матричного матеріалу і волокон, які чергуються, вміст яких при подовжньому вальцюванні досягає 90 %, а при поперечній – 15 %. Потім проводять укладання пакетів в контейнери з листової сталі, які вакуумують і герметизують. Вальцювання ведуть при температурі 450...500°C. При цьому сумарне обтискання при подовжньому вальцюванні складає 40...60, при поперечному – 70...80 %. Поперечне вальцювання

застосовують також для отримання композиційних матеріалів на основі алюмінію, армованого борними, скло- і полікристалічними волокнами.

Протягнення. Метод протягнення (волочіння) служить для безперервного механізованого виготовлення GFR-напівфабрикатів (склопластиків). Цей спосіб можна використати для виробництва металевих напівфабрикатів, армованих волокном, проте нині він тільки випробується.

При виробництві круглих, плоских заготовок і профілів рівниця GFR через проводку потрапляє в сушарну піч, а потім у ванну, наповнену смолою. Після цього рівницю пропускають через сопла, які надають пасму остаточної форми. Між соплами поставлені печі для полімеризації і желювання. Процес здійснюють на протяжних установках вертикального і горизонтального типів (рис. 8.5). Пристрої для затвердіння (високочастотний нагрів, печі для повторного затвердіння), охолодження, витяжки і різання зосереджені в одній установці. У вертикальних установках виключено провисання пасма і нерівномірний розподіл смоли її поверхнею. Швидкість протягу складає декілька метрів в хвилину.



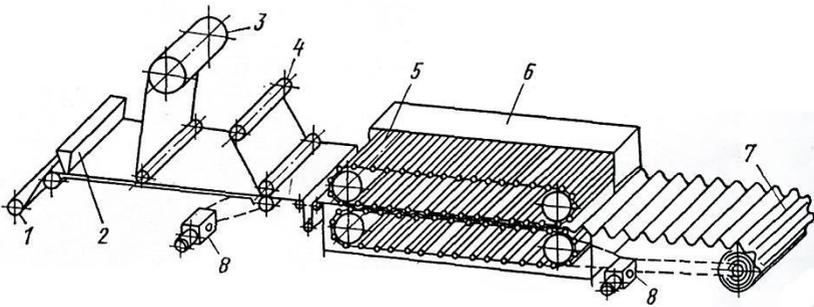
1 – попередня сушка; 2 – ванна із смолою; 3 – формуюче сопло; 4 – печі для полімеризації; 5 – гелієва піч; 6 – формуюче сопло; 7 – печі для подальшого зміцнення; 8 – холодильник; 9 – пристрій, що тягне; 10 – пристрій для різання

Рисунок 8.5 – Схема установки для волочиння прутків і профілів із склопластиків

Аналогічним чином можна отримати труби діаметром від 12 мм з товщиною стінки від 2 мм. Для цього просочена смолою рівниця простягається через металевий стрижень, який дістає до останнього

формуючого сопла. За ним розташований пристрій для додаткової поперечної навивки просоченою смолою рівниці або ткані стрічки.

При виготовленні плоских заготовок, а також заготовок з подовжнім і поперечним рифленням застосовують мати із скляного шовку (рис. 8.6). На целофанову плівку, що розмотується, наливають тонкий шар смоли, в яку занурюють і довгий час просочують мати. Згори мати покривають ще однією плівкою і після видалення повітря цей пакет прокатують. Отримана у такий спосіб заготовка проходить через нагрівальну камеру, в якій високополімерна матриця твердне. У нагрівальній камері знаходиться формуючий пристрій (фасонні валки, ланцюги із стержнями). Установки такого типу мають довжину до 80 м і швидкість простягання до 4 м/хв. Звичайна ширина заготовки, що випускається, до 3 м.



1 – целофан (нижній); 2 – нанесення смоли; 3 – мат із скловолокна; 4 – целофан (верхній); 5 – формуючі гусеничні ланцюги; 6 – камера для затвердіння; 7 – намотка; 8 – привід

Рисунок 8.6 – Схема установки для виробництва плит із склопластиків з поперечним рифленням

Просочення. Просочення армуючих елементів рідкою металевою фазою широко застосовують при отриманні металевих композиційних матеріалів. Перевага просочення полягає в можливості отримання безпористих матеріалів точних геометричних розмірів з необхідним розподілом зміцнювача. Проте застосування цього способу обмежується через високу реакційну здатність деяких волокон з розплавленими металами. Крім того, для отримання якісних композиційних матеріалів потрібна хороша змочуваність волокон

розплавами матричних матеріалів. З метою зменшення взаємодії волокон з розплавами і підвищення їх змочуваності на волокна наносять різні покриття або легуючі матричні матеріали.

Процес просочення можна проводити розплавом при нормальному тиску, у вакуумі і під тиском.

Найбільш простим способом являється просочення розплавом при нормальному тиску, яке дозволяє отримувати заготовки різної конфігурації і складу. В цьому випадку, як правило, проводять укладання волокон у форму і заливають їх розплавленим металом або сплавом. Проте цей спосіб має недолік в тому, що при змісті 40об.% волокон в матриці з'являються порожнечі і пористість, що утворюються через відсутність компенсації ливарної усадки сплаву. Одним з варіантів цього способу є безперервне просочення (рис. 8.7). В цьому випадку волокна 1 поступають у ванну з розплавом металу 3, не стикаючись один з одним. Потім проходять через фільтр 2, що забезпечує необхідний профіль виробу, і поступають в кристалізатор 4, де і відбувається твердіння композиційного матеріалу 5. У такий спосіб отримують композиційний матеріал магній – борне волокно.

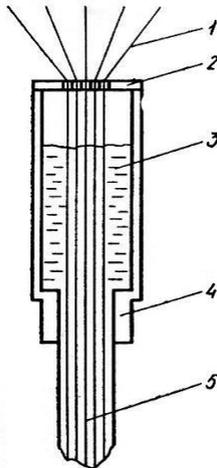


Рисунок 8.7 – Схема отримання композиційних матеріалів безперервним просоченням

Просочення у вакуумі або під тиском застосовують при поганій змочуваності волокон розплавом матричного матеріалу і необхідності отримання високоцілних композиційних матеріалів.

Евтектичні композиційні матеріали отримують звичайними способами спрямованої кристалізації розплавів. При цьому необхідно створити такі умови тепловідводу і градієнт температур, щоб кристали армуючого компонента рівномірно і напрямлено розподілялися в матриці.

На закінчення можна зробити наступні висновки:

1. Для виготовлення композиційних матеріалів у більшості випадків використовують методи порошкової металургії: пресування, спікання, гаряче пресування, екструзію і штампування порошкових заготовок. Важливою перевагою цього методу, окрім вказаних вище, являється можливість регулювання структури матеріалів в широких межах (розмір і форму зерен матричного матеріалу), отримання високооднорідних матеріалів.

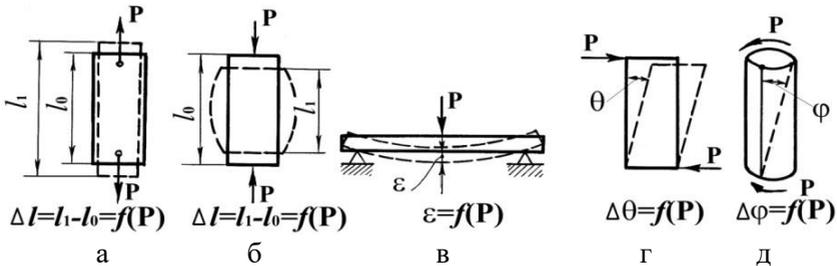
2. Отримання композиційних матеріалів дифузійним зварюванням і зварюванням вибухом не дозволяє досягти високої однорідності матриці із-за наявності межі розділу між шарами матричного матеріалу.

3. Просочення армуючих елементів розплавленим матеріалом матриці також викликає неоднорідність структури матриці при її кристалізації.

4. При виборі способу отримання композиційного матеріалу в першу чергу необхідно враховувати можливе зниження міцності волокон і міцність зв'язку волокно – матриця.

РОЗДІЛ 9. РОЗРАХУНКИ ПИТОМИХ МІЦНОСТІ І НОРМАЛЬНІЙ ПРУЖНОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Механічні властивості конструкційних матеріалів: міцність, пластичність, твердість, модуль нормальної пружності, ударна в'язкість та ін. є основними показниками, що визначають опір деталей механізмів і машин деформації і руйнуванню в процесі експлуатації. Деталі сучасних машин, приладів і споруд працюють в умовах розтягування, стискування, вигину, зрушення, скручування, а також частина – в комбінації вказаних навантажень. Відповідно, застосовуються різні види вантаження зразків для механічних випробувань (рис. 9.1), за результатами яких будуються діаграми в координатах: навантаження на зразок P – деформація зразка.



а – розтягування; б – стискування; в – вигин, г – зрушення; д – кручення

Позначення: P – діюча сила; l_0 і l_1 – початкова і кінцева довжина зразка; ε – прогин зразка; θ і φ – кути нахилу і закручування.

Рисунок 9.1 – Схеми випробувань

Найбільш поширеним видом механічних випробувань є **випробування на розтягування**, що дозволяють за результатами однієї спроби отримати декілька показників механічних властивостей. Випробування проводять на розривних машинах із записом діаграми розтягування зразка в координатах: зусилля P , N – приріст довжини зразка Δl , мм. Використовують стандартні зразки круглого (рис. 9.2 а) або прямокутного (для листових матеріалів) перерізу. На рис. 9.2 б представлена типова діаграма розтягування. Крива 1 характеризує

деформацію металу під дією прикладеної до зразка сили P , крива 2 – деформацію під дією зростаючої напруги σ . Зниження сили P після точки B на діаграмі пояснюється пластичною деформацією зразка, в результаті якої зменшується його поперечний переріз, а при випробуваннях пластичних матеріалів утворюється локальне звуження, так звана "шийка", діаметром D_1 і площею поперечного перерізу F_1 (див. рис. 9.2 а).

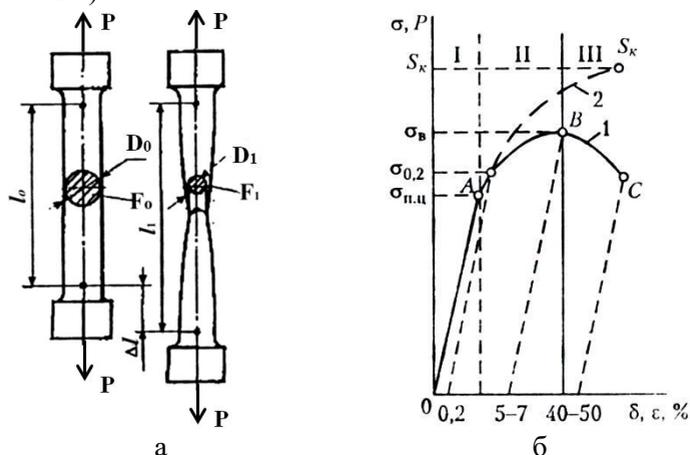


Рисунок 9.2 – Зразок для випробувань на розрив (а) і діаграма розтягування металів (б)

Показники міцності: межа пропорційності $\sigma_{пц}$, межа плинності $\sigma_{0,2}$ і межа міцності σ_B визначають діленням відповідного навантаження P на первинну площу поперечного перерізу зразка F_0 . Таким чином, вказані показники є умовними(зниженими), оскільки площа поперечного перерізу зразка в процесі випробувань зменшується.

Істинну напругу руйнування S_k визначають діленням навантаження P в точці C на площу поперечного перерізу зразка у момент його руйнування:

$$S_k = \frac{P_C}{F_1} = \frac{4P_C}{\pi D_1^2}, \text{ МПа} \quad (9.1)$$

Діаграма (див. рис. 9.2 б) розділена на три зони вертикальними

штриховими лініями. У I-й зоні має місце тільки пружна деформація (до точки А), після зняття навантаження зразок приймає первинні розміри. У зоні II здійснюється пружно-пластична деформація з практично рівномірним по довжині зменшенням поперечного перерізу випробовуваного зразка. У зоні III внаслідок локалізації деформації, що призводить до утворення шийки (локального звуження), відбувається зниження навантаження Р (крива 1) і подальше зростання напруги (крива 2). Максимальне значення навантаження Р в точці В розділяє зони II і III і служить для визначення межі міцності матеріалу:

$$\sigma_B = \frac{P_B}{F_0} = \frac{4P_B}{\pi D_0^2}, \text{ МПа} \quad (9.2)$$

Кут нахилу прямої ОА до осі абсцис характеризує опір випробовуваного матеріалу пружній деформації або його жорсткість. Чим він більший, тим вище жорсткість матеріалу. Залежність напруги σ , що виникає в зразку, від величини пружної деформації $\varepsilon = \Delta l / l_0$ описується законом Р. Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \text{ МПа} \quad (9.3)$$

де E – модуль нормальної пружності (при розтягуванні або стиску), що характеризує опір атомів зміщенню від їх положення рівноваги в кристалічній решітці.

