

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. М. КАПЦЕВИЧ, В. Р. КАЛИНОВСКИЙ, В. К. КОРНЕЕВА

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
высших учебных заведений Республики Беларусь
по образованию в области сельского хозяйства
в качестве пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 1-74 06 03
Ремонтно-обслуживающее производство в сельском хозяйстве*

Минск
БГАТУ
2010

УДК 620.22 (07)
ББК 30.3я7
К 20

Рецензенты:

зав. кафедрой «Материаловедение и технология металлов»
учреждения образования «Белорусский государственный
технологический университет», доктор технических наук,
профессор *А. К. Вершина*;
главный научный сотрудник кафедры «Новые материалы
и технологии» Института повышения квалификации и переподго-
товки кадров по новым направлениям развития техники,
технологии и экономики БНТУ, доктор технических наук,
профессор *Л. С. Богинский*

Капцевич, В. М.
К 20 Новые материалы и технологии: пособие / В. М. Капцевич,
В. Р. Калиновский, В. К. Корнеева. — Минск : БГАТУ, 2010. —
284 с.
ISBN 978-985-519-212-2.

УДК 620.22 (07)
ББК 30.3я7

ISBN 978-985-519-212-2

© БГАТУ, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ	6
1.1. Общие требования, предъявляемые к конструкционным материалам	6
1.2. Конструкционная прочность и критерии ее оценки	7
1.3. Методы повышения конструкционной прочности	12
Глава 2. ПОРОШКОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.....	18
2.1. Историческая справка. Общие сведения о порошковых материалах	18
2.2. Методы получения металлических порошков, их свойства	24
2.3. Формование заготовок	37
2.4. Спекание заготовок	47
2.5. Применение порошковых материалов	56
2.5.1. Порошковые антифрикционные материалы	56
2.5.2. Пористые порошковые материалы	65
2.5.3. Фрикционные материалы	81
2.5.4. Электротехнические материалы	85
2.5.5. Порошковые конструкционные материалы	91
2.5.6. Порошковые инструментальные материалы.....	95
Глава 3. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ	105
3.1. Общие сведения о защитных покрытиях.....	105
3.2. Наплавочные процессы	107
3.3. Плакирование	116
3.4. Напыление покрытий	117
3.5. Электрофизические методы нанесения покрытий.....	128
3.6. Электролитические методы нанесения покрытий	133
3.7. Химические методы нанесения покрытий	137
3.8. Диффузионные методы нанесения покрытий	139
3.9. Дополнительная упрочняющая обработка покрытий.....	139

Глава 4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	149
4.1. Историческая справка. Общие сведения о композиционных материалах	149
4.2. Принципы создания и основные типы композиционных материалов.....	153
4.3. Композиционные материалы с нуль-мерными наполнителями	157
4.4. Композиционные материалы с одномерными наполнителями...	162
4.5. Эвтектические композиционные материалы	177
Глава 5. АМОΡФНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	185
5.1. Историческая справка. Общие сведения об аморфных материалах	185
5.2. Методы получения аморфных сплавов	187
5.3. Маркировка, свойства и области применения аморфных сплавов	191
Глава 6. МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ	200
6.1. Историческая справка. Общие сведения о материалах с эффектом памяти формы.....	200
6.2. Основные эффекты термомеханического поведения материалов с эффектом памяти формы	204
6.3. Основные типовые сплавы с эффектом памяти формы.....	210
6.4. Применение материалов с эффектом памяти формы.....	217
Глава 7. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	228
7.1. Историческая справка. Общие сведения о наноматериалах.....	228
7.2. Методы получения нанопорошков	235
7.3. Получение объемных наноструктурных материалов.....	250
7.4. Получение нанопленок и нанопокровов	258
7.5. Применение наноматериалов	263
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	282

ПРЕДИСЛОВИЕ

Достижение высоких эксплуатационных параметров сельскохозяйственной техники, надежность ее работы невозможны создания материалов, отвечающих постоянно растущим требованиям развития современной техники. Ключевые проблемы современных конструкций — высокая надежность, ресурс, весовая экономичность — могут быть в существенной мере расширены применением новых материалов и композитов, производство которых развивается быстрыми темпами.

Разработка новых материалов и технологии их получения является объективной необходимостью технического и социального развития общества. Новые материалы принято называть материалами XXI в. Без них нельзя представить существенные достижения ни в одном из важных направлений развития науки и техники. Роль новых материалов с каждым годом возрастает. По оценке зарубежных экспертов, в ближайшие 20 лет 90 % современных материалов будут заменены принципиально новыми, что приведет к технической революции практически во всех отраслях техники.

В настоящее время наиболее быстро развивающимися секторами науки являются: медико-биологические исследования, информационные технологии и новые материалы. В США расходы только на эти исследования значительно превышают расходы на оборону и космические исследования.

Цель учебного пособия — дать анализ современного состояния науки в области создания новых материалов и показать перспективы их развития.

В пособии представлены технологии, которые получили практическое развитие лишь в конце прошлого столетия: технологии порошковой металлургии и нанесения защитных покрытий, получения композиционных материалов на металлической основе, аморфных материалов и материалов с эффектом памяти формы, а также нанотехнологии, которые в настоящее время находятся в стадии бурного развития.

Глава 1. КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Общие требования, предъявляемые к конструкционным материалам

Конструкционными называются материалы, предназначенные для изготовления деталей машин, инженерных конструкций, подвергающиеся механическим нагрузкам. Детали машин характеризуются большим разнообразием форм и размеров, а также различными условиями эксплуатации. Они работают при статических, циклических и ударных нагрузках, при низких и высоких температурах, в контакте с различными средами. Эти факторы определяют требования к конструкционным материалам, основные из которых — эксплуатационные, технологические и экономические.

Эксплуатационные требования имеют первостепенное значение. Для того чтобы обеспечить работоспособность конкретных машин и приборов, материал должен иметь высокую конструкционную прочность.

Конструкционной прочностью называется комплекс механических свойств, обеспечивающий надежную и длительную работу материала в заданных условиях эксплуатации.

Условия эксплуатации определяются рабочей средой (жидкая, газообразная, ионизированная, радиационная и др.), которая может оказывать отрицательное влияние на механические свойства материала. В результате химического и теплового воздействия она может вызывать повреждения поверхности вследствие коррозионного растрескивания, окисления, образования окалина и др. Для того чтобы избежать отрицательного воздействия рабочей среды, материал должен обладать не только механическими, но требуемыми физико-химическими свойствами — стойкостью к коррозии, жаростойкостью, хладостойкостью и др.

Температурный диапазон работы современных материалов очень широк, поэтому для обеспечения работоспособности при

высокой температуре от материала требуется жаропрочность, а при низкой температуре — хладостойкость.

Технологические требования направлены на обеспечение наименьшей трудоемкости и простоты изготовления деталей и конструкций. Они оцениваются технологичностью материала, определяемой хорошей обрабатываемостью резанием, давлением, свариваемостью, способностью к литью, а также требуемой прокаливаемостью и отсутствием деформации и коробления при термической обработке. Технологичность материала определяет, в конечном итоге, производительность и качество изготовления деталей.

Экономические требования — материал должен иметь невысокую стоимость и быть доступным. Так, например, стали и сплавы должны содержать минимальное количество дорогостоящих легирующих элементов. При этом их использование обязательно должно быть обосновано соответствующим повышением эксплуатационных свойств деталей.

1.2. Конструкционная прочность и критерии ее оценки

Конструкционная прочность — это комплексная характеристика материала, объединяющая критерии прочности, жесткости, надежности и долговечности.

Критерии прочности материала зависят от условий его работы. При статических нагрузках критериями прочности являются *временное сопротивление* σ_b и *предел текучести* $\sigma_{0,2}$ (σ_T), характеризующие сопротивление материала пластической деформации.

Если материал в процессе эксплуатации испытывает длительные циклические нагрузки, то критерием его прочности является *предел выносливости* σ_R (при симметричном круговом изгибе σ_{-1}).

По значениям выбранных критериев прочности рассчитывают допустимые рабочие напряжения. При этом, чем больше прочность материала, тем выше допустимые рабочие напряжения и меньше размеры и масса детали.

Критерий жесткости характеризует способность материала сопротивляться деформациям. Он, а не критерий прочности определяет размеры станин станков, корпусов редукторов и других деталей, от которых в процессе эксплуатации требуется сохранение точных размеров и формы.

Для ограничения упругой деформации материал этих деталей должен обладать высоким *модулем упругости*, являющимся его критерием жесткости.

Для пружин, мембран и других чувствительных упругих элементов машин и приборов, наоборот, важно обеспечить наибольшие упругие деформации. Для таких материалов критерий жесткости характеризуется высоким пределом упругости и низким *модулем упругости*.

Надежность — свойство материала противостоять хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение вызывает внезапный отказ деталей в условиях эксплуатации. Оно считается наиболее опасным, т. к. происходит при напряжениях ниже расчетных и протекает с большой скоростью.

Для предупреждения хрупкого разрушения конструкционные материалы должны обладать достаточной *пластичностью* (δ , ψ) и *ударной вязкостью* (*KCU*). Однако эти критерии надежности определяются на небольших лабораторных образцах (без учета условий эксплуатации конкретной детали) и являются достаточными лишь для мягких малопрочных материалов. Для менее пластичных материалов с повышенной склонностью к хрупкому разрушению необходимо учитывать дополнительные факторы, влияющие на пластичность и вязкость и увеличивающие вероятность хрупкого разрушения. Это наличие концентраторов напряжений (надрезов), низкие температуры, динамические нагрузки и большие размеры деталей (масштабный фактор).

В этом случае (для избежания внезапных поломок в процессе эксплуатации) необходимо учитывать трещиностойкость материала.

Трещиностойкость — группа параметров надежности, характеризующая способность материала тормозить развитие трещины.

Количественная оценка трещиностойкости основывается на линейной механике разрушения. В соответствии с ней очагами разрушения высокопрочных материалов служат небольшие трещины, которые возникают из трещиноподобных дефектов, имеющих в исходном материале (неметаллические включения, скопления дислокаций и т.п.), в процессе изготовления детали при сварке или термической обработке, а также эксплуатации машины или изделия.

Трещины являются острыми концентраторами напряжений, местные (локальные) напряжения в вершине которых могут во много раз превышать средние расчетные напряжения (рисунок 1.1).

Для трещины длиной l и радиусом r (рисунок 1.1) напряжение в вершине

$$\sigma_y^{\max} = 2\sigma_{\text{ср}}\sqrt{l/r}.$$

Концентрация напряжений тем больше, чем длиннее трещина и острее ее вершина. Для пластичных материалов опасность таких напряжений невелика. В результате перемещения дислокаций и увеличения их плотности у вершины трещины протекает местная пластическая деформация, приводящая к ее затуплению. Затупление (уменьшение радиуса r) приводит к релаксации (снижению) локальных напряжений и их выравниванию. Дефект перестает играть роль острого концентратора напряжений.

Хрупкие материалы, наоборот, чрезвычайно чувствительны к надрезам. В силу того, что дислокации заблокированы и пластическая деформация невозможна, при увеличении средних напряжений локальные напряжения σ_y^{\max} повышаются настолько, что вызывают разрыв межатомных связей и развитие трещины. Рост трещины не тормозится, как в пластичных материалах, а ускоряется. После достижения некоторой критической длины наступает самопроизвольный лавинообразный рост трещины, вызывающий хрупкое разрушение.

Для высокопрочных материалов, которые обладают определенной пластичностью, реальную опасность представляют трещины не любых размеров, а только критической длины $l_{\text{кр}}$. Подрастание трещины до $l_{\text{кр}}$ тормозится местной пластической деформацией. Однако, при определенном сочетании рабочего напряжения и длины дефекта равновесное положение трещины нарушается, происходит самопроизвольное ее развитие и разрушение материала.

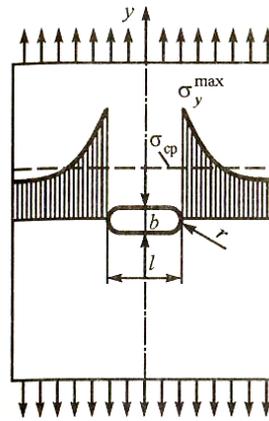


Рисунок 1.1. Концентрация напряжений вблизи эллиптической трещины

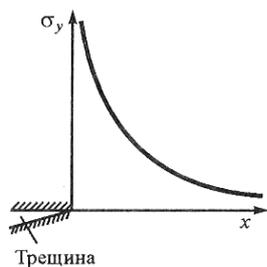


Рисунок 1.2. Зависимость напряжения от расстояния до вершины трещины

Оценка надежности высокопрочных материалов по размеру допустимого дефекта (меньше критического) проводится по критериям Ж. Ирвина. Им предложено два критерия трещиностойкости, из которых наибольшее применение имеет критерий K — коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины. Он определяет растягивающие напряжения σ_y в любой точке (рисунок 1.2) впереди вершины трещины:

$$\sigma_y = \hat{E} / \sqrt{2\pi \delta}.$$

Знаменатель дроби обращается в единицу при $x \approx 0,16$, поэтому K численно равен σ_y на расстоянии $\sim 0,16$ мм от вершины трещины.

Критерий K для наиболее жесткого нагружения (плоская деформация растяжением) обозначают K_{Ic} , а при достижении критического значения, когда стабильная трещина переходит в нестабильную, — K_{Ic} :

$$\hat{E}_{1\bar{n}} = \sigma_{\bar{n}\delta} \sqrt{\alpha \pi l_{\delta\delta}},$$

где α — безразмерный коэффициент, характеризующий геометрию трещины.

Критерий K_{Ic} , имеющий размерность МПа · м^{1/2}, показывает, какого значения (интенсивности) достигает напряжение вблизи вершины трещины в момент разрушения и связывает приложенное среднее напряжение с критической длиной трещины.

Значение K_{Ic} определяют экспериментально на образцах с надрезом и с заранее созданной на дне этого надреза усталостной трещиной.

Значение K_{Ic} зависит от степени пластической деформации у вершины трещины (ее затуплении) и характеризует сопротивление развитию вязкой трещины. По этой причине критерий K_{Ic} называют *вязкостью разрушения*. Чем больше значение K_{Ic} , тем выше сопротивление материала вязкому разрушению и его надежность. Кроме качественной характеристики надежности, K_{Ic} дополняет параметры $\sigma_{0,2}$ и E при расчетах на прочность деталей

из высокопрочных материалов (сталей с $\sigma_b \geq 1\ 200$ МПа, титановых сплавов с $\sigma_b \geq 800$ МПа и алюминиевых сплавов с $\sigma_b \geq 450$ МПа). Этот критерий позволяет определить безопасный размер трещины при известном рабочем напряжении или, наоборот, безопасное напряжение при известном размере дефекта.

Для оценки надежности материала также используют следующие параметры: *ударную вязкость KCV и KCT, температурный порог хладноломкости t_{50}* , являющиеся качественными параметрами, непригодными для расчета на прочность.

Параметром *KCV* оценивают пригодность материала для сосудов давления, трубопроводов и других конструкций повышенной надежности.

Параметр *KCT*, определяемый на образцах с трещиной усталости у основания надреза, более показателен. Он характеризует работу развития трещины при ударном изгибе и оценивает способность материала тормозить начавшееся разрушение. Чем больше параметр *KCT*, определенный при рабочей температуре, тем выше надежность материала в условиях эксплуатации. Так же как и K_{Ic} , *KCT* учитывают при выборе материала для конструкций особо ответственного назначения.

Порог хладноломкости характеризует влияние снижения температуры на склонность материала к хрупкому разрушению. Его определяют по результатам ударных испытаний образцов с надрезом при понижающейся температуре. Сочетание при таких испытаниях ударного нагружения, надреза и низких температур — основных факторов, способствующих охрупчиванию, важно для оценки поведения материала при экстремальных условиях эксплуатации.

О пригодности материала для работы при заданной температуре судят по *температурному запасу вязкости*, равному разности температуры эксплуатации и t_{50} . При этом, чем ниже температура перехода в хрупкое состояние по отношению к рабочей температуре, тем больше температурный запас вязкости и выше гарантия от хрупкого разрушения.

Долговечность — свойство материала сопротивляться развитию постепенного разрушения (постепенного отказа), обеспечивая работоспособность деталей в течение заданного времени (ресурса). Причины потери работоспособности разнообразны: развитие процессов усталости, изнашивания, ползучести, коррозии и др.

Эти процессы вызывают постепенное накопление необратимых повреждений в материале и его разрушение. Обеспечение долговечности материала означает уменьшение до требуемых значений скорости его разрушения.

Для большинства деталей машин (более 80 %) долговечность определяется сопротивлением материала усталостным разрушениям (циклической долговечностью) или сопротивлением изнашиванию (износостойкостью).

Циклическая долговечность характеризует работоспособность материала в условиях многократно повторяющихся циклов напряжений. Она тем выше, чем ниже скорость зарождения и скорость развития трещины усталости.

Износостойкость характеризует сопротивление материала разрушению поверхности путем отделения его частиц под воздействием силы трения. Износостойкость оценивают величиной, обратной скорости изнашивания.

Таким образом, работоспособность материала детали в условиях эксплуатации характеризуют следующие критерии конструкционной прочности:

критерии прочности σ_b , $\sigma_{0,2}$ и σ_{-1} , которые при заданном запасе прочности определяют допустимые рабочие напряжения, массу и размеры деталей;

1) модули упругости E , G , которые при заданной геометрии детали определяют величину упругих деформаций, т. е. ее жесткость;

2) пластичность δ , ψ , ударная вязкость KCT , KCV , KCU , вязкость разрушения K_{Ic} , порог хладноломкости t_{50} , которые оценивают надежность материала в эксплуатации;

3) циклическая долговечность, скорости изнашивания, ползучести, коррозии, определяющие долговечность материала.

1.3. Методы повышения конструкционной прочности

Высокая прочность и долговечность конструкций при минимальной массе и наибольшей надежности достигаются технологическими, металлургическими и конструкторскими методами.

Наибольшую эффективность имеют технологические и металлургические методы, цель которых — повышение механических свойств и качества материала.

Из механических свойств важнейшее — прочность материала, повышение которой при достаточном запасе пластичности и вязкости ведет к снижению материалоемкости конструкции и в известной степени к повышению ее надежности и долговечности.

Прочность — свойство, зависящее от энергии межатомной связи, структуры и химического состава материала. Энергия межатомного взаимодействия непосредственно определяет характеристики упругих свойств (модули нормальной упругости и сдвига), а также так называемую теоретическую прочность.

Модули нормальной упругости и сдвига являются константами материала и структурно нечувствительны.

Теоретическая прочность (сопротивление разрыву межатомных связей) в реальных кристаллах из-за наличия структурных дефектов не достигается. Реальная прочность на два-три порядка ниже теоретической и определяется не столько межатомными силами связи, сколько структурой материала.

Сопротивление пластической деформации зависит главным образом от легкости перемещения дислокаций. В связи с этим современные методы повышения прочности материала основаны на создании такого структурного состояния, которое обеспечивало бы максимальную задержку (блокировку) дислокаций. Это может быть достигнуто легированием, пластической деформацией, термической, термомеханической и химико-термической обработками. Повышение прочности указанными методами может быть достигнуто следующим образом.

Во-первых, за счет увеличения плотности дислокаций. Чем больше плотность дислокаций, тем выше сопротивление пластическому деформированию. Теория дислокаций дает следующую зависимость между пределом текучести σ_T и плотностью дислокаций ρ :

$$\sigma_\delta = \sigma_0 + \alpha \bar{b} G \sqrt{\rho},$$

где σ_0 — предел текучести до упрочнения; α — коэффициент, учитывающий вклад других механизмов торможения дислокаций; \bar{b} — вектор Бюргерса; G — модуль сдвига.

На практике плотность дислокаций целесообразно увеличивать до 10^{12} см². При большем значении плотности в силу неравномерного распределения структурных дефектов отдельные объемы материала пересыщаются дислокациями, что вызывает нарушение сплошности в виде субмикроскопических трещин и снижение прочности.

Во-вторых, повышение прочности достигается за счет создания барьеров для свободного перемещения дислокаций. Это можно осуществить измельчением зерен или субзерен, введением дисперсных частиц вторичных фаз. Подобные препятствия на пути движения дислокаций требуют дополнительного повышения напряжения для их продвижения и тем самым способствуют упрочнению.

Повышение прочности при измельчении зерна (или субзерна) описывается уравнением Холла-Петча:

$$\sigma_0 = \sigma_0 + k / \sqrt{d} ,$$

где σ_0 — напряжение, необходимое для движения свободной дислокации; k — коэффициент, характеризующий прочность блокирования дислокаций; d — диаметр зерна (субзерна).

Важной особенностью упрочнения за счет измельчения зерна является то, что оно сопровождается повышением ударной вязкости. Объясняется это уменьшением размеров зародышевых трещин и затруднением их развития. Трещина вынуждена изменять направление движения при переходе от одного зерна к другому. В результате этого ее траектория и сопротивление движению увеличиваются.

Торможение передвижению дислокаций создают дисперсные частицы вторичной фазы. Такой фактор упрочнения характерен для гетерогенных сплавов, подвергаемых закалке и старению. В этом случае дислокации, перемещаясь в плоскости скольжения, должны либо перерезать частицы, либо их огибать.

В-третьих, повышение прочности достигается целенаправленным образованием полей упругих напряжений, искажающих кристаллическую решетку. Такие поля образуются вблизи точечных дефектов — вакансий, примесных атомов и, главным образом, атомов легирующих элементов. Упрочнение при легировании растет пропорционально концентрации легирующего элемента в твердом растворе и относительной разнице атомных радиусов компонентов.

Комбинацией различных структурных факторов упрочнения можно значительно повысить характеристики прочности (σ_B , σ_T , HB , σ_{-1} ,). Однако достигаемая прочность остается все же значительно ниже теоретической. Вместе с тем повышение прочности, основанное на уменьшении подвижности дислокаций, сопровождается снижением пластичности, вязкости и тем самым надежности.

Проблема повышения конструкционной прочности состоит не столько в повышении прочностных свойств, сколько в том, как при высокой прочности обеспечить высокое сопротивление хрупкому разрушению, т. е. надежность материала. В углеродистых сталях закалкой на мартенсит и низким отпуском можно получить при содержании 0,4 % С $\sigma_B \approx 2\,400$ МПа, при 0,6 % С $\sigma_B \approx 2\,800$ МПа. Однако при такой прочности стали хрупки ($KCT \approx 0$) и эксплуатационно ненадежны.

Требуемую конструкционную прочность, включающую критерии прочности, жесткости, надежности, долговечности, можно создать формированием в материале определенного структурного состояния, сочетающего эффективное торможение дислокаций с их равномерным распределением в объеме материала и допускающего определенную подвижность скапливающихся у барьеров дислокаций.

Формированию благоприятной структуры и обеспечению надежности способствуют рациональное легирование, измельчение зерна, повышение металлургического качества металла.

Рациональное легирование предусматривает введение в сталь и сплавы нескольких элементов при невысокой концентрации каждого с тем, чтобы повысить пластичность и вязкость. Измельчение зерна осуществляется легированием и термической обработкой, особенно при использовании высокоскоростных способов нагрева — индукционного и лазерного.

Наиболее эффективное измельчение субструктуры (блоков мозаики) достигается при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО). Она предусматривает интенсивную пластическую деформацию аустенита с последующей закалкой, при которой наклепанный аустенит превращается в мартенсит, и низким отпуском. Такая комбинированная обработка формирует структуру с высокой плотностью дислокаций и достаточно равномерным их распределением вследствие сильного дробления кристаллов мартенсита на отдельные субзерна (блоки). В образующейся

субструктуре дислокации связаны в стабильные конфигурации, а субграницы выполняют роль полупроницаемых барьеров. В результате ВТМО обеспечивается наиболее благоприятное сочетание высокой прочности материала с его повышенной пластичностью, вязкостью и сопротивлением разрушению.