При $\varepsilon = 1$ модуль пружності E дорівнює напрузі σ , яка була б в зразку при двократному подовженні ($\Delta l = l_0$) в умовах пружної деформації. У реальних конструкційних матеріалах такий стан не досяжний, оскільки межа плинності відповідає $\Delta l \leq 0,15 \dots 0,20$.

Модуль нормальної пружності, часто званий модулем Юнга, визначається в умовах одновісного розтягування або стиску. Визначають також модуль зрушення (див. рис. 9.1 г) і модуль об'ємної пружності (при усебічному стиску зразка). Модуль пружності належить до найбільш важливих характеристик конструкційних матеріалів при розрахунках на міцність, жорсткість, стійкість, а також як міра сили міжатомних зв'язків.

Слід зазначити, що ділянка кривої ОА на діаграмі випробувань (див. рис. 9.2 б) відбиває сумарну пружну деформацію зразка і

елементів випробувальної машини, тому при визначенні модуля пружності необхідно робити виміри деформації розривного зразка в чистому вигляді. Це завдання вирішується за допомогою **тензодатчиків** – металевого дроту або фольги з матеріалів, що змінюють свій електричний опір при деформації.

Тензодатчики кріпляться на зразку, сигнал від них реєструється тензостанцією (тензометром) і перетворюється у величину деформації зразка.

Модуль пружності при розтягуванні обчислюють за формулою:

$$E = \frac{\Delta P l_0}{\Delta l F_0} = \frac{\sigma}{\epsilon}, \text{ МПа} \quad (9.4)$$

де ΔP – середнє збільшення навантаження по 5...6 вантаженням, Н;

Δl – відповідне зміні навантаження середнє збільшення розрахункової довжини (бази) тензодатчика, мм;

l_0 – база тензодатчика, мм;

F_0 – поперечний переріз розривного зразка (у нашому випадку, див. табл. 9.1: $F_0 = 78,5 \text{ мм}^2$).

Таблиця 9.1 – Початкові дані для визначення модуля пружності E

Матеріал	ΔP		l_0 , мм	Δl , мм	E , МПа (Н/мм ²)	
	кгс	Н			за раз- рахунком	за довід- ником
Алюміній	80	785	35	0,0050	70000	70400
Залізо	250	2450	25	0,0035	222930	223200
Сталь 50Г	250	2450	25	0,0036	216740	220000
Молибден	750	7360	25	0,0074	316750	317800
Вольфрам	850	8340	25	0,0067	396425	394000

Надійність, довговічність, економічна ефективність виготовлення і експлуатації об'єктів наземного транспорту, авіації, космічних апаратів та інших видів техніки визначаються не лише міцністю і жорсткістю вживаних для їх виготовлення матеріалів, але і питомими значеннями цих показників σ_B уд і $E_{\text{пит}}$ (формули 9.5 і 9.6).

$$\sigma_{\text{впит}} = \sigma_{\text{в}} / \gamma g, \text{ км} \quad (9.5)$$

$$E_{\text{пит}} = E / \gamma g, \text{ км} \quad (9.6)$$

де γ – щільність, г/см³;

g – прискорення вільного падіння, рівне 9,8 м/с².

При розрахунках значень $\sigma_{\text{в}}/\gamma g$ і $E/\gamma g$ необхідно мати на увазі наступне. Розмірність $\sigma_{\text{в}}$ і E – МПа = 10⁶ Па. Паскаль дорівнює тиску, що викликається силою 1 Н, рівномірно розподіленою на поверхні площею 1 м², тобто 1 Па = 1 Н/м². У свою чергу, ньютон дорівнює силі, що повідомляє тіло масою 1 кг прискорення 1 м/с² у напрямі дії сили. Його розмірність – кг·м/с², а розмірність паскаля – кг/м·с². При розрахунках питомої міцності і питомого модуля пружності необхідно, щоб усі показники властивостей були узяті в основних одиницях системи СІ: кг, м, с, тобто щільність γ має бути в кг/м³, прискорення вільного падіння в м/с², межу міцності і модуль Юнга – в кг/м·с². Наприклад, якщо $\sigma_{\text{в}} = 500$ МПа, $\gamma = 7,8$ т/м³, $g = 9,8$ м/с², то

$$\sigma_{\text{впит.}} = \sigma_{\text{в}}/\gamma g = \frac{500 \cdot 10^6}{7800 \cdot 9,8} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2} \cdot \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \cdot \frac{\text{с}^2}{\text{м}} = 6541 \text{ м або } 6,54 \text{ км.}$$

Чим вище значення $\sigma_{\text{в}}/\gamma g$ і $E/\gamma g$, тим менше маса машин, тим менше витрати палива і витрати на їх обслуговування. Показники $\sigma_{\text{в}}/\gamma g$ і $E/\gamma g$ мають розмірність км, фізичний сенс цих показників: $\sigma_{\text{в}}/\gamma g$ – довжина прутка, при якій відбувається його руйнування під дією власної ваги; $E/\gamma g$ – довжина прутка, необхідна для досягнення $\epsilon = 1$ в умовах пружної деформації.

У табл. 9.2 приведені механічні властивості і відносна вартість конструкційних матеріалів. Завдання: розрахувати масу і вартість стержня завдовжки 1 м, що утримує вантаж 1000 кг при виготовленні його із сталі 03Н12К15М10 і з магнієвого композиту.

З урахуванням коефіцієнта запасу міцності 1,5, напруга σ в стержні не повинна перевищувати:

- при виготовленні його із сталі: 2500:1,5 = 1665 МПа

- при виготовленні його з композиту: 850:1,5 = 567 МПа,
або 166,5 кгс/мм² і 56,7 кгс/мм² відповідно.

Таблиця 9.2 – Механічні властивості, щільність і вартість матеріалів

Матеріал	E, ГПа	σ_B , МПа	γ , т/м ³	Вартість 1 т, ум. одиниць	E / γ г, км	σ_B / γ г, км
Сталь 50Г	220	760	7,8	100		
Сталь 30ХГСН2А	195	1600	7,8	145		
Алюмінієвий сплав ВД95оч	72	600	2,7	600		
Алюмінієвий композит	225	1250	2,6	1300		
Магнієвий сплав МА5	45	400	1,8	1350		
Сталь 03Н12К15М10	190	2500	8,0	2600		
Магнієвий композит	352	825	1,9	3050		
Титановий сплав ВТ5	112	850	4,5	3200		

Виходячи з формули $\sigma = P/F$,

- площа поперечного перерізу стержня із сталі

$$F_{ст} = P/\sigma = \frac{1000 \text{ кгс}}{166,50 \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2}} = 6 \text{ мм}^2 \text{ или } 0,06 \text{ см}^2;$$

- площа поперечного перерізу стержня з композиту

$$F_{км} = P/\sigma = \frac{1000 \text{ кгс}}{56,7 \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2}} = 17,6 \text{ мм}^2 \text{ или } 1,76 \text{ см}^2$$

Довжина стержня – 100 см, отже його маса складе:

- при виготовленні із сталі: $0,06 \cdot 100 \cdot 8 = 48$ г,

- при виготовленні з композиту: $0,176 \cdot 100 \cdot 1,9 = 33,4$ г

Вартість стержнів складе:

- сталевого: $0,048 \cdot 2,6 = 0,1248$ ум.од.

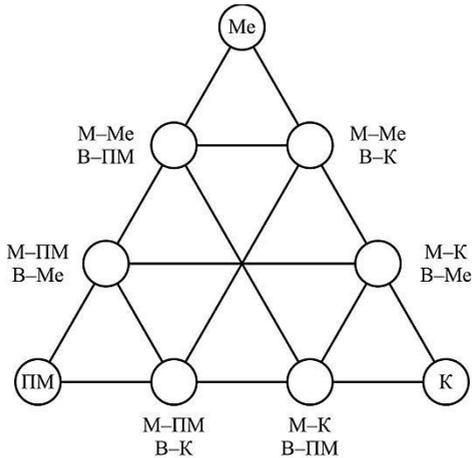
- КМ: $0,0334 \cdot 3,05 = 0,1018$ ум.од.

Економія: при виготовленні і в процесі експлуатації.

РОЗДІЛ 10. КЛАСИФІКАЦІЯ І ВЛАСТИВОСТІ ВКМ

10.1 Класифікація ВКМ

Волокнисті композиційні матеріали (ВКМ) представляє собою велику, можливо, основну групу композиційних матеріалів за обсягами виробництва. Їх виготовляють на основі практично усіх комбінацій і типів початкових матеріалів (рис. 10.1).



Me – метал; ПМ – полімер; К – кераміка; М – матриця;
В – волокно

Рисунок 10.1 – Типи волокнистих КМ

Матричним компонентом ВКМ можуть бути метали (алюміній, магній, мідь, нікель та ін.) і їх сплави, а також полімери і кераміка. Волокна також можуть бути металевими, полімерними і керамічними.

Механізм зміцнення ВКМ відрізняється від механізму зміцнення дисперсійно-зміцнених композитів. У ВКМ матриця сприймає зовнішню напругу і основну її частину передає на волокна, при цьому забезпечуючи рівномірний розподіл напруги між волокнами. У зв'язку з цим матриця в порівнянні з волокнами повинна мати більш високу пластичність і в'язкість, щоб гальмувати поширення тріщин від волокна до волокна. Окрім цього, матриця забезпечує необхідний розподіл

волокон у виробі і захищає їх від агресивної дії зовнішнього середовища. Якщо в процесі роботи композиту відбувається руйнування окремих волокон, матриця, завдяки своїй пластичності (пластичній деформації), передає їх навантаження на вцілілі волокна. Такий механізм роботи ВКМ можливий тільки у разі, якщо межа міцності (точніше, межа пружності) і модуль нормальної пружності волокон перевищують аналогічні показники матриці.

10.2 Класифікація і властивості армуючих компонентів

Армуючі компоненти волокнистих КМ класифікують за формою, розмірам і матеріалу:

- металеві **дроти** від **0,1 до 1,0 мм**, що характеризуються високою конструктивною міцністю, надійністю в експлуатації, технологічністю і економічністю. Застосовують сталеві, титанові, вольфрамові, молібдєнові, берилієві та ін. дроти;

- **волокна** діаметром **5...20 мкм**, які можуть бути монокристалічними, полікристалічними або аморфними; полімерними або керамічними (з бору, вуглецю, карбїду кремнію; оксидів цирконію, гафнію, алюмінію; із скла, поліетилену, капрону та ін. матеріалів);

- **ниткоподібні кристали** діаметром до **5 мкм** з досконалою кристалічною структурою і, як наслідок, з межею міцності, близькою до теоретичного. Кристали цього типу мають відношення довжини до діаметру від 20 до 100. Їх основним недоліком є висока вартість.

У табл. 10.1 представлені властивості найбільш поширених волокнистих матеріалів. Найбільш низькі механічні властивості мають волокна з поліетилену і капрону; найбільш високими – скляні; металеві і вуглецеві волокна займають проміжне положення. Ниткоподібні керамічні кристали внаслідок досконалої структури в середньому на порядок перевершують інші матеріали за межею міцності і у декілька разів – за модулем нормальної пружності. Але їх використання обмежене високою вартістю, а також крихкістю.

Таблиця 10.1 – Властивості армуючих компонентів

Матеріал	Щільність, т/м ³	Межа міцності σ_B , МПа	Питома міцність $\sigma_{B уд}$, км	Модуль пружності Е, ГПа	Питома пружність $E_{уд}$, км
Металевий дріт					
Сталь	7,8	3000- 5000	39,2-65,4	210	2750
Be	1,84	1200	66,5	284	15750
Ti	4,5	1500- 2000	34,0-45,3	118	2675
W	19,3	4100	21,7	392	2072
Волокна вуглецеві					
Елур	1,6	2000	127,5	150	9566
Торнел-40 (США)	1,6	1720	109,7	276	17600
Торнел-100 (США)	1,9	3450	185,3	690	37057
Волокна полікристалічні керамічні					
Al ₂ O ₃	4,0	2100	53,6	360	9184
ZrO ₂	4,8	2070	44,0	344	7313
B ₄ C	2,4	2250	55,7	280-480	11905
Волокна органічні					
Поліетілен	0,96	250	26,6	0,8	85,0
Капрон	1,15	450	39,9	3,0	266,0
Кевлар-49 (Франція)	1,44	3600- 4100	255-290	130	18070- 20550
Волокна стеклянные					
ВМ-1	2,6	4200	164,8	95	3728
Е-скло (США)	2,5	2400	98,0	69	2816
S-скло (США)	2,5	3450	140,8	80	3265
Нитевидные керамические кристаллы					
Al ₂ O ₃ (Ø 4 мкм)	4,0	27400	699,0	467	11913
Вуглець	1,7-2,1	20000	1200-972	700-1000	42000- 60000
SiC	3,2	21000	670	490	15625

Недоліком вуглецевих волокон є їх здатність до окислення при температурах вище 300°C.

10.3 Волокнисті КМ з полімерною матрицею(ВКМПМ)

Достоїнствами ВКМПМ є:

- мала щільність;
- високі хімічна, радіаційна і корозійна стійкість;
- хороша технологічність;
- вібростійкість;
- високі тепло- і електропровідність;
- досить високі питома міцність і пружність.

Недоліки ВКМПМ :

- слабкий зв'язок волокон з матрицею;
- втрата міцності при температурі вище 200°С;
- нездатність зварюватися.

Найбільш широке поширення отримали матеріали з поліефірними, епоксидними і поліамідними матрицями, зміцнені вуглецевими, борними, скляними органічними (лавсан, капрон, бавовна, льон) волокнами, ниткоподібними кристалами карбідів, бориду, оксидів, металевим дротом.

Кількість армуючих компонентів у вигляді ниток, джгутів, смуг складає зазвичай 60-80 % при використанні безперервних волокон і 20-30 % для дискретних волокон і ниткоподібних кристалів.

Серед ВКМПМ найбільш широке поширення отримали склопластики, карбопластики і боропластики.

Склопластики отримали широке поширення завдяки:

- простоті технології виробництва;
- малій щільності і порівняно високій міцності;
- стійкості проти корозії, хімічної і біологічної дії;
- невисокій вартості.

Склопластики з успіхом замінюють дорожчі метали (кузови автомобілів, корпус ракети СС20, пористі (80 % пор) теплозахисні плитки космічних кораблів "Буран", "Шатл" та ін.).

Карбопластики (вуглепластики) – це КМПМ, армовані вуглецевими волокнами (ВВ). ВВ отримують піролізом (високотемпературним розкладанням в інертному середовищі органічних волокон з високим вмістом вуглецю (поліакрилонітрильні, віскозні). Діаметр волокон – 4...10 мкм. Розрізняють:

- високоміцні ВВ: $\sigma_b = 2,5...3,1$ ГПа, $E = 200...250$ ГПа;
- ВВ з високим модулем пружності: $\sigma_b = 2...2,5$ ГПа,

$E = 300...700$ ГПа.

Для захисту графітових волокон від окислення при $t = 300^{\circ}\text{C}$ і більше їх поверхню покривають тугоплавкими карбідами, оксидами, нітридом. Завдяки високим механічним властивостям ВВ, карбопластики мають високі показники міцності, пружності, корозійної стійкості, зносостійкості і теплопровідності. Вони мають найбільш високу серед пластиків втомну міцність, близьку до втомної міцності сталей і титанових сплавів. Їх використовують для виготовлення:

- кузовів, шатунів, ресор, карданних валів автомобілів;
- дисків стартера і ротора компресора ГТД;
- панелей сонячних батарей і теплозахисних оболонок в космічній техніці;
- силових елементів (нервюр, лонжеронів) в літаках;
- деталей насосів для агресивних середовищ в хімічній промисловості і т.д.

Боропластики армують волокнами діаметром 90...150 мкм, які отримують шляхом осадження бору з газової фази на нагрітий до 1200°C вольфрамовий дріт діаметром 12 мкм. Застосовують боропластики для виготовлення деталей, працюючих в умовах значних силових навантажень, наприклад, для несучих балок і панелей в літаках, для лопатей вертольотів.

10.4 Волокнисті КМ з металевою матрицею

Металеві матриці волокнистих композитів забезпечують:

- більш високі міцність, жорсткість, тріщиностійкість, пластичність і ударну в'язкість в порівнянні з матрицями з пластиків;
- вологонепроникність;
- вогнестійкість;
- електро- і теплопровідність.

В той же час метали і їх сплави дорожчі за пластмаси.

Найбільш поширеними матеріалами матриць є: алюміній, магній, титан, їх сплави, а також нікель і сталь. В якості армуючих елементів застосовуються сталевий дріт, борні і вуглецеві волокна. Так, наприклад, із зростанням об'ємного змісту волокон бору з 0 до 50 % межа міцності алюмінієвого композиту підвищується більш ніж в 10 разів, а модуль нормальної пружності – в 3 рази (табл. 10.2).

Таблиця 10.2 – Вплив волокон В на механічні властивості алюмінієвого композиту

Механічні властивості	Об'ємний вміст волокон бору					
	0	10	20	30	40	50
σ_B , ГПа	0,07...0,10	0,3...0,4	0,5...0,7	0,7...0,9	0,9...1,1	1,1...1,4
E, ГПа	70	105	135	180	190...200	200...257

Алюмінієві КМ застосовуються в авіакосмічній промисловості для деталей з робочою температурою до 450°C, наприклад, для деталей ГТД.

Титанові КМ армують волокнами бору, берилію, карбиду кремнію, вони мають більш високі міцність і робочі температури, чим алюмінієві КМ, і застосовуються для виготовлення лопаток газових турбін, а також для деталей, працюючих в агресивних середовищах.

КМ на нікелевій основі перевищує жароміцність нікелевих жароміцних сплавів і зберігає високі механічні властивості до температур 950...1050°C. Найбільш високу жароміцність (до 1100°C) мають нікелеві КМ, армовані керамічними волокнами і вольфрамовим дротом. З нікелевих волокнистих КМ виготовляють лопатки газових турбін, деталі камер згорання, теплозахисні екрани.

10.5 Волокнисті КМ з керамічною матрицею

Керамічні матеріали отримують спіканням при 1500...2500°C оксидів, силіцидів, карбідів, нітриду і бориду : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, Si_3N_4 , B_4C та ін. Усі ці з'єднання мають високі температури плавлення – від 1800 до 2700°C, твердість і міцність при кімнатній і високих температурах (при 1000...1200°C $\sigma_B = 500$ МПа). Керамічні матеріали мають високу теплостійкість і зносостійкість, а також жаростійкість (опір окисленню). З них виготовляють високотемпературні підшипники, лопатки ГТД, носові обтічники ракет та ін.

Головним недоліком кераміки є низька в'язкість руйнування ($1...5$ МПа·м^{1/2}), що різко обмежує сфери її застосування.

Застосування в'язких армуючих елементів дозволяє до певної міри усунути цей недолік. Так, застосування в якості армуючих елементів металевих волокон і ниткоподібних кристалів SiC, Si_3N_4 , що обмежують поширення крихких тріщин, дозволило підвищити в'язкість руйнування до 20 МПа·м^{1/2}, збільшити опір високотемпературної

повзучості і стійкості до термічних ударів.

Застосування в ДВС КМ з 70 % Al_2O_3 і 30 % волокон хрому забезпечило підвищення робочої температури на 50 % і зниження витрати палива на 30 %.

Лопатки газових турбін з кераміки, армованої ниткоподібним SiC, працюють при температурі 1600°C.

Проблема крихкості кераміки доки все ще обмежує ширше застосування дешевих КМ на її основі.

РОЗДІЛ 11. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВКМ

11.1 Процеси деформації і руйнування ВКМ

У волокнистих композитах основне навантаження несе зміцнюючий компонент – волокна, частину навантаження – матриця. При цьому найбільш високі показники модуля пружності і міцності мають композити, в яких напрям безперервних волокон співпадає з вектором розтягуючого навантаження (рис. 11.1), при розташуванні волокон під кутом 45° до вектору розтягуючих зусиль ці показники знижуються в 2,5 рази, при взаємно перпендикулярному і поперечному армуванні ефект зміцнення волокнами у край низький.

Схема деформації композиту – поліефірної матриці з подовжніми волокнами представлена на рис. 11.2.

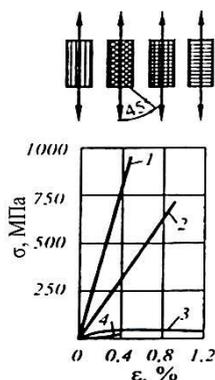


Рисунок 11.1 –
Залежність між напругою і деформацією при розтягуванні епоксидного карбопластика з напрямом укладання волокон:

1 – подовжнім; 2 – під кутом 45° ; 3 – взаємно перпендикулярним; 4 – поперечним (Ю.М. Лахтін).

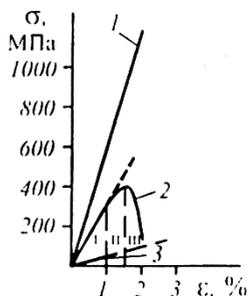


Рисунок 11.2 – Діаграма $\sigma=f(\epsilon)$ для: 1 – скловолокна; 2 – КМ; 3 – поліефірної матриці (Т. Фудзії, М. Дзако).

На ньому виділено три зони деформації ϵ . У першій зоні матриця, волокно і композит в цілому деформуються пружно, але напруга в матриці 3 приблизно в 10 разів менше, ніж у волокнах 1, що несуть основне навантаження. У другій зоні починається пластична деформація матриці (залежність $\sigma=f(\epsilon)$ перестає бути лінійною), але волокна деформуються пружно. У третій зоні починається руйнування (розрив) окремих волокон, навантаження на волокна, що залишилися, зростає, при цьому напруга, яка витримує композит (крива 2), починає знижуватися і відбувається його руйнування.

У зв'язку з тим, що волокна в композиті міцно пов'язані з матрицею і деформуються разом з нею, має місце рівність деформацій:

$$\epsilon_M = \epsilon_B = \epsilon_{KM} \quad (11.1)$$

Тут символи \underline{m} , \underline{b} і \underline{km} відносяться відповідно до матриці, волокон і композиту.

Відповідно, зовнішнє навантаження, що діє на композит у напрямі осей волокон P_{KM} дорівнюватиме сумі навантажень, що доводяться на волокна P_B і на матрицю P_M :

$$P_{KM} = P_B + P_M, \text{ МН} \quad (11.2)$$

а показники міцності композиту підкоряються правилу адитивності і рівні:

$$\sigma_B^{KM} = \sigma_B^M \cdot V_M + \sigma_B^B \cdot V_B, \text{ МПа} \quad (11.3)$$

де V_M і V_B – об'ємні частини матриці і волокон в композиті, в долях одиниці.

Відповідно до рівняння (11.3), модуль нормальної пружності композиту:

$$E_{KM} = E_M \cdot V_M + E_B \cdot V_B = E_B + E_M(1 - V_B), \text{ МПа} \quad (11.4)$$

Рівняння (11.3) і (11.4) дозволяють проектувати будову і розраховувати межу міцності і модуль нормальної пружності

волоконних композитів, виходячи з властивостей матриці і волокон і із співвідношення між їх питомими об'ємами. При цьому необхідно мати на увазі, що максимально допустима об'ємна доля волокон не повинна перевищувати 80 %, оскільки при більш високій їх кількості виникають проблеми на межі розділу волокно-матриця, що знижує механічні властивості композиту.

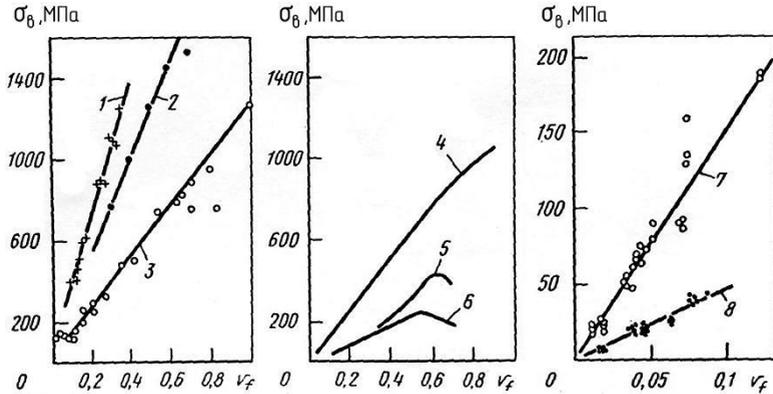
11.2 Міцність, жорсткість і пластичність ВКМ

Випробування композиційних матеріалів проводять традиційними методами. Проте труднощі, пов'язані з виготовленням відповідного зразка, є причиною пропуску в знаннях про властивості волокнистих матеріалів. Тому нині на підставі проведених досліджень властивостей і структури доки ще не можна зробити певні висновки про особливості волокнистих композитів.

У зв'язку з цим, користуючись деякими прикладами, можна порівняти теоретичні і реальні властивості композитів і виявити проблеми і тенденції їх подальшого розвитку.

Волокна є, як правило, носіями міцносних властивостей композиційного матеріалу. Збільшення змісту волокон покращує механічні властивості композиту, за винятком міцності при поперечному згині. Межа міцності при розтягуванні бездоганно виготовленого зразка (як і очікувалося) росте лінійно зі збільшенням v_f (рис. 11.3). Реальні значення міцності, за деяким винятком, відповідають теоретичним, виведеним за правилом адитивності згідно з рівнянням 11.3. Для полімерів, армованих рівницею, відхилення викликані тим, що вміст смоли в рівниці менший, ніж в полімері. Крива, що характеризує властивості композиту з коротким волокном, має менший нахил в порівнянні з кривою $\sigma_v^e - v_f$, що представляє властивості композиту з довгим волокном. Нахил кривої зменшується зі зниженням значення коефіцієнта повноти l/d . Це в рівній мірі відноситься і до композитів, армованих тканинами.