Повышению надежности способствует повышение чистоты металла. Так, повышение чистоты стали связано с удалением вредных примесей (сера, фосфор), газообразных элементов (кислород, водород, азот) и зависящих от их содержания неметаллических включений (оксиды, сульфидов и др.).

При равной прочности более чистый металл обладает более высоким сопротивлением вязкому разрушению и более низким порогом хладноломкости.

Для повышения циклической прочности и износостойкости важно затруднить деформацию поверхностей деталей. Это достигается технологическими методами поверхностного упрочнения: поверхностной закалкой, химико-термической обработкой (азотированием, цементацией), поверхностным пластическим деформированием (обдувкой дробью, обкаткой роликами).

Методы конструирования предусматривают обеспечение равнопрочности высоконапряженных деталей. При их проектировании избегают резких перепадов жесткости, глубоких канавок, галтелей малого радиуса и других конструктивных надрезов. Если этого сделать нельзя, то для смягчения концентрации напряжений на этих участках применяют их местное упрочнение деталей для формирования остаточных напряжений сжатия.

Рассмотренные выше технологические и металлургические методы повышения конструкционной прочности сталей и других сплавов включают:

1) методы упрочнения, вызывающие увеличение плотности дислокаций и уменьшение их подвижности;

2) методы обеспечения необходимого запаса пластичности и вязкости, предусматривающие более равномерное распределение дислокаций, а также очистку от примесей, охрупчивающих материал.

Арсенал структурных факторов, используемых во второй группе методов, определяет следующий допустимый уровень статической прочности в конструкциях разного назначения: для сталей

$\sigma_b = 1\ 600\text{--}2\ 200$ МПа; для титановых сплавов $\sigma_b = 1\ 000\text{--}1\ 250$ МПа; для алюминиевых сплавов $\sigma_b = 550\text{--}600$ МПа. Для ряда отраслей техники этого оказывается недостаточно.

Принципиально иной способ достижения высокой конструкционной прочности использован в композиционных материалах — новом классе высокопрочных материалов. Такие материалы представляют собой композицию из мягкой матрицы и высокопрочных волокон. Волокна армируют матрицу и воспринимают всю нагрузку. В этом состоит принципиальное отличие композиционных материалов от обычных сплавов, упрочненных, например, дисперсными частицами. В сплавах основную нагрузку воспринимает матрица (твердый раствор), а дисперсные частицы тормозят в ней движение дислокаций, сильно снижая тем самым ее пластичность. В композиционных материалах нагрузку воспринимают высокопрочные волокна, связанные между собой пластичной матрицей. Матрица нагружена слабо и служит для передачи и распределения нагрузки между волокнами. Композиционные материалы отличаются высоким сопротивлением распространению трещин, так как при ее образовании, например, из-за разрушения волокна, трещина «вязнет» в мягкой матрице. Кроме того, композиционные материалы, использующие высокопрочные и высокомодульные волокна и легкую матрицу, могут обладать высокими удельной прочностью и жесткостью.

Глава 2. ПОРОШКОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Историческая справка.

Общие сведения о порошковых материалах

Порошковой металлургией называют область науки и техники, охватывающую производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками. Ее важными отличительными чертами являются получение вещества в порошкообразном состоянии, придание ему необходимой формы и размеров (формование) и проведение операции нагрева (спекания) заготовок из порошков при температуре ниже точки плавления соответствующего металла или, в случае смеси различных порошков, ниже температуры плавления наименее тугоплавкого компонента основы. Таким образом, последовательное осуществление в едином цикле операций получения порошка и превращения его в изделие составляет суть порошковой металлургии.

Среди имеющихся разнообразных способов обработки металлов порошковая металлургия занимает свое особое место, так как позволяет не только производить изделия различных форм и назначений, но и создавать принципиально новые материалы, получить которые иным путем крайне трудно или вообще невозможно.

Порошковая металлургия успешно конкурирует с литьем, обработкой давлением, резанием и другими методами получения изделий (заготовок), дополняя или заменяя их. Являясь одной из молодых отраслей современной техники, порошковая металлургия одновременно есть и древнейший способ производства металлов и изделий из них.

Порошки золота, бронзы, меди, оксидов железа еще в доисторические времена применялись для раскрашивания при изготовлении изделий из глины, в наскальной живописи, для ритуального раскрашивания тела. Многие из орудий египтян, найденные при раскопках, изготовлены из порошков железа, и относятся

к 3 000 г. до н. э. В гробнице египетского фараона Тутанхамона, жившего в XIV в. до н. э., были обнаружены пластины, сделанные из порошка золота. Американские индейцы владели способом спекания порошка серебра.

Железо приобрело широкую известность именно благодаря применению человеком основных принципов порошковой металлургии. Плавильные печи, способные достичь температуры, необходимой для плавления железа (1 539 °С), появились только во второй половине XIV в. До этого времени применяли сыродутный процесс — способ получения железа из руды непосредственным восстановлением углем. Железная руда дробилась, обжигалась на открытом огне, а затем в небольших глиняных печах. Туда же, в печи, закладывался древесный уголь и мехами подавался воздух. Температура в таком устройстве достигала 1 100–1 350 °С. Поэтому на дне печи оставался не жидкий металл, а комок пористого, тестообразного и сильно загрязненного шлаком и углем железа, называемого *крицей*. Под ударами молота холодная крица легко превращалась в порошок. Чтобы получить из нее какое-либо изделие, крицу приходилось неоднократно нагревать до вязкого состояния и ковать молотами. При этом частицы металла как бы сваривались друг с другом, одновременно из крицы удалялись вредные неметаллические компоненты.

Подлинным памятником мастерству древних металлургов является знаменитая Делийская колонна в Индии. Этот монолит массой 6,5 т был изготовлен в 300 г. н. э. из губчатого железа, пресованного и обработанного в твердом состоянии. Она весит около 6,5 т, имеет высоту 7,3 м при диаметре у основания 0,42 м (рисунок 2.1).

Начало научному подходу к порошковой металлургии положил русский инженер и ученый Петр Григорьевич Соболевский (1781–1841), разработавший способ получения ковкой платины и изготовления из нее изделий. С 1826 г.

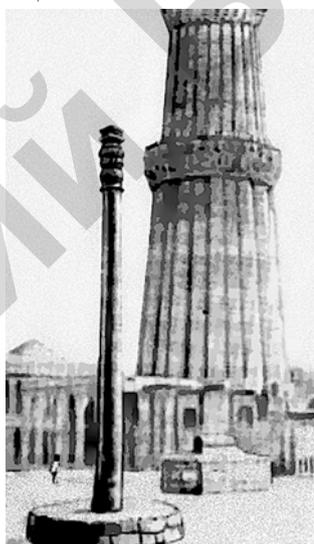


Рисунок 2.1. Железная колонна в Дели (Индия)

он заведовал строительством объединенной лаборатории Горного кадетского корпуса и департамента горных и соляных дел России, а затем управлял ею. Незадолго до этого на Урале началась добыча самородной платины, и на русском монетном дворе было решено чеканить из нее монеты. Однако получить из природного сырья чистый ковкий металл оказалось не так-то просто. Платина, как известно, плавится при температуре 1 769 °С. Однако, плавильных печей, в которых бы достигалась такая температура, в ту пору еще не существовало.

П.Г. Соболевский совместно с металлургом и горным инженером В.В. Любарским взялся получить ковкую платину, не прибегая к плавке. Русские ученые разработали технологию, сходную с известным процессом переработки кричного железа, и обошлись без высоких температур. Путем химической очистки содержащих платину природных соединений они получили губчатую платину. Затем ее в холодном состоянии набивали в кольцеобразную форму и подвергали сжатию с помощью винтового пресса. Образовывался достаточно прочный брикет, который нагревали добела и вновь обжимали на том же прессе. В итоге получался плотный ковкий металл. В мае 1826 г. таким способом были изготовлены первые промышленные изделия из платины — проволока, тигли, монеты, медали.

Соболевским П. Г. впервые были описаны такие основные для порошковой металлургии операции, как получение порошкообразного металла, его прессование и спекание.

Методы порошковой металлургии вновь стали широко применяться лишь в начале нашего века. Это было связано с появлением такого революционизирующего жизнь изобретения, как электрическая лампа накаливания. А.Н. Лодыгин в 1872 г. изобрел угольную лампу накаливания — источник света, у которого излучение испускал тонкий стерженек из ретортного угля, накаливаемый электрическим током. Однако через 30–40 мин этот проводник перегорал. Срок службы лампы значительно возрос, когда А.Н. Лодыгин применил последовательное включение нескольких угольных стерженьков и удалил воздух из колбы. Но он на этом не остановился и усовершенствовал изобретение — применил в качестве тела накаливания металлическую вольфрамовую нить.

Однако изготовить вольфрамовую нить оказалось очень непросто. Получить ее методом литья было невозможно, поскольку

температуры в 3 410 °С, при которой вольфрам плавится, тогда еще не достигала ни одна плавильная печь. Нити, спрессованные из вольфрамового порошка, также не обладали нужными свойствами. Тогда изготовили вольфрамовые прутки примерно тем же способом, что и платиновые монеты. Потом их ковали и в горячем состоянии протягивали через фильеру (инструмент с одним волоочильным отверстием). Так была получена тонкая вольфрамовая нить для ламп накаливания.

Сначала фильеры делали из дорогостоящих алмазов, затем — из карбида вольфрама. Последний, обладая достаточной твердостью, оказался хрупким. К тому же при его нагревании выделялся графит, который, попадая в вольфрамовую проволоку, снижал ее долговечность. Тогда фильеру изготовили спеканием из порошкообразного карбида вольфрама с добавлением в шихту от 3 до 13 % порошка кобальта. Из такой смеси можно было сформовать заготовку, близкую по форме к волоочильной фильере. В этом состоянии заготовка еще поддавалась механической обработке, что позволяло придавать ей нужные размеры. Затем деталь направлялась на спекание, после чего она была готова к использованию.

Через полученную таким образом фильеру из раскаленной вольфрамовой заготовки можно тянуть проволоку сечением менее 0,02 мм². Впоследствии ученые установили, что физическая связь частиц металла оказалась в данном случае прочнее, чем она могла быть при плавке и последующей кристаллизации вольфрама. В этом и состоит преимущество порошковой металлургии, т. к. ее технологии позволяют создавать изделия, по своей структуре превосходящие исходные компактные материалы.

В начале XX в. изделия, получаемые методами порошковой металлургии, начинают использоваться в самых различных сферах производства. Металлорежущий инструмент стали оснащать пластинами из спрессованного и спеченного порошка карбида вольфрама (твердого сплава). Скорость резания при этом увеличилась в 5–6 раз. Пропиткой маслом втулок, спеченных из металлического порошка, получали самосмазывающиеся подшипники. Прессованием смеси порошков графита и меди получали токоприемные щетки для электрогенераторов.

Вскоре порошковая металлургия стала использоваться в производстве конструкционных деталей. Из металлических порошков

начали изготавливать шестерни масляных насосов автомобильных двигателей. До этого их делали на металлорежущих станках, при этом 54 % металла уходило в отходы. Эта работа была под силу только специалистам высокой квалификации, поскольку зубья шестерен должны иметь строго определенную конфигурацию. Порошковая металлургия позволила эффективно использовать 95 % металла и значительно упростила процесс изготовления деталей.

Успешно развивалась порошковая металлургия в довоенный период в Советском Союзе. Были созданы новые электроконтактные материалы. Крупный советский ученый М.Ю. Бальшин заложил основы теории прессования металлических порошков. В годы Великой Отечественной войны методами порошковой металлургии из тугоплавких металлов изготавливали бронебойные снаряды. Чистое высокопористое железо применялось вместо дефицитной меди при производстве снарядных поясков. Подшипники из оловянных и свинцовых баббитов заменили на железграфитовые.