Пониження міцності при збільшенні змісту волокон (лінія під прямою, що відповідає правилу адитивності) вказує на існування оптимального об'ємного вмісту волокон.



1 – дріт А1 – сталь; 2 – А1–В; 3 – Cu–W; 4 – полістірол – ровниці зі скла; 5 – полістірол – скляна тканина; 6 – полістірол – скляний мат; 7 і 8 – цемент з паралельними і укладеними в двох напрямках вуглецевими волокнами

Рисунок 11.3 – Міцність волокнистих композитів залежно від об'ємного змісту волокон

Для волокон однакової міцності, укладених в одному напрямі, це значення складає для сталі, бору і скла 60...70 % для тканини ≥ 40 %, для волокнистих матів ≥ 30 %. Це значення, ймовірно, обумовлене розривом волокон в процесі виготовлення композиту. Вірогідність розриву зменшується зі збільшенням товщини волокон. Відхилення від правила адитивності, спостережуване у композиційних матеріалів з графітовими волокнами, можна пояснити розкидом міцності волокон. Відхилення мають місце навіть при незначному змісті волокон.

11.3 Модуль нормальної пружності і пластичність

Необхідно відмітити добре узгодження між значеннями теоретичного і реального модуля пружності (рис. 11.4). Якщо виключити вплив геометрії зразка і поздовжній згин волокон, викликаний сильним зчепленням між волокном і матрицею, то залежність між міцністю на стискування і змістом волокон має лінійний характер (рис. 11.5).

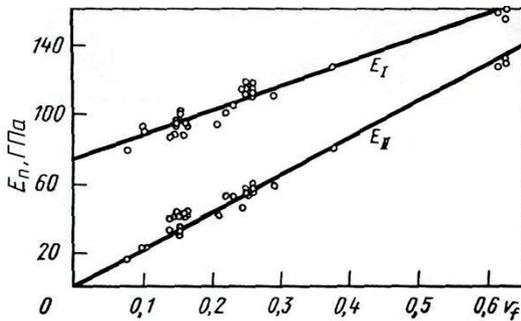


Рисунок 11.4 – Модулі E_I , E_{II} пружності алюмінію, армованого сталевим дротом, залежно від об'ємного змісту волокон

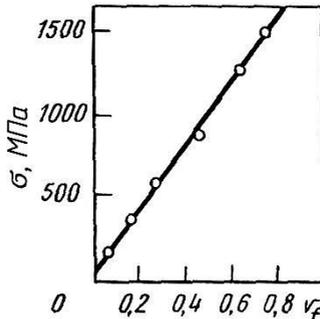


Рисунок 11.5 – Міцність при стискуванні міді залежно від вмісту армуючих вольфрамівих волокон

З відомими допущеннями (лінійний розподіл напруги по перерізу, справедливості закону Гука до початку руйнування і т. д.) міцність при вигині волокнистого композиту має дорівнювати міцності при розтягуванні. Проте, як показали досліді, її значення на 50 % вище. Причина цього полягає в нелінійному розподілі напруги, внаслідок чого внутрішні волокна навантажені більш інтенсивно. Замірні значення в основному залежать від умов випробувань, передусім від величини бази, залежно від якої змінюється розподіл напруги в матеріалі. Зсувні напруги, що виникають при вигинаючі навантаженнях, припускають достатню міцність на зріз матриці і граничного шару. Якщо міцність мала (наприклад, в полімерах,

армованих рівницею), то матеріал сколюється. Полімери, армовані матами або тканиною, мають більш високе відношення міцності при вигині до міцності при розтягуванні.

Відносно добре узгоджується з теоретичною кривою залежність міцності матеріалу від орієнтації волокон. Опір поперечному згину приблизно відповідає міцності матриці. Його можна дещо збільшити, підвищивши вміст волокон в композиті, якщо останні викликають наклепання або зміцнення, пов'язане з утворенням твердого розчину. При збільшенні вмісту волокон в композиті з в'язкою матрицею різко падає відносне подовження при розриві. Навпаки, характеристики подовження крихкої матриці (скла, кераміки, цементу) зі збільшенням змісту волокон покращуються (рис. 11.6).

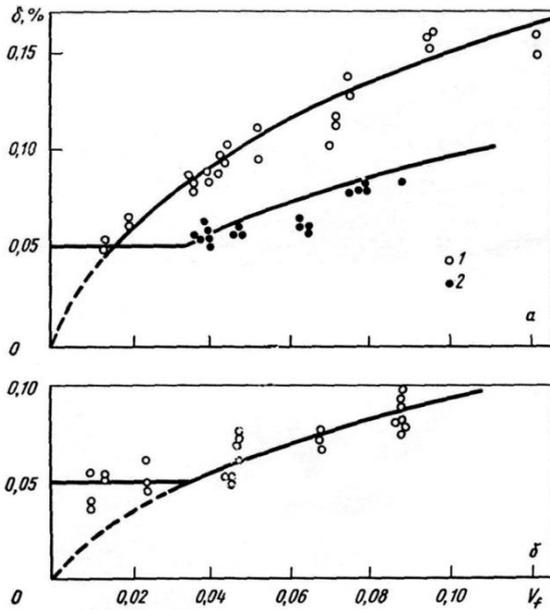


Рисунок 11.6 – Середнє відносне подовження при розриві цементу, армованого паралельними (1) і довільно орієнтованими (2) вуглецевими волокнами (а) або сталевим дротом (б) залежно від їх вмісту

Властивості волокнистих композитів при підвищених температурах менш вивчені, чим при кімнатній. Якщо міцність на зріз

матриці з підвищенням температури падає плавно, то жароміцність матеріалу, армованого довгими волокнами, визначається властивостями останніх. Поки вони не втратили міцності, наприклад в результаті хімічних реакцій, міцність композиційного матеріалу знижується трохи. Міцність композиту, армованого короткими волокнами, помітно змінюється при зменшенні міцності на зріз граничного шару τ_g . Щоб в цьому випадку уникнути зниження міцності, необхідно збільшити критичну довжину передачі напруги. Чим нижче критичний параметр l/d волокон, тим менше відповідності цьому рівнянню (рис. 11.7).

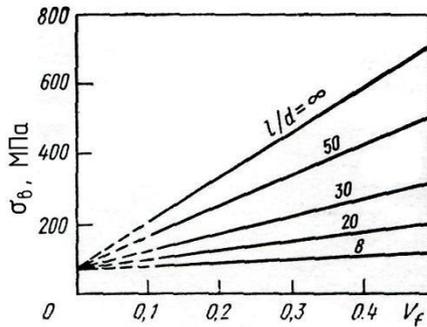


Рисунок 11.7 – Залежність міцності міді, армованої вольфрамовими волокнами з різним співвідношенням їх довжини до діаметру, від долі цих волокон в композиті ($t = 600^\circ\text{C}$)

11.4 Жароміцність, повзучість і витривалість

При використанні композиційних матеріалів в умовах високих температур (особливо, якщо це пов'язано з частою зміною температур) необхідно враховувати відмінність теплового розширення компонентів. Напруга, викликана зміною температури, може привести до руйнування граничного шару волокно – матриця, у кращому разі до деформації матриці. При охолодженні від температури виготовлення матриця розтягується, оскільки волокна із-за низького коефіцієнта подовження перешкоджають їй стискуванню. Таким чином, здатність матриці сприймати деформаційну напругу частково вичерпана термічною напругою. Це негативно позначається на опорі повзучості і втомної міцності.

Характер повзучості змінюється аналогічно жароміцності. При використанні довгих волокон повзучість визначається властивостями і характеристиками останніх (випадковими реакціями між волокном і матрицею). Зі збільшенням вмісту волокон опір повзучості зростає. При армуванні короткими волокнами відбувається скол, обумовлений різним характером повзучості волокна і матриці. З підвищенням температури падає міцність на зріз граничного шару τ_g , і, як уже згадувалося, збільшується критична довжина передачі напруги. При цьому зменшується середня напруга, що сприймається волокнами, а доля напруги, що передається волокнами, збільшується. Отже, для великих значень опору повзучості і довжина волокон має бути якомога більше. Оскільки значення τ_g залежить передусім від властивостей матриці, межа повзучості композиту з коротким волокном в першу чергу визначається характером повзучості матриці.

Характеристики композиційних матеріалів при циклічних навантаженнях оцінюються не завжди однозначно. Причиною є, ймовірно, різна якість виготовлення зразків. Можна вважати чудовими результати, отримані на зразках алюмінієвих сплавів, армованих волокнами бору. Після 10^7 циклів вантаження були отримані значення втомної міцності ($\sigma_0 = \sigma_m + \sigma_a$) до 850 Н/мм^2 і відношення σ_0/σ_v^B от 0,5 до 0,7 (рис. 11.8). Характеристики в координатах $\sigma_0 - \lg N$ є в основному прямими лініями, по яких, проте, навіть після міри вантажень 10^8 не можна судити про досягнення тривалої втомної міцності σ_D . Співвідношення σ_0/σ_v^B для волокнистого полімеру значно нижче і із зрозумілих причин знаходиться на рівні 0,4 (максимум). Якщо амплітуда напруги перевершує значення $\geq 0,3\sigma_v^B$, то із-за сильного поглинання енергії матеріал розігрівається до температури, при якій відбувається його руйнування.

Максимальні значення втомної міцності характерні для армованих волокном епоксидних смол (рис. 11.9).

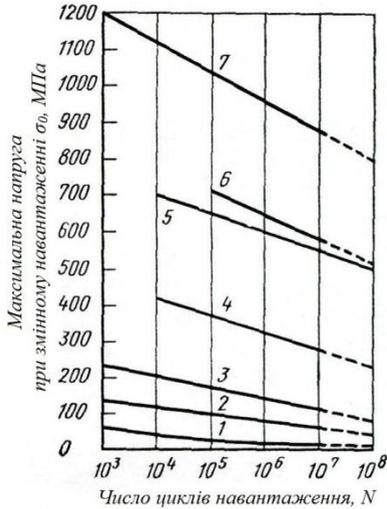


Рисунок 11.8 – Межа витривалості при знакозмінному розтягуванні:

1 – чистого алюмінію; 2 – чистого алюмінію з 15 % тканини з хромонікелевого сталевих дроту; 3 – чистого алюмінію з довгими волокнами з дроту марейджинсталы; 4 – чистого алюмінію з 33 % волокон бору; 5 – сплаву алюмінію з 47 % волокон бору; 6 – сплаву алюмінію з 41 % волокон бору; 7 – сплаву алюмінію з 60 % волокон бору.

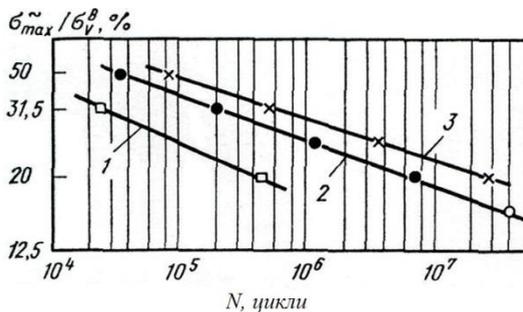


Рисунок 11.9 – Межа витривалості термореактивних полімерів, армованих скловолоконном:

1 – поліефірні смоли; 2 – фенольні смоли; 3 – епоксидні смоли ($\sigma_{\text{max}}^{\sim}$ – максимальна напруга при змінному навантаженні).

Нині про процес втоми у волокнистих композитах відомо небагато. Втомні характеристики визначаються тривалою міцністю матриці, яка, ймовірно, не змінюється при різному укладанні волокон. В той же час підвищення довговічності композиту, визначене експериментально, можна пояснити тим, що волокно перешкоджає поширенню тріщин. Дослідження алюмінію, армованого волокнами бору, показали, що ушкодження волокон при знакозмінному навантаженні (при невеликій нарузі) незначні. Міцність зразків, навантажених відповідно до кривої втоми, в досліджуваному діапазоні циклів 10^4 - 10^7 приблизно відповідала міцності при статичному вантаженні. Втомна міцність різко знижується при неякісному з'єднанні волокна і матриці, наявності інтерметалевого шару надкритичної товщини. Проте втомну міцність можна у відомих межах підвищити, збільшивши робочу температуру композиту, що дещо знижує концентрацію напруги у в'язкій матриці (наприклад, по кінцях волокон). Незважаючи на збільшення числа тріщин, викликаних в даному випадку зниженням міцності матриці, їх розподіл відбувається набагато повільніше, ніж при кімнатній температурі.

11.5 Застосування ВКМ

З безлічі волокнистих композитів широке застосування знайшли тільки полімери, зміцнені скловолокном (GFP). Незважаючи на високу вартість, їх використовують там, де інші матеріали непрацездатні. Разом з міцносними властивостями, притаманними цій групі матеріалів, в основному використовується їх дивовижна корозійна стійкість. Вони служать для виготовлення оболонок, труб, резервуарів, деталей машин, кузовів, будівельних профілів, елементів конструкції типу сендвіч, а також в якості ізоляторів. Проте у зв'язку зі зменшенням технічної потреби в цих композитах необхідно вирішити питання про розробку матеріалів, волокнами яких можна зміцнювати метали, кераміку і скло.