В послевоенные годы из порошков стали изготавливать фильтры, подшипники, фрикционные накладки, высокотемпературные материалы и др.

Развитие производства порошков сделало выгодным получение из них обычных конструктивных деталей — шестерен, зубчатых колес, седел клапанов, муфт, кулачков, деталей насосов, втулок и т.п.

В результате порошковая металлургия превратилась в крупнотоннажное производство, 60–65 % продукции которого — детали общемашиностроительного назначения. В особо больших количествах их потребляет сельскохозяйственное машиностроение и автомобилестроение. В США в 1976 г. на один автомобиль приходилось более 100 деталей общей массой 11 кг, изготовленных из порошков. Сегодня этот показатель достигает 30 кг.

Порошковой металлургией называется область техники, охватывающая процессы получения порошков металлов и металлоподобных соединений, а также процессы изготовления изделий из них без расплавления.

Основными достоинствами порошковой металлургии как метода изготовления материалов и изделий являются:

– методы порошковой металлургии позволяют изготавливать материалы и изделия из них, которые традиционными способами получить практически не удастся. Пористые материалы, жаропрочные,

инструментальные композиции, материалы со специальными свойствами могут быть получены только ее методами;

– возможность использования отходов металлургического и машиностроительного производства в виде окалины, стружки, гальванических шламов и т.п. в качестве исходного сырья для производства порошковых изделий;

– возможность существенного снижения отходов за счет производства изделий с размерами, близкими к окончательным, и исключения обработки резанием.

Ресурсо- и энергосберегающий характер порошковой металлургии подтверждают следующие данные (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Сравнение различных технологий по ресурсо- и энергозатратам

Вид технологии	Коэффициент использования металла, %	Энергозатраты, МДж/кг
Порошковая металлургия	95	29
Точное литье	90	30–38
Холодная штамповка	85	41
Обработка резанием	40–50	66–82

К недостаткам порошковой металлургии относятся:

– ограниченность в выборе форм и размеров изготавливаемых изделий и заготовок;

– сравнительно невысокое рафинирование по примесям, что, например, препятствует использованию методов порошковой металлургии в изготовлении монокристаллов и полупроводников.

Однако эти недостатки могут быть устранены за счет изготовления составных изделий или применения комплекса технологических процессов, включающих наряду с порошковой металлургией другие технологии.

Типовая технологическая схема получения изделий методами порошковой металлургии включает следующие операции:

- производство порошков металлов и др. материалов;
- формование заготовки из порошка со связкой или без нее путем прессования или свободной насыпки;
- спекание заготовки при температуре ниже температуры плавления основного компонента;
- дополнительная обработка спеченного изделия — механическая обработка, пропитка, нанесение покрытий, калибрование и др.

2.2. Методы получения металлических порошков, их свойства

Все современные методы получения металлических порошков можно условно подразделить на механические и физико-химические.

В таблице 2.2 приведены основные промышленные и опытно-промышленные методы получения порошков, используемые в технологии порошковой металлургии.

Механические методы — это такие технологические процессы, при которых исходный материал под воздействием внешних сил измельчается без существенного изменения химического состава. Механические методы получения порошков включают процессы дробления и размола, распыления расплавленного металла.

Дроблением и размол можно превратить в порошок любой из металлов. Дробление и размол отличаются друг от друга по степени измельчения частиц. При дроблении она составляет 3–6 (размер частиц 2–2,5 мм), при размоле — 100 и более (размер частиц от 1 мм до 0,1–0,2 мкм). Обработке подвергают обычную стружку (отходы производства) или проволоку, специально подготовленную для переработки в порошок.

Распыление расплавленного металла — наиболее распространенный способ получения порошков с частицами сферической или близкой к ней формы. Существует несколько вариантов этого процесса: грануляция, связанная со сливанием жидких металлов в воду; центробежное распыление, при котором струя металла вместе с водой, подаваемой в форсунку под давлением, разбивается на быстро вращающемся диске; распыление жидких металлов и сплавов специальными форсунками в струе воздуха, инертных газов или воды.

Таблица 2.2 – Промышленные и опытно-промышленные методы получения порошков

Способ получения порошка	Исходное сырье	Материал порошка
Механические методы		
Диспергирование твердых металлов:		
дробление	Электролитические осадки, продукты восстановления металлов	Железо, титан, медь, никель
размол	Металлическая стружка, кусочки проволоки, чешуйки	Железо, сталь, бронза
Диспергирование расплавов:		
распыление сжатым воздухом (<i>RZ</i> -метод), аргоном, азотом	Расплав распыляемого металла	Медь, бронза, железо, коррозионно-стойкие стали
распыление водой под давлением (<i>W</i> -метод)	То же	Медь, бронза, железо, коррозионно-стойкие стали
Физико-химические методы		
Восстановление газом (водород, конвертированный природный газ, эндогаз, генераторный газ, диссоциированный аммиак), углеродом (сажа, графит, древесный уголь, кокс)	Окалина, рудный концентрат, химические соединения, чистые оксиды, их смеси	Железо, вольфрам, молибден, никель, медь, высоколегированные стали и сплавы
Металлотермическое восстановление натрием, магнием, кальцием или гидридом кальция	Оксиды, галогениды металлов, смесь железного порошка с оксидами металлов	Титан, высоколегированные стали и сплавы

Способ получения порошка	Исходное сырье	Материал порошка
Электролиз водных растворов	Растворы сульфатных солей металлов	Медь, никель, железо, вольфрам, молибден, сплавы Fe-Ni, Fe-Ni-Mo, Ni-Cu
Разложение карбониллов	Восстановленная губка соответствующего металла	Никель, железо, сплавы Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Co, Fe-Ni-Mn

Наибольшее распространение в настоящее время (благодаря высокой производительности и относительно малым затратам на организацию производства) получил способ распыления расплавов сжатым газом. Основными технологическими параметрами данного процесса являются давление и температура газового потока, температура расплава. По этому методу разрушение металла происходит за счет кинетической энергии потока сжатого газа

(воздуха, азота, аргона и др.), направленного под некоторым углом к струе жидкого металла.

Наиболее эффективен процесс распыления при температуре газового потока, равной температуре расплава. Однако при этом существенно усложняются распылительные установки. Установка, схематично представленная на рисунке 2.2, состоит из корпуса, металлопри-

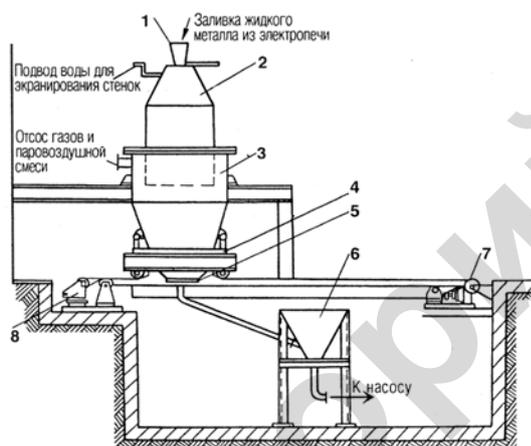


Рисунок 2.2. Установка для распыления металла сжатым газом: 1 — металлоприемник; 2 — форсунка; 3 — бак; 4 — приводная тележка; 5 — воронка; 6 — приемный бункер; 7 — приводной блок; 8 — натяжной блок

емника, форсунки и опор. Металлоприемник, расположенный в верхней части установки, представляет собой футерованную воронку, через которую жидкий металл из печи попадает в установку распыления. Под металлоприемником смонтирована форсунка, через которую подается распыляющий газ. Образующийся порошок поступает в нижнюю часть корпуса, наполненную водой, пульпа откачивается из установки насосом через промежуточный приемный бак.

Округлые или сферические частицы порошка получаются по рассматриваемому методу в случае, когда силы поверхностного натяжения успевают придать каплям и брызгам шарообразную форму до их затвердевания. В связи с этим частицы крупных распыленных порошков, как правило, менее сферичны, чем мелких. Образованию частиц сферической формы способствует также некоторый перегрев металла (на 150–200 °С выше точки плавления), обеспечивающий пребывание капли в жидком состоянии до тех пор, пока она не превратится в сферическую.

Механизм и основные закономерности распыления расплава водой идентичны рассмотренным с использованием газа. Наиболее существенное отличие заключается в необходимости создания более высоких давлений для придания нужной скорости потокам воды, т. к. ее вязкость значительно больше вязкости любого из вышеуказанных газов. Поэтому обычно давление распыляющего потока воды составляет 3,5–20 МПа. Вследствие парообразования в зонах контакта воды с расплавленным металлом диспергирование образующихся капель металла идет более интенсивно. При распылении водой большая часть частиц имеет неправильную форму из-за ускоренного охлаждения капель. Однако, уменьшив скорость потока воды и повысив температуру расплава, можно получать порошки с большим содержанием частиц сферической формы. После распыления водой порошок-сырец, содержащий кислород в виде оксидов, углерод и другие примеси, с целью стабилизации его химического состава и повышения технологических свойств подвергают отжигу в восстановительной среде.

Распыление расплавов водой — один из основных методов промышленного производства чистого железного порошка и порошков легированных сталей. Процесс подготовки расплава этих металлов осуществляется в индукционной плавильной печи, где исходное сырье расплавляется и подвергается дальнейшему нагреву

до 1670–1720 °С, после чего сливается в обогреваемый металлоприемник. Через калиброванное отверстие в центре дна металлоприемника расплав свободной струей поступает в зону распыления, где диспергируется струями воды, формируемыми форсункой. Полученный порошок скапливается в нижнем конусе камеры, откуда пульпа самотеком попадет в вакуумный тарельчатый фильтр и там обезвоживается (остаточное содержание влаги 7–9 %).

К преимуществам методов распыления следует отнести: простоту управления процессом и возможность его автоматизации; высокую производительность; возможность получения порошков заданного химического состава с требуемыми размерами и формой частиц; воспроизводимость химического состава и структуры порошков, характеризующихся высокой степенью однородности.

Физико-химические методы. В таких технологических процессах получение порошка связано с изменением химического состава исходного сырья. При этом конечный продукт — порошок, как правило, отличается от исходного материала по химическому составу. Физико-химические методы включают: восстановление металлов из оксидов или солей, электролиз водных растворов и расплавленных солей, диссоциацию карбониллов.

Восстановлением из оксидов и солей могут быть получены практически все металлы. С технико-экономической точки зрения этот способ целесообразно применять при использовании в качестве исходного материала хорошо обогащенных рудных концентратов, отходов производства (например, прокатной окалины), продуктов химической переработки природного сырья. В промышленной практике наибольшее распространение получили методы восстановления металлов из оксидов как природных, так и искусственно полученных галогенидов и других соединений. Реакция восстановления металла из его соединения в общем виде имеет вид:



где *Me* — металл, порошок которого требуется получить; *A* — неметаллическая составляющая (кислород, хлор, фтор, солевой остаток и др.) восстанавливаемого химического соединения *MeA*; *X* — восстановитель; *Q* — тепловой эффект реакции.

Восстановителем может быть только вещество, которое при температуре реакции обладает более высоким химическим сродством

к кислороду, хлору, фтору или другим элементам, входящим в состав исходного соединения. От химического средства восстановителя X , с одной стороны, и восстанавливаемого металла к элементу A , с другой, будут зависеть интенсивность и полнота реакции восстановления. В качестве газообразного восстановителя используют водород, окись углерода, диссоциированный аммиак, конвертированный природный газ, эндотермический газ, а твердого восстановителя — кокс, древесный уголь, сажу, а также некоторые металлы: магний, алюминий, кальций, натрий. Металлотермическим способом, где в качестве восстановителя выступает металл, получают, например, порошки высоколегированных сталей и сплавов, титана, тантала, циркония и др.

Методом восстановления в промышленных масштабах получают железный порошок. Сырьем для его производства является окалина, а в качестве восстановителя применяется окись углерода, гранулированная сажа, древесный уголь.

Металлотермический метод получения порошков высоколегированных сталей и сплавов, а также порошков титана нашел широкое промышленное применение. В качестве восстановителя при производстве порошков высоколегированных сталей и сплавов (ПХ17Н2, ПХ18Н15, ПХ23Н18, ПХ18Н9Т, ПХ18Н12М2Т, ПХ20Н80 и др.) используют гидрид кальция. Увеличение массовой доли оксидов в шихте, как правило, приводит к получению мелкодисперсных порошков. С ростом содержания оксида кальция размеры частиц порошка уменьшаются, хлористого натрия — увеличиваются.

Электролитический способ получения порошков заключается в разложении водных растворов металлических соединений или расплавов солей при пропускании через них постоянного электрического тока. При этом на катоде происходит осаждение ионов металла:



Размер частиц осаждаемого порошка определяется прежде всего плотностью тока. Чаще всего, чем выше плотность тока, тем мельче порошки, причем имеет место прямо пропорциональная зависимость размера частиц от плотности тока. Для электролитических порошков типична дендритообразная форма частиц с размерами от десятых долей до нескольких десятков микрометров.

Технологически более просто получать порошки электролизом водных растворов. Катодный осадок, полученный после осаждения, извлекают из электролитической ванны, промывают в холодной воде, снимают с катода и (при необходимости) подвергают размолу. Этим методом изготавливают порошки железа, меди, никеля и других металлов.

Исходными материалами для получения железного порошка служат чугунный лом, лом из низкоуглеродистой стали, литье, обрезки железных листов, стружка с содержанием углерода не более 0,6 % и другие виды железосодержащего сырья, а также техническая серная кислота H_2SO_4 , железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для получения медного порошка используют медный купорос, содержащий более 89,2 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,06 % Fe, менее 0,015 % As, менее 0,25 % H_2SO_4 и H_2SO_4 с содержанием моногидрида не менее 92,5 %. Основные параметры промышленного метода получения медного порошка: плотность тока — 1 200–1 500 A/m^2 ; напряжение на ванне 1,5–1,8 В; температура электролита — 60–65 °С, расход электроэнергии — 6 800–7 500 кВт·ч/т.

Порошок никеля получают электролизом раствора сернокислой никелевой соли. Состав электролита (г/л): Ni — 15–25 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); NH_4Cl — 50–80. Процесс осуществляется в следующих условиях: pH — 6,5–7,2; температура — 20–30 °С; плотность тока — 1 000–5 000 A/m^2 ; напряжение на ванне — 7–12 В; анод — графит; катоды — охлаждаемые.

Электролизом расплавленных сред получают порошки тугоплавких металлов (титана, циркония, хрома, тантала и др.), которые невозможно выделить из водных растворов ввиду их высокого сродства к кислороду. Так, перспективным является метод получения порошка титана непосредственно из его соединений (TiCl_4 , TiO_2 и др.) в хлоридных и фторидных электролитах с применением нерастворимого угольного анода. В последнее время широко используется метод получения титана из его отходов электролизом с растворимым анодом. В этом случае электролитом служит расплав, состоящий из солей MgCl_2 , NaCl и низших хлоридов титана, массовая доля которых в электролите составляет 0,5–5 %. Анод — титановая губка или отходы титана, катод — стержень из коррозионно-стойкой стали.

Электролитическим способом можно также получать порошки сплавов путем одновременного осаждения компонентов сплава на катоде.

Электролитические порошки отличаются большой чистотой, а также хорошей прессуемостью и спекаемостью. Однако вследствие высокой энергоемкости оборудования и низкой производительности процесса они применяются для изготовления ответственных деталей и только в том случае, когда порошок данного металла не может быть получен другим, более дешевым способом.

Карбонильный способ получения металлического порошка включает два этапа. На первом этапе исходное сырье, содержащее металл, взаимодействует с окисью углерода, образуя карбонил. На втором этапе карбонил подвергается термической диссоциации с выделением чистого металла и окиси углерода. В промышленном масштабе метод применяют для производства порошков никеля, железа, молибдена, вольфрама и др. В качестве исходного сырья при производстве карбонильных порошков используют металлический скрап или губку соответствующих металлов. Карбонильные порошки металлов содержат примеси углерода, азота, кислорода (1–3 %). Для того чтобы очистить эти порошки, их нагревают в сухом водороде или вакууме до 400–600 °С. Этим способом изготавливают очень чистые тонкодисперсные порошки с частицами сферической формы. В производстве порошков никеля и железа образование и разложение карбонильных соединений происходит согласно реакциям:



Для образования карбониллов используют СО при температуре 200–250 °С и повышенном давлении (7–20 МПа), пропуская его через относительно дешевые носители металла (руды, измельченные отходы металла, губчатое железо, никелевые грануляты и фэйнштейны). Загрязняющие сырье примеси (сера, кремний, фосфор, медь и др.) не образуют карбониллов и не вступают в реакцию. Газообразные продукты реакции конденсируются под давлением. Реакцию разложения карбониллов и получения порошков осуществляют при температурах соответственно 200 °С для никеля и 250 °С для железа при давлениях как низких (0,1–0,4 МПа), так и высоких (до 25 МПа). Наряду с железным и никелевым порошками

этим методом получают и порошки сплавов, например Fe–Ni–Mo, Fe–Ni–Co, Fe–Ni–Mn и др.

Свойства порошков. Характеристики порошковых материалов определяются свойствами порошков, которые в свою очередь во многом зависят от способов их получения. Поэтому основные характеристики порошков, используемых в промышленности, устанавливаются соответствующими стандартами и техническими условиями. Основные свойства металлических порошков условно подразделяют на две группы: физико-химические и технологические.

Физико-химические свойства порошков. К этой группе свойств относятся: размер частиц, гранулометрический состав порошка, форма частиц, удельная поверхность, пикнометрическая плотность, микротвердость и химический состав.

Размер частиц порошков, получаемых различными методами, колеблется от долей мкм до 1 мм. Металлические порошки в зависимости от размера частиц классифицируются на ультратонкие (менее 0,5 мкм), весьма тонкие (от 0,5 до 10 мкм), тонкие (от 10 до 40 мкм), средней тонкости (от 40 до 150 мкм) и грубые (от 150 до 1 000 мкм).

Гранулометрический состав — это количественное соотношение частиц разных размеров или распределение по размерам между их верхним и нижним значениями, выраженное в процентах.

Форма частиц зависит от метода получения порошка и может быть сферической, округлой, губчатой, дендритной, угловатой, пластинчатой, чешуйчатой (рисунок 2.3). Форма частиц существенно влияет на технологические свойства порошков и их удельную поверхность.

Для количественного описания формы частиц используют безразмерные характеристики — *факторы формы*, которые сохраняют постоянную величину для частиц заданной формы, независимо от их размера. Реальные формы металлических порошков рассчитываются по формуле

$$FF = \frac{4\pi A}{L_0^2},$$

где A — площадь проекции частиц; L_0 — периметр проекции частиц.

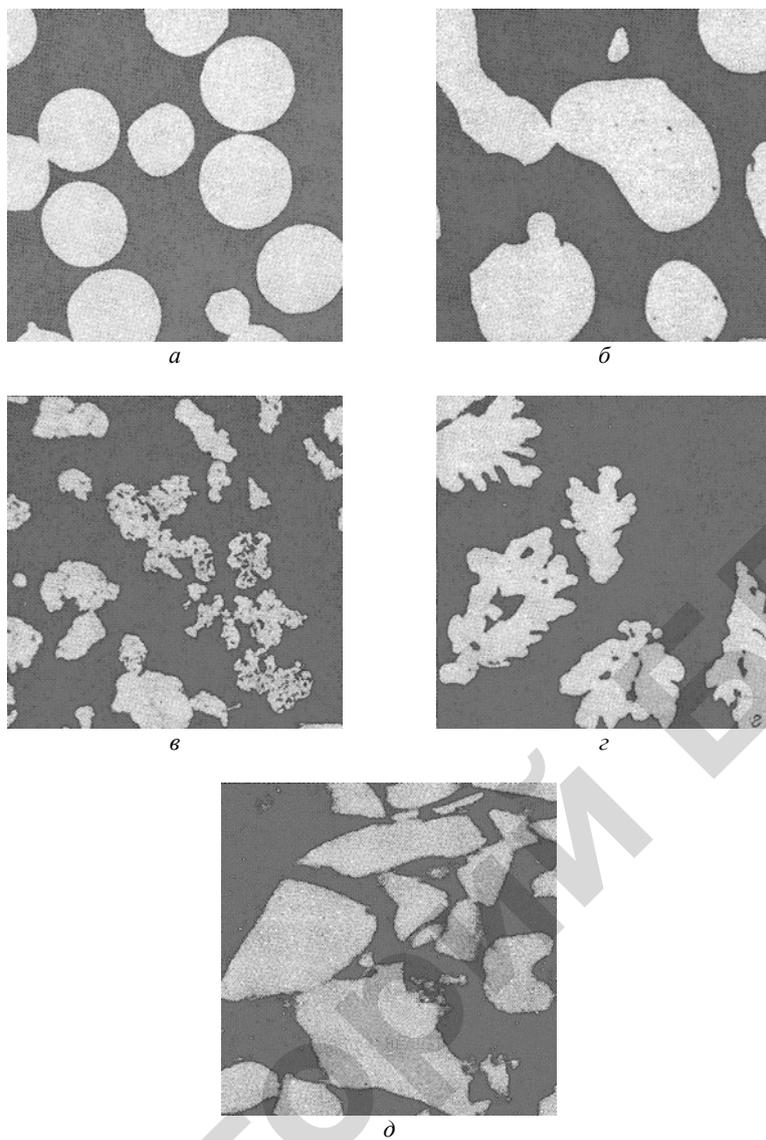


Рисунок 2.3. Форма частиц металлических порошков: *a* — сферическая; *б* — округлая; *в* — губчатая; *г* — дендритная; *д* — угловатая

Удельная поверхность порошка — это площадь поверхности его частиц, находящаяся в единице объема (S_v) или в расчете на единицу массы (S_m). В зависимости от размеров, формы частиц и микрогеометрии их поверхности удельная поверхность (S_m) порошков колеблется от 0,01 м²/г до десятков м²/г. Как правило, с уменьшением размера частиц и увеличением степени развитости их поверхности величина удельной поверхности возрастает. Величина удельной поверхности является одним из главных показателей, характеризующих дисперсность и активность металлических порошков. Это связано с тем, что все физико-химические процессы, сопутствующие формированию порошковых тел, происходят на поверхности частиц.

Пикнометрическая плотность. Особенности различных методов получения металлических порошков приводят к тому, что их фактическая плотность отличается от плотности, вычисленной по данным рентгенографического анализа кристаллической решетки материала порошка. Это объясняется наличием пор и вакантных мест в узлах кристаллической решетки металла частиц, а также присутствием оксидов, примесей. Поэтому на практике реальную плотность частиц порошка характеризуют так называемой пикнометрической плотностью.

При определении пикнометрической плотности пробу порошка помещают в тщательно высушенный и взвешенный пикнометр, представляющий собой мерный сосуд с известным объемом (1, 2, 3, 5, 10, 25, 50 или 100 см³). Пикнометр заполняют порошком на две трети объема и взвешивают, после чего оставшийся свободный объем заполняют пикнометрической жидкостью (этиловый спирт, керосин, вода), которая хорошо смачивает порошок и одновременно химически инертна к нему, обладает стабильной плотностью и минимальными значениями упругости паров, вязкости, поверхностного натяжения и размера молекул. Пикнометр с жидкостью и порошком снова взвешивают и пикнометрическую плотность $\rho_{\text{пик}}$ определяют по формуле

$$\rho_{\text{пик}} = (m_2 - m_1) / [V - (m_3 - m_2) / \rho_{\text{ж}}],$$

где m_1 — масса пикнометра; m_2 — масса пикнометра с порошком; m_3 — масса пикнометра с порошком и жидкостью; V — объем пикнометра; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости.