Своєрідність волокнистих композитів вимагає правильних рішень відносно конструкцій цього матеріалу і його покриттів. Застосування такого матеріалу виправдане тільки у тому випадку, коли його вузько специфічні властивості забезпечують надійну роботу конструкційної деталі. Конструкція композиту і форма деталі повинні

забезпечити оптимальне використання властивостей матеріалу з урахуванням анізотропії властивостей, технології виготовлення і методів з'єднання.

Волокнисті матеріали випускають у вигляді пластин і профілів найпростішої форми. Їх використовують для створення полегшених конструкцій. При цьому враховують анізотропію міцносних властивостей, підбираючи схему навантаження тільки з розтягуючою напругою (резервуари з внутрішнім тиском, підвісні стелі і двоххилі дахи). Для підвищення власної жорсткості плоских конструкцій допускається застосовувати гофри, хвилясту профілізацію, викривлення поверхні або принцип сендвіча.

Залежно від методів з'єднання (з геометричним або силовим замиканням) застосовують болти, заклепки, заклинювання, гарячу запресовку. Послаблення перерізу, викликане свердлінням під болти і заклепки, необхідно компенсувати потовщенням відповідних перерізів в деталі або особливою системою укладання волокон. Найбільш просте і зручне в експлуатації роз'ємне з'єднання отримують методом заклинювання, який здійснюють затискними болтами, клинами, кільцями, гарячою запресовкой. З'єднання самого волокнистого матеріалу здійснюється тільки за рахунок захоплення волокон матрицею. В даному випадку маються на увазі передусім склеювання і дифузійне зварювання, при якому деталі з'єднуються між собою в умовах високої температури і тиску, а також пайка і зварювання опором з'єднання, виконаного внапустку.

Параметри складних конструкційних деталей визначаються за звичайною методикою розрахунків, вживаною в машинобудуванні і будівельній механіці. Неможливість здійснення строгого контролю за роботою деталей і невеликий досвід в цій справі компенсуються досить високим коефіцієнтом надійності, який, проте, не виправдано обмежує повне використання механічних властивостей композиційних матеріалів.

РОЗДІЛ 12. НАНОКРИСТАЛІЧНІ МЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ

12.1 Нанотехнології – наступна промислова революція

До останнього часу матеріалознавці, що займаються проблемами розробки і дослідження властивостей нових матеріалів, майже завжди мали справу з макроскопічними об'ємами речовин. Останніми роками спостерігається швидке зростання наукового і промислового інтересу до нового класу матеріалів з ультрадрібнозернистою будовою – *нанокристалічним матеріалам*. Термін "нанотехнології" в 1974 р. запропонував японський учений Норе Танігуті для опису процесу побудови нових об'єктів і матеріалів за допомогою маніпуляцій з окремими атомами.

Приставка "нано" (від грецького *nannosi* – карлик) означає одну мільярдну долю метра – 1 нанометр (нм) = 10^{-9} м. До об'єктів нанотехнології відносяться матеріали з розмірами зерен від доль нанометра до 100 нм. Верхня межа цього інтервалу – до 100 нм умовна, а нижня визначається близькими розмірами атомів або молекул.

Нанонауку можна визначити як сукупність знань про властивості речовини в нанометровому масштабі, а *нанотехнологію* – як уміння цілеспрямовано створювати об'єкти із заздалегідь заданими складами, розмірами і структурою в діапазоні приблизно 1...100 нм.

Нанотехнологічна гонка, в яку сьогодні включилися усі країни з розвиненим науково-технічним потенціалом, була породжена двома за часом видатними досягненнями фундаментальної науки, що майже співпали – *відкриттям низькорозмірних вуглецевих наночасток* (фулеренів і трубок) і створенням скануючого тунельного мікроскопа (СТМ).

Відкриття фулеренів (Крото і Смоллі, 1985 р., Нобелівська премія по хімії за 1996 р.) і виявлення вуглецевих нанотрубок, що незабаром послідувало за цим (Інджима, 1991 р.), продемонстрували *основну особливість цих наночасток* – здатність до якісних змін усіх фізико-хімічних властивостей при мінімальних варіаціях атомно-структурних параметрів. Відкрилися безмежні можливості синтезу нових матеріалів, хімічно чистих, легованих і композитних з рекордними

характеристиками і унікальними властивостями, перспективними для додатків в найрізноманітніших галузях науки, техніки і медицини.

Образно кажучи, на рубежі тисячоліть відкрився новий матеріальний світ – невичерпний світ наномасштабних часток і явищ, що живе за законами квантової механіки, на мові якої написано усе сучасне природознавство. Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ, Бінніг і Рорер, 1982 р., Нобелівська премія по фізиці за 1986 р.) був відразу ж сприйнятий як революція в дослідженні наноструктур.

Швидкість переходу від перших експериментів до практичної реалізації нанотехнологій не має прецедентів в області наукових відкриттів. До 1998 р. можливості використання нанотехнологій ще відносили до області фантастики, а можливі терміни їх застосування передбачалися не раніше 30 років. Проте вже через 4 роки з'явилися матеріали, синтезовані на базі нанотехнологій.

У 2005 р. попит на послуги ринку нанотехнологій склав 100 млрд. дол., а за прогнозами до 2015 р. виросте в 10 разів.

За прогнозами в найближчій перспективі розвитку нанотехнологій і створення нових наноматеріалів можна чекати:

- розширення пам'яті ЕОМ – більшої місткості, до пам'яті багатотерабайтного об'єму, що підвищить можливість зберігання інформації в пам'яті на одиницю об'єму в тисячі разів;
- розробки технології і організації виробництва легованих порошкових сталей і сплавів з наноструктурою для високоміцних зносо- і теплостійких деталей машин і механізмів;
- створення нових легких матеріалів з внутрішньою наноструктурою в десятки разів міцніше сталі для виготовлення усіх видів наземних, повітряних і космічних систем;
- очищення від забрудників найвищої дисперсності для створення ультрачистих приміщень в умовах виробничих систем і з метою захисту довкілля.

12.2 Особливості структури нанокристалічних матеріалів

При малих розмірах нанооб'єкти характеризуються складною внутрішньою організацією, щільною упаковкою, а також дуже високим відношенням площі поверхні до об'єму.

При зменшенні розміру зерен або часток до нанорозмірів все більша частка атомів виявляється на межах зерен.

Структурна модель нанокристалічного матеріалу, що складається з атомів одного виду, приведена на рис. 12.1. Згідно цієї моделі нанокристал складається з двох структурних складових: кристалітів-зерен (атоми представлені світлими кружечками) і зернограничних областей (чорні кружечки). Зернограничні області характеризуються зниженою атомною щільністю. Їх ширина зазвичай не перевищує 2-5 міжатомних відстаней.

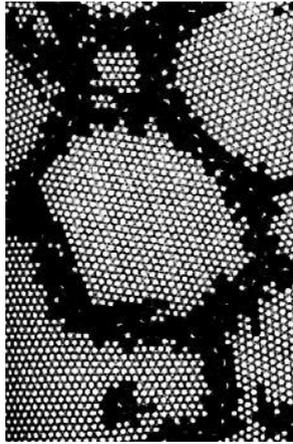


Рисунок 12.1 – Атомна модель наноструктурного матеріалу: чорним позначені атоми в зернограничних областях, зміщення яких перевищує 10 % від міжатомних відстаней

Ультрадрібна мікроструктура в об'ємних наноматеріалах визначає їх незвичайні властивості.

Температури плавлення і параметри кристалічних решіток наноматеріалів і матеріалів із звичайною структурою розрізняються. Зі зменшенням розмірів часток росте їх сумарна поверхнева енергія, що призводить до пониження температури плавлення (рис. 12.2).

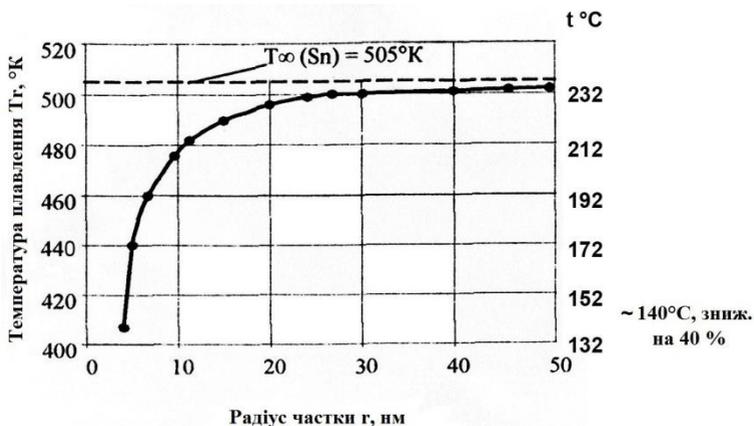


Рисунок 12.2 – Вплив розміру часток олова на їх температуру плавлення

Наноструктурні метали і сплави можуть мати високу корозійну стійкість. Звичайні вуглецеві сталі в наноструктурному стані мають більш високі корозійні властивості, ніж спеціальні нержавіючі сталі.

Порівняння електрохімічних характеристик аморфних, наноструктурних і кристалічних сплавів з 5 і 10 % (ат.) молібдену показало, що збільшення його вмісту в кристалічних сплавах практично не змінює їх корозійних властивостей, тоді як аморфний і нанокристалічний сплави з такою ж кількістю молібдену корозійностійкі як в сірчаній, так і в соляній кислотах.

При дифузійному зварюванні використання між зварюваними деталями тонкого прошарку нанопорошків відповідного складу дозволяє зварювати різномірні матеріали, у тому числі деякі важкозварювані сплави металу з керамікою, а також знижувати температуру дифузійного зварювання.

До недавнього часу були відомі дві поліморфні модифікації вуглецю – *алмаз* і *графіт*. Але в другій половині минулого століття були теоретично передбачені, а потім уперше синтезовані ще дві модифікації вуглецю – *карбін* (1967 р.) і *фулерен* (1985 р.).

Карбін є молекулами вуглецю, що отримуються випаром графіту при дуже високих температурах ($\approx 10000^\circ\text{C}$) і подальшій конденсації і кристалізації. У карбіні розташування атомів вуглецю лінійне, у

вигляді ланцюжків, здатних утворювати кільцеві структури.

Фулерен був спочатку (1985 р.) змодельований групою вчених США, а пізніше тими ж ученими експериментально отриманий так само, як і карбін, з пари графіту.

Фулерен – форма вуглецю, що дістала назву на честь американського архітектора Фулера (1892-1983), проектуючого будинки-купола на основі п'яти- і шестикутних елементів. Фулерени представляють порожнисті симетричні структури, замкнута сферична поверхня яких утворена правильними багатокутниками з вуглецевих атомів (рис. 12.3).

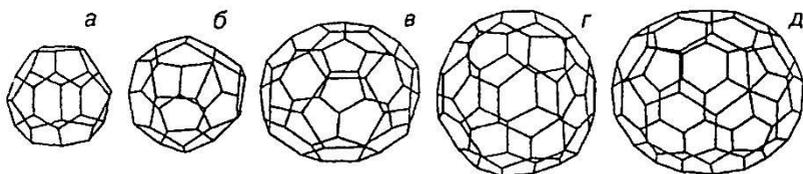


Рисунок 12.3 – Структура фулеренов, складених з п'яти- і шестикутних кілець вуглецю

Число атомів вуглецю у фулерені: а – 28; б – 32; в – 50; г – 60; д – 70. Ці числа є "магічними" для кластерів вуглецю.

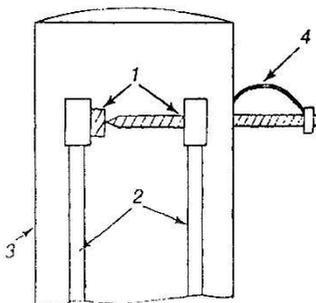
Різні фулерени цього сімейства відрізняються числом атомів вуглецю і відповідно числом багатокутників і діаметром кулі (сфери). Загальний символ фулеренів – C_n , де n – число атомів вуглецю, що утворюють цей фулерен.

Найбільш вивчені структура, властивості і технологія отримання фулерена C_{60} , який складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників. Радіус молекули C_{60} дорівнює 0,357 нм при товщині оболонки сфери $\approx 0,1$ нм.

Оскільки шестикутник, у вершинах якого розташовані атоми вуглецю, є основним елементом структури як фулерена, так і графіту, логічно припустити, що графіт – оптимальна початкова сировина для синтезу фулеренов. Нині найбільш ефективним способом синтезу є термічне розкладання шаруватої структури графіту на фрагменти, з яких потім формуються C_{60} і інші фулерени. Термічне розкладання при випарі графіту, уперше реалізоване в 1990 р., досягається або омичним

нагрівом графітового електроду, або лазерним опроміненням.