Микротвердость металлического порошка характеризует пластические свойства и определяется измерением диагонали отпечатка при вдавливании алмазной пирамидки (угол при вершине 136°) под действием небольших нагрузок (5–2 000 мН) в шлифованную поверхность частицы. Исследуемый порошок смешивают с бакелитом или оргцементом. Смесь прессуют в небольшие брикеты, которые затем нагревают до 100–140 °С для полимеризации наполнителя. Затем брикеты с одного из торцов шлифуют и полируют. Основными приборами для определения микротвердости являются ПТМ-3 и ПТМ-5. Значение микротвердости H рассчитывают по формуле

$$H=1,8544F/l^2,$$

где F — нагрузка на индентор; l — длина диагонали отпечатка.

Микротвердость в значительной степени зависит от содержания в основном металле различных примесей и легирующих элементов, а также искаженности кристаллической решетки. Разброс результатов измерения микротвердости порошковых частиц может быть довольно велик, что объясняется наличием внутренних пор в частицах.

Химический состав порошка определяется процентным содержанием основного металла или компонентов сплава, примесей, различных механических загрязнений и газов. Примеси в порошках находятся в виде твердых растворов или химических соединений, а механические загрязнения представляют собой оксиды и продукты истирания размольных устройств. Внутри и на поверхности частиц порошка имеются газовые загрязнения, в состав которых входят кислород, азот, водород и окись углерода. Присутствие газов снижает пластичность порошков, затрудняет их формование и может вызвать коробление изделий при спекании. В связи с этим важно раздельное определение газов в объеме и на поверхности частиц порошка. Для определения содержания водорода, азота, кислорода и углерода в металлических порошках используют большое число аналитических методов. Для определения элементного химического состава металлических порошков обычно используют общепринятые для металлов методы анализа. Фазовый состав металлических порошков определяют методами дифракционного анализа: рентгеновским, электроннографическим и нейтронографическим.

Технологические свойства порошков. К этой группе относятся насыпная плотность, плотность утряски, текучесть и прессуемость.

Насыпная плотность — это масса единицы объема порошка при свободной засыпке. Чем больше размеры частиц, чем ближе к сферической их форма, тем выше насыпная плотность данного порошка. Насыпную плотность определяют по ГОСТ 19440–74.

Для определения насыпной плотности используют прибор, называемый волюмометром, который представляет собой кожух прямоугольной формы с наклонными перегородками, по которым порошок после засыпки через верхнюю воронку стекает вниз, в форму с точно фиксированным объемом — обычно 25 см³. После ссыпания порошка в чашечку избыток его снимают стеклянной пластинкой или шпателем, пробу взвешивают на лабораторных весах. Величину насыпной плотности ρ_n определяют по формуле:

$$\rho_n = (m_2 - m_1) / V,$$

где m_1 — масса формы; m_2 — масса формы с порошком; V — объем формы.

Плотность утряски — масса порошка в единице объема после его уплотнения встряхиванием или вибрацией (ГОСТ 25279–82). Эта величина характеризует способность порошка к структурному уплотнению без деформации частиц при вибровстряхивании, когда частицы наиболее компактно перераспределяются в занимаемом объеме. Плотность утряски определяют следующим образом: засыпав определенную навеску порошка в цилиндр точно измеренного внутреннего диаметра и высоты, рассчитывают исходный объем пробы по высоте слоя порошка в цилиндре. Затем встряхивают цилиндр либо вручную постукиванием, либо на специальном вибраторе до тех пор, пока объем порошка не примет постоянного значения, т. е. уровень его в цилиндре не перестанет снижаться. Отношение массы порошка к величине конечного объема и представляет собой плотность утряски порошка.

Текучесть — время высыпания определенной массы порошка (50 г) из воронки через калиброванное отверстие диаметром 2,5 мм. Чем больше влажность и удельная поверхность порошка, чем больше отклонение частиц от сферической формы, тем хуже текучесть порошка. Текучесть порошка определяют по ГОСТ 20899–75. Текучесть — основная характеристика, опреде-

ляющая скорость заполнения прессформы порошком. Она оценивается в секундах.

Прессуемость — способность металлических порошков образовывать брикеты заданной формы под действием внешнего давления и удерживать эту форму после снятия нагрузки. Прессуемость порошка определяется двумя технологическими характеристиками: уплотняемостью и формуемостью.

Уплотняемость представляет собой зависимость плотности брикета от величины давления прессования. Наиболее распространенным способом оценки уплотняемости является построение зависимости плотности брикетов одинакового сечения, спрессованных из данного порошка, от давления. Полученная графическая зависимость и является характеристикой уплотняемости порошка.

Формуемость характеризуется способностью порошка сохранять форму при определенном значении плотности и определяется количественно по величине того минимального давления прессования, при котором получается брикет. Прессуемость в основном зависит от пластичности частиц порошка, размера и состояния их поверхности. Прессуемость металлических порошков определяют по ГОСТ 25280–82.

Металлические порошки, используемые для получения порошковых материалов, и их основные характеристики представлены в таблице 2.3.

2.3. Формование заготовок

Процессы подготовки порошков к формованию занимают важное место в общей схеме технологического процесса порошковой металлургии. К традиционным операциям по подготовке порошков относятся рассев, отжиг, смешивание и покрытие частиц связующими.

Рассев порошков производят либо при их производстве, либо непосредственно перед приготовлением шихтовой смеси. Эта операция позволяет выделить необходимые фракции, которые обеспечивают в дальнейшем получение требуемых свойств порошковых материалов.

Таблица 2.3 – Металлические порошки, используемые для получения порошковых материалов, и их основные характеристики

Наименование порошка	Метод получения	Форма частиц	Химический состав
Медный электролитический ПМА, ПМ, ПМС-1, ПМС-2, ПМС-К, ПМС-8, ПМС-Н	Электролиз	Дендритная	99 % Cu
Оловянисто-фосфористой бронзы ПБрОФ-10-1 (ПБрОФ-10-0,3)	Распыление воздухом в воду	Сферическая	10 % Sn; 1 % P; (0,3 % P)
Чистый железный распыленный ПЖ0, ПЖ1, ПЖ2	Распыление водой в воду с последующим отжигом в водороде	Губчатая	98,5–99 % Fe
Железный технический ПЖ-3, ПЖ-4, ПМ-5, ПЖ-6	Восстановление в конвертируемом газе	Губчатая	96–98 % Fe
Никелевый ПНК	Карбонильный	Округлая	99,7–99,9 % Ni
Никелевый ПНЭ	Электролиз	Дендритная	99,3–99,5 % Ni
Титан губчатый ТГ (отсев)	Магнетермическое восстановление	Губчатая	97 % Ti
Титановый электролитический ПТЭК, ПТЭС, ПТЭМ	Электролиз	Дендритная	98,5 % Ti
Вольфрамовый ПВН, ПВВ, ПВТ	Восстановление	Губчатая	95–97 % W

Среди существующих методов разделения частиц по размерам наиболее распространенными являются механическая классификация (на грохотах или ситах) и воздушная.

Классификацию порошков с размерами частиц более 40 мкм обычно производят с помощью проволочных сит. Для отсева используют различные вибрационные установки с комплектом сит, имеющих требуемый размер ячеек.

Воздушная классификация порошка производится в струе воздуха. Воздушные классификаторы являются закрытыми аппаратами, что исключает возможность пылевыведения. Существует несколько типов аппаратов — центробежные, инерционные и др. При воздушной классификации деление происходит на основе зависимости скорости падения частиц в газовых или жидких средах от их размеров. Этим методом можно классифицировать частицы размером от 20 до 100 мкм.

Отжиг применяют с целью стабилизации структуры металла порошка, снятия наклепа, восстановления оксидов на поверхности частиц. Отжиг осуществляют в защитной среде (восстановительной, инертной или вакууме) при температуре, составляющей 0,4–0,6 от абсолютной температуры плавления металла порошка. В качестве восстановителя чаще всего применяют чистый водород или диссоциированный аммиак. Как правило, отжигу подвергают порошки, полученные механическим измельчением, электролизом, разложением карбониллов или распылением. Порошки отжигают в печах, используемых и для спекания.

Смешивание компонентов для получения шихты заданного химического состава осуществляется двумя методами — механическим и химическим. Механическое смешивание осуществляется в шаровых мельницах или в различного вида смесителях. В качестве добавок для повышения пористости изделий вводят, как правило, наполнитель (массовая доля — 5–40 % в зависимости от плотности основного металла и необходимой пористости изделий). В качестве наполнителей применяются углекислый аммоний, мочевины, бикарбонат аммония, парафин, карбонат или нитрат аммония, некоторые сорта пластмасс и др.

Покрывание частиц связующим применяется для повышения прессуемости порошков со сферическими частицами. Для этого в порошки добавляют пластификаторы. Они должны не только об-

ладать высокой смачивающей способностью, но и выгорать при нагреве без остатка, легко растворяться в органических растворителях (спирт, бензин). Раствор пластификатора заливают в перемешиваемый порошок (эта операция называется замешиванием), а затем смесь сушат для удаления растворителя. Высушенную смесь подвергают просеиванию и протирке через сита. Хорошими пластификаторами являются 4–5 %-й раствор каучука в бензине, парафин, воск, спиртовые растворы бакелита.

Формование — это придание заготовкам из порошка формы, размеров, плотности и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий из порошковых материалов. Методы формования подразделяются на две группы: с приложением и без приложения давления.

Формование с приложением давления. К этой группе относятся прессование в закрытых пресс-формах, изостатическое прессование, прокатка и мундштучное прессование.

Наиболее распространенным является *прессование в закрытых пресс-формах*, применяемое при изготовлении изделий простой формы (диск, конус, втулка и т. д.). Различают одностороннее и двухстороннее прессование. Одностороннее прессование применяют для формования изделий с отношением высоты к диаметру не более 1 (рисунок 2.4, а). При большем отношении применяют двухстороннее прессование (рисунок 2.4, б–г).

Важным фактором при заполнении пресс-формы порошком является обеспечение равномерного распределения порошка в пресс-форме и горизонтальности его поверхности. Для получения прессовок с высокой производительностью используется прессование по ограничителю высоты. Прессование по заданному давлению обеспечивает одинаковую плотность прессовок во всем их объеме.

Процесс формования рассматриваемым методом включает такие основные операции, как дозирование засыпки порошка в матрицу пресс-формы, прессование, удаление брикета из пресс-формы. От правильного выбора массы порошка зависит точность заданных размеров и форм изделий.

На практике дозировку порошка осуществляют по массе или по объему, причем выбор способа определяется, в основном, типом прессового оборудования.

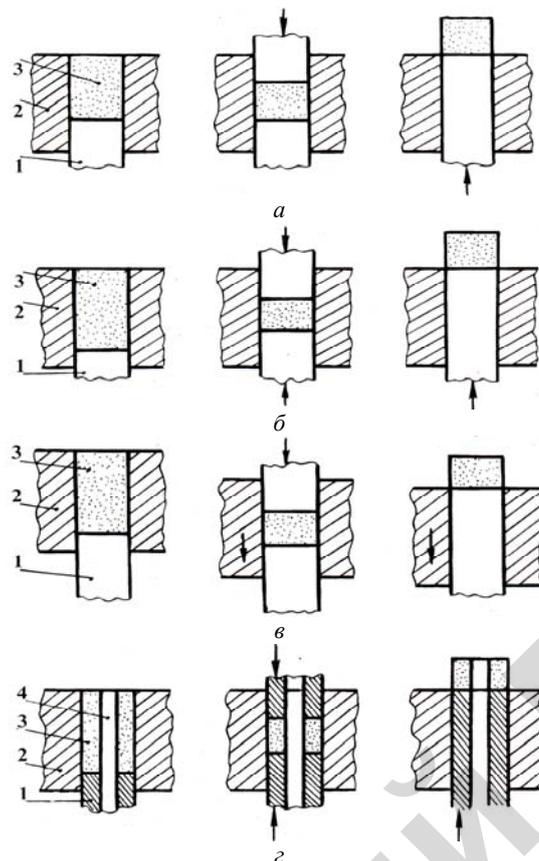


Рисунок 2.4. Схемы одностороннего (а), двухстороннего прессования с неподвижной (б) и подвижной (в) матрицами, двустороннего прессования втулок (г): 1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — порошок; 4 — стержень

Прессы, используемые в порошковой металлургии, по типу привода, направлению нагружения и степени автоматизации классифицируются следующим образом: гидравлические и механические; вертикальные (верхнего и нижнего давления) или горизонтальные (как правило, только гидравлические); автоматизированные и неавтоматизированные. В свою очередь механические прессы бывают кривошипные, кривошипно-коленные, кулачковые и карусельные. Выбор типа прессы определяется количеством,

требуемым качеством, формой, размерами прессуемого изделия, необходимой пористостью заготовки, а также производительностью пресса и его пригодностью для выполнения данных работ.