Схема установки для синтезу фулеренів показана на рис. 12.4 – основу складає пара графітових електродів, одним з яких є плоский диск, а іншим – заточений стержень, що притискається до диска пружиною. Електроди поміщені в мідний охолоджуваний кожух циліндричної форми. Розпилення графіту здійснюється при пропусканні через електроди змінного струму 100...200 А, частотою 60 Гц, напругою 10...20 В. В результаті горіння дуги поверхня кожуха через декілька годин покривається графітовою сажею, яку зіскоблюють і обробляють киплячим толуолом. Отриману рідину випаровують, в результаті утворюється чорна "пудра", що практично повністю складається з C_{60} і C_{70} у відношенні 10:1.



1 – графітові електроди; 2 – мідна шина, що охолоджується водою; 3 – охолоджувана поверхня, на якій осідає конденсат; 4 – пружини

Рисунок 12.4 – Схема установки для виробництва C_{60} , в кількостях грамів

Для конденсованого вуглецю, що складається з кластерів C_{60} , застосовна модель жорстких куль, що відповідає структурі кубічної гранецентрованої (ГЦК) щільної упаковки (рис. 12.5).

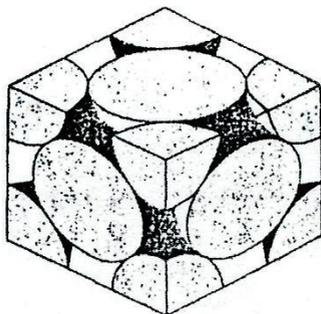


Рисунок 12.5 – Елементарна комірка ГЦК-грат фулерену

Фулерен C_{60} має діаметр внутрішньої (вільної) сфери $\approx 0,5$ нм. Оскільки значення атомних і іонних радіусів металів знаходяться в інтервалі $0,1 \dots 0,3$ нм, це створює можливість для їх розміщення усередині сфери.

Леговані металом фулерени називають ендометалофулеренами. Їх схема приведена на рис. 12.6.

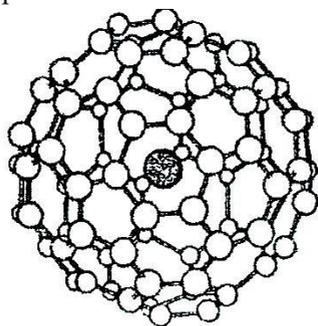


Рисунок 12.6 – Ендометалофулерен

Кристали C_{60} , леговані атомами лужних металів, мають металеву провідність і переходять в надпровідний стан в діапазоні температур $19 \dots 55$ К. Цей діапазон був рекордним для молекулярних надпровідників, поки в 1994 р. не був виявлений металофулерен Cu_nC_{60} з температурою переходу близько 120 К, т. е. вище за температуру рідкого азоту.

Синтезовані з фулеренів вуглецеві частки мають твердість

близько 40 ГПа і аномально високу пружність, що забезпечує дуже перспективні властивості матеріалів: абразивний знос композиту в 10 разів менший, ніж сталі ШХ15, його коефіцієнт тертя (- 0,1) відповідає рівню алмазоподібних покриттів. Отриманий композит має твердість HRC 62...65, межа міцності при стискуванні 2500 МПа. Переваги композиту зростають з підвищенням жорсткості умов зносу.

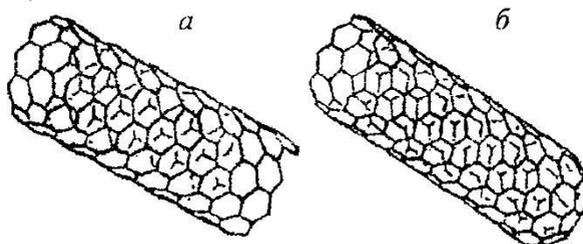
Перетворення фулерена на алмаз відбувається в м'якших умовах в порівнянні з графітом. Це перетворення при кімнатній температурі реалізується вже при тиску 20 ГПа, тоді як для трансформації графіту в алмаз необхідно прикласти тиск 35...40 ГПа при температурі $\approx 900^{\circ}\text{C}$.

Під тиском були синтезовані зразки фулеренов, об'ємно-прошиті ковалентними зв'язками. Такі матеріали можуть дряпати алмаз.

12.3 Вуглецеві нанотрубки

Важливе значення, окрім фулеренів, мають близькі за механізмом утворення нанорозмірні вуглецеві трубки (ВНТ), схема яких показана на рис. 12.7. Вони були експериментально виявлені одночасно з фулеренами в 1991 р. ВНТ зазвичай отримують при конденсації вуглецево-металевої пари шляхом каталітичного піролізу вуглеводневих композицій із C_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 .

У простому випадку ВНТ можна представити як згорнутий в циліндр лист графіту моноатомної товщини, в якому атоми вуглецю розташовані у вершинах шестикутників. ВНТ розрізняються за діаметром і розміщенням шестикутників по довжині трубки. На кінцях нанотрубок утворюються шапочки конічної або півсферичної форми (див. рис. 12.7).



а – відкрита; б – закрита з одного боку

Рисунок 12.7 – Схема одношарової нанотрубки

Нанотрубки можуть бути одношаровими і багатшаровими. **Багатошарові трубки** мають зовнішній діаметр 4...5 нм і складаються зі вставлених одна в іншу багатошарових трубок все меншого діаметру (за типом "матрьошок").

Вуглецеві нанотрубки поєднують аномально високі значення міцносних і пружних властивостей – межа міцності на розрив дорівнює 30...100 ГПа при значеннях модуля пружності Юнга до 60,0 ГПа. У табл. 12.1 приведені порівняльні дані міцносних і пружних характеристик ряду волоконних матеріалів (для кабелю з НТ дані отримані розрахунком).

Таблиця 12.1 – Властивості деяких волоконних матеріалів

Матеріал	Межа міцності на розрив, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Щільність, г/см ³
Сталь	1...5	200	7,8
Берилієве волокно	3,3	310	1,87
Борне волокно	3,5	400	2,45
Скловолокно	2,4...4,5	72,4...85,5	2,5
Кевлар	3,6	130	1,44
Кабель з УНТ	150	630	1,30

Враховуючи, що міцність на розрив ВНТ приблизно в 100 разів перевищує міцність сталі, а їх щільність складає 1/6 від щільності сталі, вуглецеві нанотрубки є найміцнішою речовиною з усіх відомих на сьогодні. Вони мають максимальне відношення міцності до щільності, тобто забезпечують максимальну міцність при заданій масі. Тому подальші перспективи їх практичного застосування залежать лише від технологічної можливості отримувати довші вуглецеві нановолокна, сплітати або перекручувати їх для виготовлення канатів і створювати композитні матеріали на цій основі.

Це дає можливість здійснення таких фантастичних проєктів, як створення космічної вежі або ліфта з канатом протяжністю близько 100 тисяч кілометрів. Ліфт може бути змонтований на екваторі планети, а його натягнення повинна забезпечувати відцентрова сила обертання Землі при дії на "хвіст" каната, що тягнеться за кордон геостационарної

орбіти (більше 36 тис. км). Такий ліфт дозволить не лише виводити на орбіту необхідні вантажі або геостаціонарні і інші супутники, але і викидати в космос з орбіти (подібно до велетенської "праці") автоматичні станції до інших планет або навіть інших зоряних систем.

ВНТ мають величезний потенціал їх технічного застосування.

Ціна цих матеріалів знижується на 25 % кожні 9 місяців, і виробництво одношарових ВНТ в 2005 р. склало ≈ 30 т, а багатшарових в 2007 р. ≈ 270 т.

12.4 Отримання порошкових наночасток

Вибір методу отримання наноматеріалів визначається сферою їх застосування, бажаним набором властивостей кінцевого продукту. Характеристики отриманого продукту – гранулометричний склад і форма часток, зміст домішок, величина питомої поверхні – можуть коливатися залежно від способу отримання в дуже широких межах.

Методи отримання ультрадисперсних матеріалів розділяють на хімічні, фізичні і механічні.

Хімічні методи синтезу включають різні реакції і процеси, у тому числі процеси осадження, термічного розкладання, відновлення, гідролізу або електроосадження.

Такими способами отримують порошки металів, розміри часток яких знаходяться в межах 10...30 нм.

Фізичні методи отримання нанопорошків металів ґрунтовані на випарі металів, сплавів або оксидів з подальшою їх конденсацією в реакторі з контрольованою температурою і атмосферою.

При використанні фізичних методів початкова речовина випаровується шляхом інтенсивного нагріву, за допомогою газоносія подається в реакційний простір, де різко охолоджується.

Залежно від виду початкових матеріалів і отриманого продукту випар і конденсацію проводять у вакуумі, в інертному газі, в потоці газу або плазми. Розмір і форма часток залежать від температури процесу, складу атмосфери і тиску в реакційному просторі.

Механічні методи подрібнення матеріалів здійснюються в млинах різного типу – кульових, планетарних, відцентрових, вібраційних, атриторах (це високоенергетичні подрібнювальні апарати

з нерухомим корпусом – барабаном з мішалками, що передають рух кулям у барабані). Подрібнення розмелюваного матеріалу, розмелюючими кулями (на відміну від інших типів подрібнюючих пристроїв) відбувається головним чином не за рахунок удару, а за механізмом стирання. Місткість барабанів в установках досягає 400...600 л.

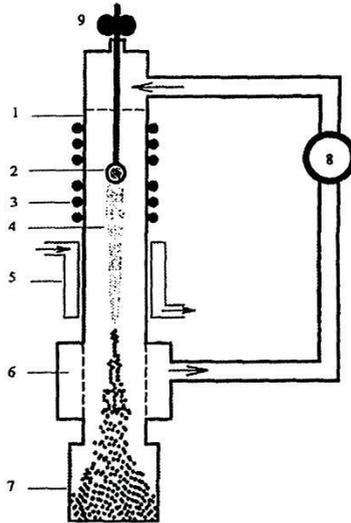
Механічним шляхом змізерніють метали, кераміку, полімери, оксиди, крихкі матеріали. Міра подрібнення залежить від виду матеріалу. Так, для оксидів вольфраму і молібдену отримують великість часток близько 5 нм, для заліза – близько 10...20 нм.

Перевагами механічних способів подрібнення є порівняльна простота установок і технології, можливість подрібнювати різні матеріали і отримувати порошки сплавів, а також можливість робити матеріал у великій кількості.

Одна з перших установок для отримання високодисперсних металевих порошоків методом випару і конденсації була розроблена в 1961 р. Вона відома як левітаційно-струминний генератор (рис.12.8).

У цьому генераторі випар відбувається з поверхні рідкої металевої краплі в ламінарному потоці інертного газу. Крапля безконтактно утримується в зоні нагріву неоднорідним високочастотним електромагнітним полем. Аерозоль випарованого металу поступає в охолоджувальний пристрій, потім у фільтр, що уловлює частки, які збираються в контейнері. Збільшення швидкості газового потоку зменшує середній розмір часток і зужує розподіл часток за розміром.

Витрата металу в краплі поповнюється безперервним поданням дроту в зону нагріву. За допомогою левітаційно-струминного генератора вдалося отримати високодисперсні порошки різних металів і сплавів, в яких розмір часток складає від 5...10 до 100...200 нм.



1 – випарник; 2 – крапля; 3 – індуктор; 4 – аерозоль;
5 – холодильник; 6 – фільтр; 7 – контейнер; 8 – насос; 9 – механізм
подання дроту

Рисунок 12.8 – Схема отримання високодисперсних металевих
порошків в левітаційно-струминному генераторі

12.5 Наноматеріали конструкційного призначення

Порошкова металургія конструкційних матеріалів. Методи порошкової металургії широко використовуються для отримання нанопорошків і об'ємних наноматеріалів.

Контрольована кристалізація з аморфного стану полягає у випарі і конденсації наночасток, що осаджуються на холодну поверхню циліндра, що обертається, в атмосфері інертного газу, зазвичай гелію.

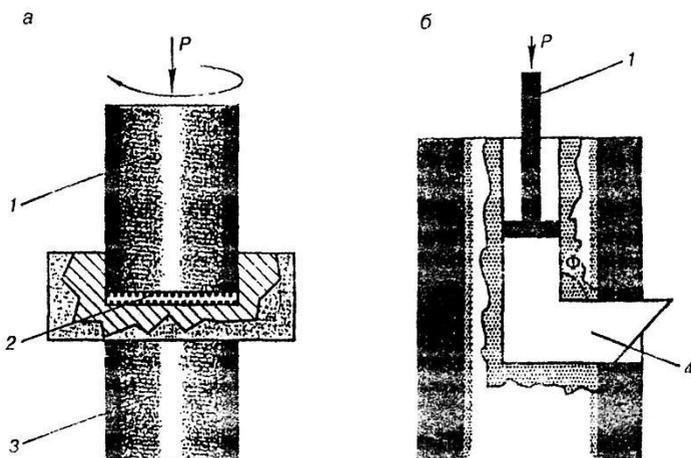
Для отримання компактних матеріалів з малою пористістю застосовують метод гарячого пресування, коли пресування відбувається одночасно із спіканням.

Проте підвищення температури компактування призводить до швидкого зростання зерен і виходу з наноструктурного стану, а консолідація нанопорошків при низьких температурах, навіть в умовах

високих прикладених тисків, може привести до залишкової пористості.

Інтенсивна пластична деформація (ІПД), завдяки великим деформаціям в умовах високих прикладених тисків, сприяє подрібненню мікроструктури сплавів до нанорозмірів і отриманню безпористих заготовок без зміни форми і розмірів.

Розрізняють два методи ІПД – кручення під високим тиском і рівноканалъне кутове пресування (РКУП) (рис.12.9).



а – метод кручення під високим тиском; б – метод рівноканалъного кутового пресування; 1 – пуансон; 2 – зразок; 3 – супорт; 4 – заготовка

Рисунок 12.9 – Схема методів інтенсивної пластичної деформації

При використанні **методу кручення** (рис. 12.9 а) під високим тиском зразок поміщається між бойками і стискається під прикладеним тиском (Р) в декілька гігапаскалей, потім додається деформація з дуже великими ступенями (10 і більше). Нижній бойок обертається, і сили поверхневого тертя примушують зразок деформуватися зрушенням.

Зразки мають форму дисків діаметром до 20 мм і завтовшки 0,2...0,5 мм. Однорідна наноструктура досягається при деформації в декілька оборотів.

Кінцевий розмір зерен в структурі залежить від умов інтенсивної деформації – величини прикладеного тиску, температури, швидкості

деформації, а також виду досліджуваного матеріалу.

Для отримання масивних наноструктурних матеріалів використовується інший метод, ґрунтований також на деформації зрушенням – рівноканальне кутове пресування (рис. 12.9 б). При РКУП заготовка неодноразово продавлюється в спеціальному оснащенні через два пересічні канали з однаковими поперечними перерізами при кімнатній або підвищеній температурах, залежно від деформованості матеріалу.

Цей метод дозволяє зберігати цілісність заготовок навіть для малопластичних матеріалів. Геометричні розміри заготовок: діаметр – до 60 мм і довжина – до 200 мм.

Довгомірні наноструктурні заготовки можуть бути сформовані навіть з металів і сплавів, що важко деформуються і малопластичних.

Вид об'ємних наноструктурних заготовок титану представлений на рис. 12.10.

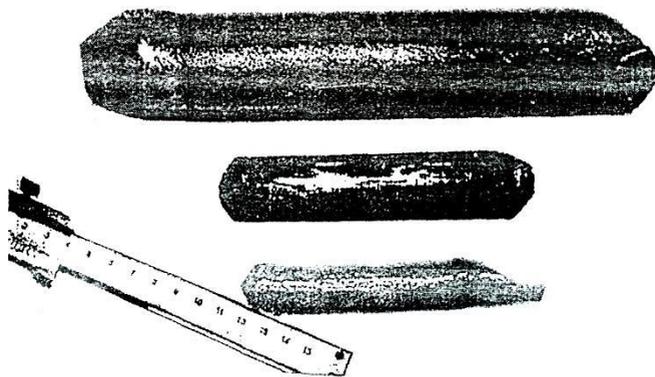


Рисунок 12.10 – Об'ємні заготовки наноструктурного титану

Нанокристалічні матеріали конструкційного призначення отримують методами порошкової металургії, кристалізацією з аморфного стану, інтенсивною пластичною деформацією і різними методами нанесення наноструктурних покриттів. Особливості структури наноматеріалів (розмір зерен, значна доля меж розділу і їх

стан (дефектність структури) визначаються методами отримання і роблять істотний вплив на їх властивості (табл. 12.2).

Таблиця 12.2 – Методи отримання нанокристалічних матеріалів конструкційного призначення

Метод	Способи	Матеріали
Кристалізація аморфних сплавів	Пресування і спікання. Спікання під тиском	Металеві матеріали, кераміка, кермети, композиційні матеріали, полімери
Компактування нанопорошків	Кристалізація аморфних сплавів. Консолідація аморфних порошків з подальшою кристалізацією	Аморфизуючі металеві матеріали
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутове пресування. Деформація крученням при високих тисках. Усебічне кування	Металеві матеріали
Методи нанесення структурних покриттів	Електролітичне осадження, хімічне і фізичне осадження з газової фази та ін.	Металеві матеріали, кераміка, композиційні матеріали

Характеристика механічних властивостей наноматеріалів.

Відомо, що подрібнення зерен сприяє збільшенню твердості і міцності металевих матеріалів. Логічно припустити, що нанокристалічні матеріали повинні мати найбільш високу міцність. Проте зазвичай це знижує пластичність. Міцність і пластичність, як правило, є протилежними характеристиками. Матеріали можуть бути міцними або пластичними, але найчастіше не мають обох властивостей одночасно. Проте наноструктуризація матеріалів може привести до унікального поєднання особливо високої міцності і пластичності.

Механічні властивості об'ємних наноматеріалів представляють особливий інтерес. Якщо в звичайних кристалічних матеріалах зростання міцності зі зменшенням розміру зерен обумовлене

введенням додаткових границь зерен, які є перешкодами для руху дислокацій, то при нанорозмірних зернах зростання міцності обумовлене низькою щільністю існуючих дислокацій і трудностю утворення нових дислокацій. Твердість нанокристалічних матеріалів в 2...7 разів вище, ніж твердість крупнозернистих аналогів, причому це не залежить від методу отримання матеріалу.

Міцність нанокристалічних металевих матеріалів при розтягуванні істотно перевищує міцність крупнозернистих аналогів, як для чистих металів, так і для сплавів, при цьому значення пластичності досить високі, що є наслідком значної зернограничної деформації (рис. 12.11). Наприклад, межа плинності і твердості нанокристалічної міді в 4 рази вища, ніж крупнозернистій міді.

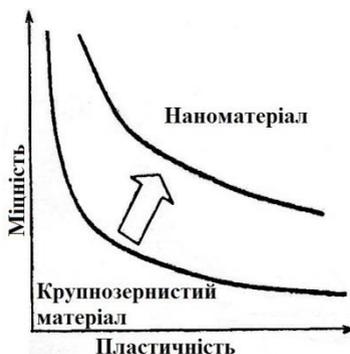


Рисунок 12.11 – Схема співвідношення між міцністю і пластичністю

У таблиці 12.3 приведені механічні властивості крупно-, дрібно- і нанокристалічних матеріалів. З представлених даних видно, що міцносні властивості дрібнокристалічних і наноматеріалів вище, ніж для крупнозернистих матеріалів.

Таблиця 12.3 – Механічні властивості матеріалів з різним розміром зерна

Матеріал	Розмір зерна, мкм	T, °C	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %
Титановий сплав VT1-100	50	20	380	29
	0,1	20	730	18
Титановий сплав VT6	10	20	1050	9
	0,4	20	1300	7
	10	600	585	46
	0,4	600	200	200
Титановий сплав VT8	5	20	1050	45
	0,06	20	1400	53
Нікелевий сплав RSR Rene 80	100	20	375	30
	0,2	20	850	33
Сплав Al-Mg-Li-Sc-Zr	10	20	450	5
	0,2	20	600	6
Сталь 0,12 % C – 25 % Cr – 0,2 % TiO	50	20	485	26
	0,2	20	730	17

Основним механізмом деформації сплавів з дрібним і ультрадрібним зерном при помірно низьких температурах являється дислокаційне ковзання, що супроводжується дією зернограничного прослизання.

Створення наноструктур в матеріалах з метою збільшення їх міцності і пластичності сприяє підвищенню їх опору втоми і тріщиностійкості. У наноматеріалах спостерігається збільшення як малоциклової, так і багатоциклової втоми.

12.6 Механічні властивості окремих видів матеріалів з ультрадрібним зерном

Сталі. Корозійностійка аустенітна сталь 12X18H10T після рівноканального кутового пресування (РКУП) при кімнатній температурі з розміром зерна 100 нм має межу плинності 1340 МПа,

практично в 6 разів перевищує межу плинності цієї сталі, після термообробки. При цьому пластичність зберігається на досить високому для такої міцності рівні $\delta = 27\%$.

Міцність низьковуглецевих малолегованих сталей при кімнатній температурі в 2...2,5 рази вище, ніж тих, що серійно випускаються, при збереженні задовільної пластичності і високої в'язкості. Такі сталі поєднують високі міцносні властивості і високі показники пластичності і ударної в'язкості при низьких температурах, тому вони можуть ефективно застосовуватися, наприклад, для виготовлення деталей машин, працюючих в умовах Крайньої Півночі.

Титан і його сплави. Наноструктурний чистий титан, отриманий методом інтенсивної пластичної деформації, має більш високі міцносні властивості ($\sigma_b = 1100$ МПа) і значення пластичності ($\delta = 10\%$) в порівнянні з широко використовуваним в медицині сплавом Ti-6Al-4V. При цьому циклічна міцність підвищується в області як багаточислової, так і малоциклової втоми в порівнянні з крупнозернистим титаном.

Титанові наноматеріали і нікелід титану дуже перспективні для застосування в медицині внаслідок їх повної біосумісності з живою тканиною людського організму.

Тверді сплави. Технологія отримання наноструктурних твердих сплавів включає синтез нанопорошків заданого фракційного і фазового складу, пресування і спікання. До теперішнього часу розроблені різні способи отримання нанопорошків тугоплавких металів, карбідів і нітриду вольфраму, титану, ванадію, танталу та ін. Консолідація порошку здійснюється різними методами спікання під тиском. У табл. 12.4 приведені властивості сплаву WC-6% Co при різному середньому розмірі зерна карбиду вольфраму.

При зменшенні середнього розміру зерна карбиду вольфраму міцність, твердість і зносостійкість твердого сплаву зростають.

Таблиця 12.4 – Властивості сплаву WC–6 % Co

Властивості	Середній розмір зерна WC, мкм		
	0,5...0,6	0,8...0,9	1,4...1,8
Межа міцності при стискуванні, МПа	7200	6000	5500
Межа міцності при триточковому вигині, МПа	3800	3000	2000
Твердість HV30	2040	1800	1580
Абразивна зносостійкість	2,78	2,08	1,26

Кераміка. Кераміка відноситься до найбільш перспективних матеріалів, що дозволяють отримувати високе поєднання властивостей і функціональних можливостей.

В порівнянні з металевими матеріалами тонкі технічні кераміки мають яскраво виражені переваги відносно жароміцності, опірності зносу і ерозії, теплоізоляційній здатності, корозійній стійкості і багатьох інших властивостей.

Проте реалізації багатьох унікальних можливостей кераміки перешкоджає ряд її недоліків, зокрема крихкість, мала надійність, погана відтворюваність властивостей і трудність обробки.

Наноструктурний стан кераміки дозволяє подолати багато з цих недоліків. Для наноструктурної кераміки можливо використати **ефект надпластичності**, який дозволяє здійснювати її пластичну деформацію (прокатка, штампування та ін.).

Надпластичність визначається як в'язкопластична деформація матеріалу в особливому, ультрадрібнозернистому структурному стані. Це проявляється в здатності матеріалу деформуватися з великими подовженнями до руйнування і високою швидкістю деформації. У полікристалічних металевих матеріалах надпластичність проявляється при розмірах зерен менше 10 мкм. Сучасні нанокристалічні кераміки мають розмір структурних складових до 10 нм, що сприяє прояву їх надпластичності.

Окрім розмірів структурних складових не менш важлива

стабільність структури керамічного матеріалу в процесі деформації.

Технологія отримання керамічних деталей з використанням ефекту надпластичності складається з чотирьох основних етапів:

- вибір і отримання початкового матеріалу у вигляді нанокристалічного порошку заданого хімічного, фазового і гранулометричного складу;

- виготовлення початкової заготовки потрібної форми;

- виготовлення штампного оснащення і надпластична деформація;

- фінішна обробка поковки, включаючи обробку поверхні і контроль готової деталі.

Композиційні матеріали. Металополімери – композиційні матеріали, що містять частки металу в полімерній матриці, – отримують декількома методами: термічним розкладанням металовмісних з'єднань в розчині-розплаві полімеру, конденсацією пари металу на полімерну підкладку.

Композити на основі політетрафторетилену, модифіковані оксидними нанопорошками, мають більшу зносостійкість, ніж традиційні антифрикційні матеріали (табл. 12.5).

Таблиця 12.5 – Механічні і трибологічні властивості модифікованого оксидами ПТФЕ

Склад	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Швидкість, мг/ч	Коефіцієнт тертя
ПТФЕ	20...22	300...320	70...75	0,04
ПТФЕ + MoS ₂	18...20	160...180	40...45	0,20...0,30
ПТФЕ + 2 % (мас.) Al ₂ O ₃	20...25	300...320	0,4...1,2	0,18...0,20
ПТФЕ + 2...5 % (мас.) MgAl ₂ O ₄	18...22	300...310	0,6...3,4	0,17...0,19
ПТФЕ + 2...5 % (мас.) 2MgO·Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	22...23	310...320	3,0...5,4	0,18...0,19

12.7 Сфери застосування наноматеріалів

Надміцні наноструктурні матеріали. Згідно із

співвідношенням Хола – Петча $\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, де d – розмір зерна, механічна міцність росте з подрібненням зернистої структури. Якщо в звичайних кристалічних матеріалах зростання міцності супроводжується падінням пластичності, в матеріалах нанометрового діапазону така залежність відсутня. Завдяки збільшенню поверхонь розділу зерен і інтенсивним зернограничним процесам наноматеріали мають не лише високу міцність, але і значну пластичність.