К недостаткам метода прессования в закрытых пресс-формах следует отнести ограниченность числа типоразмеров получаемых изделий, а также неравномерное распределение пористости в прессовках из-за сил трения, возникающих между частицами порошка и между порошком и стенками пресс-формы. Преимуществами метода являются высокая точность размеров изделий и высокая производительность процесса.

Изостатическое прессование — это метод прессования порошка в эластичной оболочке при всестороннем сжатии. Разновидностью данного процесса является гидростатическое и газостатическое прессование, а также прессование в толстостенных эластичных оболочках, помещенных в стальную пресс-форму.

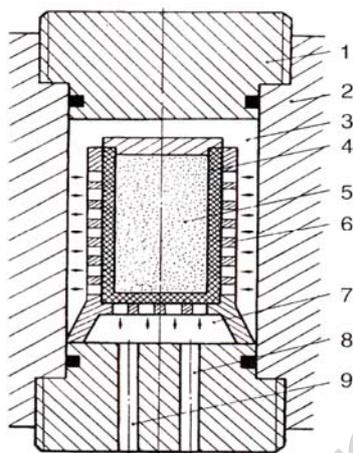


Рисунок 2.5. Схема установки для гидростатического прессования:
1 — верхний затвор; 2 — камера высокого давления; 3 — жидкость под высоким давлением; 4 — эластичная оболочка; 5 — порошок; 6 — перфорированный короб; 7 — нижний затвор; 8 — ввод жидкости высокого давления; 9 — отверстие для слива жидкости

Метод *гидростатического прессования* основан на передаче давления жидкости в сосуде высокого давления металлическому порошку, заключенному в тонкую эластичную оболочку (рисунок 2.5). В качестве рабочей жидкости используют водные эмульсии различных масел, глицерин, чистые минеральные масла, а также воду с добавками ингибитора ржавчины. В качестве материала для оболочек применяют резину, полиуретан и металлическую фольгу. Давление прессования, как правило, не превышает 15–20 МПа.

К недостаткам прессования в гидростатах относятся: трудность получения изделий с точными геометрическими размерами; относительно высокая стоимость изготовления

изделий; невысокая производительность процесса. Достоинством метода является возможность получения изделий больших размеров и сложной формы с равномерным распределением плотности.

При прессовании в толсто-стенных эластичных оболочках (рисунок 2.6) роль среды, передающей давление, играет эластичная матрица, вставляемая в стальную пресс-форму. Материал оболочки (его коэффициент Пуассона равен 0,5) должен обеспечивать равномерное, всестороннее давление на прессуемый порошок. В качестве материала оболочки используют каучук, смолу, воск, парафин, полиуретан и др.

К недостаткам метода следует отнести ограниченность применения в промышленных условиях, трудность получения изделий, точных по форме и размерам, а к преимуществам — возможность изготовления изделий сложной формы.

Прокатка порошков — это непрерывное формование заготовок из порошков между валками. Процесс реализуется на прокатных станах и осуществляется различными способами (рисунок 2.7), отличающимися расположением плоскости осей прокатных валков (вертикальная, горизонтальная и наклонная прокатка) и подачей порошка (гравитационная, принудительная). Сущность метода заключается в подаче порошка из бункера в зазор между двумя вращающимися навстречу друг другу валками. Порошок силами трения между ним и поверхностями вращающихся валков увлекается в зазор и прессуется в полосу, достаточно прочную для переноса в печь для спекания.

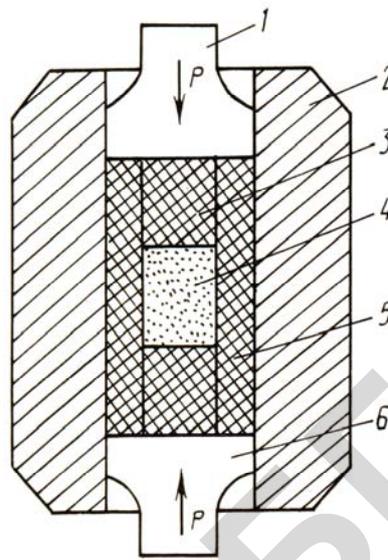


Рисунок 2.6. Схема двустороннего прессования в эластичной оболочке:
1 — верхний пуансон; 2 — матрица;
3 — пробка; 4 — порошок;
5 — эластичная оболочка;
6 — нижний пуансон

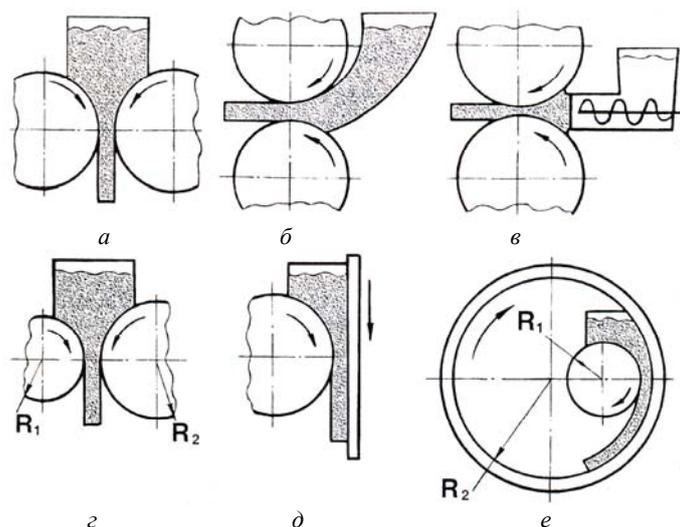


Рисунок 2.7. Схемы прокатки порошка: *a* — вертикальная; *б* — горизонтальная; *в* — горизонтальная с принудительной подачей порошка; *г* — вертикальная с валками различного диаметра; *д* — вертикальная с подвижной плитой; *е* — с вращающимися наружным и внутренним валками

Толщина прокатываемой ленты h при диаметре прокатных валков $2R$ равна

$$h = \alpha^2 R / (\mu z - 1),$$

где h — толщина ленты; R — радиус валков; α — угол захвата порошка, град; μ — коэффициент вытяжки, определяемый как отношение скорости выхода ленты ($v_{л}$) к скорости подачи порошка ($v_{п}$); z — степень уплотнения, или отношение плотности ленты к плотности свободно насыпанного порошка.

Основным достоинством прокатки является возможность изготовления лент и полос шириной до 450 мм и толщиной до 5 мм с относительной плотностью 0,3 и более. К недостаткам относятся возможность изготовления проката лишь простейших форм, невысокая его прочность.

Мундштучное прессование — формование заготовок из смеси порошка с пластификатором путем продавливания ее через отверстие в мундштуке или фильере (рисунок 2.8). В качестве пластифици-

катора применяют спиртовые растворы бакелита, крахмальный клейстер, парафин и др. Его массовая доля обычно составляет 6–10 %.

Мунштучным прессованием получают трубы и стержни большой длины (до 1 м) с равномерным распределением пористости по длине изделий. Технология получения пористых груб диаметром 37 и 50 мм, толщиной стенки 7,5 мм и длиной 1000 мм из порошка титана следующая. В качестве пластификатора применяется пищевой крахмал (одна часть на шесть частей раствора 0,5 % (по массе) NaOH). Расход крахмала при этом составляет 5 % от массы сухого порошка титана. Смешивание порошка и пластификатора проводят на обычных бегунах, после чего однородную массу протирают через проволочное сито с размерами ячеек 2×2 мм. Полученную массу с влажностью 25 % перед прессованием подсушивают до влажности 19–20 %. При большей влажности трубы получаются непрочными и легко деформируются при сушке. При влажности до 15 % трубы выпрессовываются, но рвутся; при влажности массы ниже 15 % они не могут выпрессовываться. Оптимальное давление прессования — 110–150 МПа. При меньшем давлении трубы получаются рыхлыми, а при большем — растрескиваются или рвутся под действием собственного веса. Пористость изготавливаемых изделий составляет 0,6–0,7.

Рассматриваемым методом можно изготавливать изделия и без применения пластификаторов, но с добавками к порошку поробразующих веществ. Введение в порошок соответствующих пластификаторов осложняет процесс последующего спекания изделия и приводит к загрязнению его нежелательными примесями.

Формование без приложения давления. К этой группе относятся свободная засыпка порошка в форму и шликерное литье.

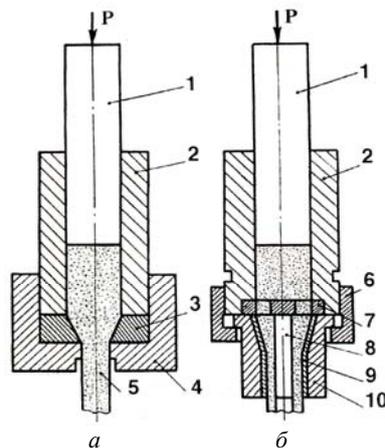


Рисунок 2.8. Схема мунштучного прессования стержней (а) и труб (б):

- 1 — пуансон; 2 — стакан; 3 — конус;
4 — матрица; 5 — спрессованная заготовка; 6 — гайка; 7 — звездочки;
8 — игла; 9 — мунштуч; 10 — обойма

Свободная засыпка порошка в форму — простейший способ формования изделий без приложения давления. Для лучшего заполнения форм порошком и устранения «арочного эффекта» форму при засыпке подвергают вибрации (вручную или на вибровстряхивателе). На конечную пористость порошка в форме существенное влияние оказывают ускорение и частота вибраций.

Основное требование к материалу формы — отсутствие взаимодействия с материалом порошка при спекании. Для порошков цветных металлов применяют стальные или графитовые формы, а для черных металлов — керамические. Предотвращению припекания частиц порошка к стенкам формы способствует их покрытие подходящей суспензией, например, глиноземом с водой, и последующая сушка. Теоретически габариты заготовок, сформованных свободной засыпкой порошка в формы, не ограничиваются — они определяются размерами формы и рабочего пространства печей для спекания.

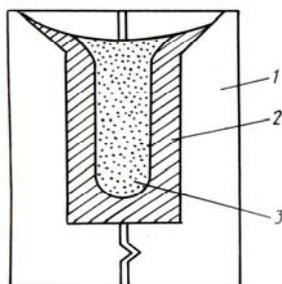


Рисунок 2.9. Схема шликерного литья: 1 — разъемная гипсовая форма; 2 — сформованная заготовка; 3 — остаток шликера

Шликерное литье — формование заготовок путем заливки шликера, представляющего собой однородную концентрированную суспензию порошка в жидкости, в пористую форму с последующей сушкой. Как правило, шликером наполняют гипсовую форму, являющуюся негативом требуемой конфигурации изделия (рисунок 2.9). После заполнения большая часть жидкости впитывается гипсовой формой, частицы твердой фазы подсыхают и прочно сцепляются между собой. Затем форму открывают, подсыхшую отливку извлекают и подвергают окончательной сушке и спеканию.