Високоміцний стан з межею міцності більше 800 МПа було реалізовано в наноструктурних алюмінієвих сплавах, що дозволяє отримувати характеристики міцності більш високі, ніж у деяких сталей.

Ці результати показують, що при переході до наноструктурних матеріалів відношення міцність / пластичність може стати значно більшим, ніж у сучасних конструкційних матеріалів (рис. 12.12).

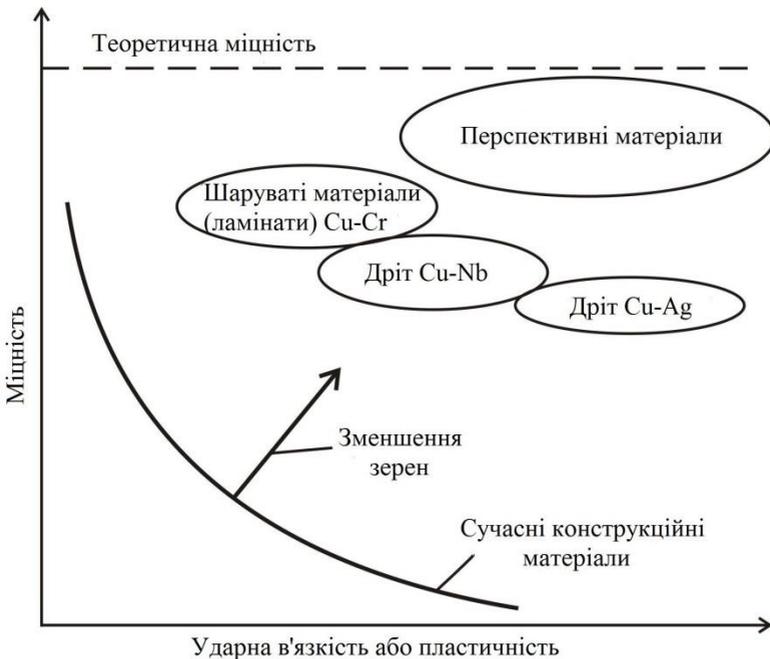


Рисунок 12.12 – Схема впливу розміру структурних елементів на міцність і пластичність

Розвиток космічної техніки стримується високою вартістю

виведення вантажів на орбіту, особливо для польотів на великі відстані (наприклад, за межі Сонячної системи). Ці складнощі стимулюють пошуки нових методів зниження розмірів і маси космічних апаратів, а також підвищення ефективності систем запуску. Наноматеріали можуть бути особливо корисні при виготовленні легких, міцних і термостійких деталей літаків, ракет, космічних станцій і дослідницьких зондів для далеких космічних польотів.

Використання наноструктур дозволить отримувати легші і міцніші матеріали з програмованими характеристиками, понизити вартість експлуатації пристроїв завдяки підвищенню їх якості, створити принципово нові види устаткування, ґрунтовані на нових принципах.

Перспективним напрямом використання наноматеріалів є введення їх в рідкий розплав, а також добавка ультрадисперсних порошоків до звичайних порошоків при їх пресуванні і спіканні.

При отриманні порошкової нікель-молібденової сталі в твердому стані заміна карбонільного нікелю на його ультрадисперсний порошок підвищила міцність виробів в 1,5 рази, а їх пластичні властивості – в 4 рази. Добавка ультрадисперсного порошку складу 0,5 % Ni + (0,5...1) % Cu + 0,3 % C до порошку сталі ПХ17Н2 дозволяє отримувати порошкову сталь з ударною в'язкістю 110...115 Дж/см², що в 1,5 рази перевищує рівень ударної в'язкості для кованої сталі Х17Н2. Пористість сталі знижується при введенні такої добавки з 10 до 5...6 %, твердість росте в 1,5 рази, досягаючи значень 1200...1600 МПа.

Результатом модифікування неметалічних композицій нанопорошковими матеріалами є поліпшення технологічних властивостей на стадії отримання виробів, а також збільшення м і пластічно-сіхнічних характеристик готових виробів.

Металеві нанопорошки додають до моторних мастил для відновлення поверхонь, що труться. Наноматеріали використовують як надміцні конструкційні матеріали і зносостійкі покриття. Плівкові наноматеріали плоскої і складної форми з магнітом'яких сплавів використовуються для відеоголовок відеоманітофонів, істотно перевершуючи за службовими властивостями традиційні матеріали.

Наноматеріали широко використовуються в захисних системах поглинання ВЧ- і рентгенівського випромінювань, в якості каталізаторів (чому сприяє величезна, близько $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$, питома

поверхня нанопорошків).

Медицина і охорона здоров'я. Застосування нанотехнологій може підвищити ефективність аналізу в такій трудомісткій області біології, як розшифровка генетичного коду. Розвиток методів визначення індивідуальних генетичних особливостей може привести до революції в діагностиці і лікуванні хвороб. Окрім оптимізації призначення лікарських препаратів нанотехнологія дозволить розробити нові методи доставки ліків до хворих органів, а також значно збільшити міру їх лікувальної дії.

Крім того, регульоване створення наноструктур повинне привести до розробки нових біосумісних матеріалів з підвищеними характеристикам.

Наноконтейнери з антеною з антитіл можуть переміщатися організмом, спрямовуючись з ліками безпосередньо до джерела захворювання, щоб звести до мінімуму побічні ефекти. Це, наприклад, означає революцію в онкології, причому деякі методи вже проходять клінічні випробування. Можливе здійснення нейропротезування для часткового відновлення зору і слуху. Це припускає створення людиномашинної уніфікованої системи зв'язків і сигналів так званого інтерфейсу (interface – система зв'язків облаштувань обчислювальної системи).

Розробляються наносистеми, які поліпшать догляд за пацієнтами похилого віку. Нанoeлектронні датчики, вплетені в тканину одягу, зможуть контролювати стан здоров'я літніх людей і у разі потреби подавати аварійний сигнал.

Останніми роками для імплантації все ширше використовують легкі і міцні титанові сплави. На відміну від нержавіючих сталей і кобальтових сплавів, застосування титанових сплавів різко знижує алергічні реакції. Ще більш високу сумісність з тканинами людського організму в порівнянні із сплавами має чистий титан.

Наноструктурний титан має більш високі значення міцності, ударної в'язкості, втоми порівняно з використовуваними нині промисловими матеріалами. Наноструктурний технічно чистий титан VT1-0 після інтенсивної пластичної деформації проявляє дуже високі значення межі міцності $\sigma_B = 1010...1040$ МПа і витривалості

$\sigma_{-1} = 591$ МПа, що перевищує аналогічні параметри високолегованого Ті сплаву ВТ-6 ($\sigma_B = 990-1000$ МПа и $\sigma_{-1} = 567$ МПа). Це відкрило шлях для створення нового класу конструкційних матеріалів медичного призначення з високими втомними характеристиками і ударною в'язкістю – імплантатів, використовуваних в травматології і ортопедії для несучих конструкцій і пристроїв травматологічних апаратів.

При цьому, на відміну від титанових сплавів, широко використовуваних в медицині, чистий титан має повну біологічну сумісність з живою тканиною людини.

Наноструктурний сплав нікеліду титана *Ni – Ti (нітинол)* відноситься до групи сплавів, для яких характерні термопружне мартенситне перетворення і ефект пам'яті форми (ЕПМ). Нітинол застосовують в техніці і медицині в якості матеріалів, що імплантуються в організм і тривало функціонуючих.

Сплави Ni – Ti з наноструктурною будовою мають підвищені характеристики GA (оборотною деформацією), підвищену реактивну напругу, поєднання незвично високої міцності і пластичності. Їх застосування особливо доцільно для виготовлення деяких імплантатів і пристроїв завдяки істотному зменшенню розмірів і маси конструкцій при збереженні високих міцносних характеристик.

Військові технології. Композиційні матеріали давно використовуються в оборонній промисловості. Наприклад, для підвищення міцності і зменшення маси авіаційної техніки широко застосовують пластики, армовані скловолокном і вуглецевими волокнами. Розвиток нанотехнологій привів останніми роками до виникнення абсолютно нового класу таких матеріалів з підвищеними характеристиками, а саме – нанокompозитів або композитів з нанодомішками.

Введення наноматеріалів в деякі композити дозволяє майже удвічі підвищити коефіцієнти пружності і твердості, збільшити на 50 % міцність на розтягування і в'язкість, а також в 10 разів (на порядок) понизити їх проникність для різних рідких речовин. Чергування в гібридних матеріалах тонких шарів жорстких і пластичних полімерів дозволяє створити дуже легкі і прозорі щити для індивідуального захисту.

Так звані багатофункціональні полімерні матеріали можуть бути використані при виготовленні ракетних двигунів, динамічних конструкцій, що розгортаються в просторі, а також при виробництві багатьох стандартних предметів армійського устаткування (наприклад, резервуарів, шин і т. п.).

У військовій справі наноматеріали застосовуються в якості радіопоглинаючого покриття літаків-невидимок "Стелс", в нових видах вибухової зброї. У "графітовій бомбі" використовуються вуглецеві нановолокна, що виводять з ладу енергосистеми супротивника.

Для балістичних ракет, літаків і різноманітних літальних апаратів використання легших і міцніших наноматеріалів означатиме підвищення швидкості і дальності польоту, підвищення навантаження і / або зменшення розмірів і маси усієї установки.

Сучасні ракети середнього класу "Земля – Земля" дальністю польоту декілька сотень кілометрів мають зазвичай довжину більше 10 м, а їх боєголовка важить близько 1 т. Впровадження нанотехнологій у виробництво зброї цього класу забезпечить (при збереженні маси боєголовки) деяке скорочення загальної маси і розмірів передусім за рахунок використання легших конструкційних матеріалів.

Застосування наноматеріалів може привести до зниження маси безпілотного винищувача на тонни, що забезпечить підвищення його бойових характеристик. Відсутність обмежень на значення перевантаження таких літаків підвищує їх ефективність.

Броня і засоби захисту. Бронювання і засоби захисту поліцейських і солдатів завжди були одним з найважливіших завдань. Застосовувався раніше так званий важкий захист традиційно був просто товстим шаром міцної і щільної речовини (наприклад, сталі), іноді захищеної із зовнішнього боку тонким шаром іншого матеріалу.

У 60-х роках ХХ століття американською компанією "Дюпон" був запропонований матеріал високої міцності – синтетичне волокно *кевлар*. Завдяки міцним міжмолекулярним зв'язкам кевлар був істотно міцніший за сталь і набагато легший за будь-який високоміцний сплав.

Кевлар був прийнятий на озброєння для виготовлення бронезилетів для захисту від куль солдатів і поліцейських. У тканину ушивали металеві пластини для додаткового збільшення міцності.

Усі подальші розробки також були спрямовані на збільшення міцності і зниження маси. Японські учені розробили для легких і зручних бронежилетів матеріал цейлон.

Проте ні кевлар, ні цейлон, як показала балістична експертиза, не давали повній гарантії захисту персоналу.

Нанотехнології і створювані на їх основі нові матеріали можуть принципово змінити класичні види бронезахисту.

На основі нанокомпозитів або структурованих волокон створюють дуже легкі і міцні костюми, обладунки або "уніформи" з матеріалів, які можна назвати легкобронюваними. Такі речовини і матеріали стають усе більш популярними в сухопутних військах і авіації, які розробляють плани їх подальшого розвитку і використання в майбутньому. Надійний захист від стрілецької зброї може забезпечити вже зараз одяг з нановолокнистої тканини, призначеної для виготовлення надлегкої броні або обладунків, що удвічі перевершують за характеристиками усі існуючі зразки матеріалів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Солнцев Ю.П. Спеціальні конструкційні матеріали: учбове видання / Ю.П. Солнцев, С.Б. Беліков, І.П. Волчок, С.П. Шейко. Під наук. редакцією І.П. Волчка. – Запоріжжя: Валпіс-Поліграф, 2010. – 536 с.
2. Дяченко С.С. Матеріалознавство: підручник / С.С. Дяченко, І.В. Дощечкіна, А.О. Мовлян, Е.І. Плешаков. – Харків: Видавництво ХНАДУ, 2007. – 440 с.
3. Волчок І.П. Сучасні виробничі технології у машинобудуванні та металургії: навч. посібник / І.П. Волчок, В.М. Плескач, І.А. Шестаков. За заг. ред. проф. І.П. Волчка. – Запоріжжя: ЗНТУ, Дике Поле, 2006. – 360 с.
4. Богуслаєв В.О. Наноматеріали і нанотехнології / В.О. Богуслаєв, О.Я. Качан, Н.Є. Калініна, В.Ф. Мозговой, В.Т. Калінін. – Запоріжжя: АТ "Мотор Січ", 2015. – 202 с.