Для изготовления шликера используют дисперсные порошки (1–2 мкм, но не более 10 мкм), так как при применении более грубых порошков не удастся получить устойчивую и однородную суспензию. В качестве связующей жидкости для порошков неокисляющихся металлов применяют воду, для окисляющихся — спирты. Для предупреждения образования коагулянтов в растворе

применяют специальные добавки типа соляной или уксусной кислоты, щелочи, альгинаты аммония или натрия и др. Как правило, массовая доля твердой фазы в шликере составляет 40–70 %. Процесс шликерного литья можно интенсифицировать, вакуумируя форму, создавая избыточное давление на шликер или просто нагревая его. Шликерным литьем изготавливают изделия сложной формы и больших размеров, которые трудно получить традиционными методами порошковой металлургии.

2.4. Спекание заготовок

Спекание сформованных заготовок является одной из важнейших технологических операций, применяемых при изготовлении изделий методами порошковой металлургии, назначение которой состоит в придании спекаемым телам определенной структуры и соответствующих физико-механических, гидравлических и химических свойств. Сущность процесса спекания состоит в том, что в сформованном порошковом теле имеется свободная энергия повышенного уровня в виде энергии на поверхности раздела между фазами порошка и среды, энергии на границах зерен, избыточной энергии кристаллической решетки и др. Уменьшение свободной энергии возможно в результате переноса вещества в зоны межчастичных контактов и соединения контактирующих частиц порошка друг с другом. Для протекания этого процесса необходима определенная энергия активации, обеспечиваемая соответствующим нагревом порошковой заготовки.

Под **спеканием** понимается термически активируемый, самопроизвольный или инициируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых тел или пористой среды в термодинамически более равновесное состояние за счет уменьшения площади свободной поверхности.

Процесс спекания условно подразделяется на три стадии. На начальной стадии происходит припекание частиц порошка друг к другу, сопровождающееся увеличением межчастичного контактного перешейка между ними. На этой стадии сохраняется структурная индивидуальность отдельных частиц порошка. На второй стадии спекания порошковое тело может быть представлено в виде

совокупности двух взаимно проникающих фаз — фазы вещества и фазы пустоты. На этой стадии формирование замкнутых пор еще не закончено, а контакты между частицами исчезают, границы между элементами структуры уже не связаны с начальным расположением границ между частицами. На конечной стадии спекания пористое тело содержит в основном изолированные поры и его уплотнение является следствием уменьшения числа и объема пор.

Возможны две основные разновидности процесса спекания: твердофазное, происходящее без расплавления входящих в состав сплава компонентов, и жидкофазное, при котором легкоплавкие компоненты смеси порошков расплавляются.

Твердофазное спекание. Характерной для спекания порошковых материалов является начальная стадия, в течение которой происходит образование связей между частицами порошка и рост числа контактов между ними. Со временем возникающие на начальной стадии спекания зоны контакта между частицами увеличиваются в размере. Их рост происходит благодаря следующим основным механизмам переноса вещества: перенос вещества через газовую фазу, поверхностная диффузия, объемная диффузия, вязкое течение (рисунок 2.10).

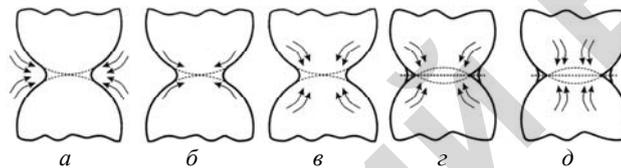


Рисунок 2.10. Схемы механизмов переноса вещества в процессе твердофазного спекания

Перенос вещества через газовую фазу происходит в силу различия равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков профиля контактирующих частиц. Скорость этого процесса определяется коэффициентом диффузии в газовой фазе, сближения центров частиц не происходит (рисунок 2.10, а).

При поверхностной диффузии осуществляется перенос атомов по поверхности контактирующих частиц от выпуклых участков профиля к вогнутым участкам. Рост контактной шейки также не сопровождается сближением центров частиц (рисунок 2.10, б).

При объемной диффузии стоком избыточных вакансий, возникающих вблизи вогнутой поверхности шейки, является выпуклая поверхность частиц. В этом случае в соответствии с направлением диффузионных потоков при росте контактной шейки сближения центров частиц не наблюдается (рисунок 2.10, в). Если же стоком избыточных вакансий при объемной диффузии является граница между частицами или дислокации, расположенные в объеме частиц, сближение центров контактирующих частиц имеет место (рисунок 2.10, г).

Вязкое течение вещества характеризуется направленным перемещением атомов из объема частиц к контактной шейке, в результате чего размеры зоны контакта растут, центры частиц сближаются (рисунок 2.10, д).

Исследования процесса спекания на геометрически правильных моделях (шар–шар) позволили получить количественные характеристики процесса переноса вещества, обуславливающего изменение геометрии системы, и установить основные закономерности, которые в общем виде описываются уравнением:

$$x^n/a^m = A(T)\tau,$$

где x — радиус контактной шейки; a — радиус частицы; τ — время; n , m и $A(T)$ — величины, зависящие от механизма спекания.

Жидкофазное спекание — это спекание многокомпонентных систем с образованием жидкой фазы. При этом кинетика усадки заготовок существенно зависит от взаимной растворимости фаз, содержания жидкой фазы, начальной пористости заготовок, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкостью и других факторов. В настоящее время общепринятой является следующая точка зрения: основная часть усадки в процессе жидкофазного спекания при достаточной степени смачивания частиц жидкостью обусловлена, во-первых, капиллярным стягиванием и перегруппировкой частиц тугоплавкой фазы, во-вторых, переносом тугоплавкого вещества через жидкую фазу. Этот процесс является основным для систем с не взаимодействующими компонентами (W–Cu, Mo–Cu). При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами (Cu–Sn, Cu–P, Fe–Cu, Fe–P) уплотнение достигается при меньшем содержании жидкой фазы благодаря дополнительной усадке (за счет перекристаллизации через жидкую фазу) и диспергированию крупных тугоплавких частиц.

При спекании жидкая фаза заполняет зазоры между частицами, вызывая их относительное перемещение под давлением P , обусловленным кривизной поверхности r :

$$P = 2\sigma/r,$$

где σ — поверхностное натяжение расплава.

На рисунке 2.11 представлена схема усадки при жидкофазном спекании систем с не взаимодействующими компонентами. Стадия *I* — исходное состояние моно- и поликристаллических вольфрамовых частиц, покрытых никелем. На стадии *II* происходит процесс дезинтеграции поликристаллических частиц и интенсивной механической перегруппировки их при расплавлении никеля. Начало перегруппировки коалесценцией крупных сфер и рост более крупных зерен за счет мелких характерно для стадии *III*.

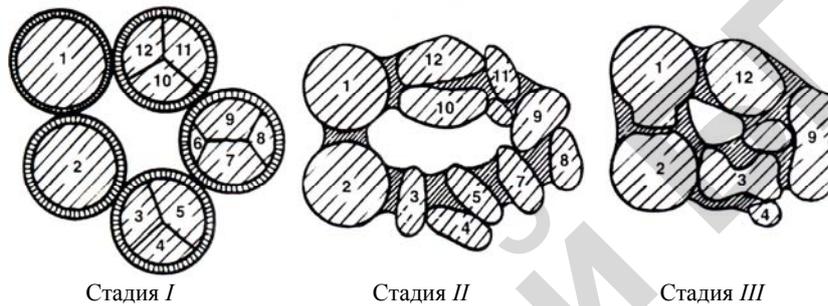


Рисунок 2.11. Схема суммарной усадки компонентов системы W–Ni при жидкофазном спекании (1–12 — зерна вольфрама)

Активированное спекание. Активированным называется спекание при дополнительном воздействии физических и химических факторов, вызывающих ускорение процесса спекания и интенсификацию изменений свойств материала. Конечной целью активированного спекания является сокращение времени достижения заданной пористости и прочности материала, снижение температуры спекания. Так, в ряде случаев температура спекания снижается на 200–700 °С, что в итоге позволяет уменьшить энергетические затраты на этот процесс.

При активировании необходимо учитывать явления, влияющие на протекание процесса спекания, т. е. образование и рост зон контактов между частицами порошка. Интенсифицировать процессы массопереноса на поверхности частиц и пор можно, влияя на протекание поверхностной диффузии и процесса переноса вещества через газовую фазу, повышая соответственно эффективный коэффициент поверхностной диффузии и давление паров. Коэффициент поверхностной диффузии больше, чем объемный, и не так сильно зависит от температуры. Поэтому можно ожидать большего влияния поверхностной диффузии, пока поверхность пор еще велика, а температура невысока, т. е. на начальной стадии.

В качестве физических факторов, активирующих процесс спекания, используют измельчение исходных порошков, предварительное прессование заготовки, изменение скорости ее нагревания или циклическое изменение температуры, помещение заготовки в ультразвуковое или электромагнитное поле, приложение внешнего давления. К химическим факторам относятся окислительно-восстановительные реакции, процессы диссоциации химических соединений, химическая транспортировка спекаемого вещества и др.

Процесс циклического спекания состоит из нескольких этапов нагрева, соответствующих различным температурам и фазовым превращениям в материале при изотермической его выдержке на каждом из них. При этом суммарная продолжительность всех этапов оказывается меньше продолжительности обычного спекания.

Процесс диссоциации химических соединений осуществляют путем использования легко разлагающихся галогенидов или фторидов, которые непосредственно используют в качестве порообразователя, вводя их в шихту перед прессованием, а также в качестве добавок к засыпкам, окружающим спекаемые заготовки. Образующиеся при диссоциации хлор или фтор способствуют очистке поверхности частиц и интенсифицируют процесс спекания.

Практика спекания. Для технологии изготовления изделий наиболее существенное значение имеет анализ процесса спекания, выявляющий возможности управления этим процессом. Основными технологическими параметрами процесса являются температурный режим, продолжительность и способ нагрева заготовки, среда спекания, параметры предварительной обработки порошка давлением и др.

Температура спекания, как правило, составляет 0,6–0,9 от абсолютной температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента, входящего в шихту. Время спекания изменяется в довольно широких пределах (от нескольких минут до нескольких часов) и зависит от состава и пористости материала, размеров спекаемых изделий, конструкции печи и т. д.

На процесс спекания оказывает влияние и давление прессования исходных заготовок. С увеличением плотности прессовок усадка их уменьшается, т. е. относительное увеличение плотности при спекании больше для брикетов, спрессованных при меньшем давлении.

Спекание заготовок из порошка проводят в среде защитно-восстановительного газа или в вакууме. Применение защитных и восстановительных сред (таблица 2.4) необходимо для предохранения спекаемых материалов от окисления в процессе термической обработки, а также восстановления оксидных пленок, имеющих на поверхности частиц.

Таблица 2.4 – Защитные среды, применяемые для спекания порошковых материалов

Защитная среда при спекании	Спекаемый материал
Водород	Железо; сталь, легированная медью, коррозионно-стойкая сталь; углеродистые стали; медь; бронза; молибден; вольфрам
Диссоциированный аммиак	Железо; легированная сталь; бронза; вольфрам
Эндотермический газ	Железо; сплавы Fe–Cu; сплавы Fe–Ni; углеродистая сталь; медь; бронза; никель; серебро
Экзотермический газ	Железо; сплавы Fe–Cu; малоуглеродистая сталь; медь и ее сплавы; сплавы никеля и серебра
Аргон	Медь; бронза; алюминий
Вакуум	Сплавы Cr–Ni; титан; коррозионно-стойкая сталь; алюминий

Материал не окисляется в газе, в котором парциальное давление кислорода меньше, чем упругость диссоциации оксидов спекаемого материала в интервале температур спекания. В качестве среды при спекании применяют водород, генераторный газ, диссоциированный аммиак, конвертированный природный газ, инертные газы (аргон, гелий), азот, эндо- и экзотермические газы. Все газы, применяемые на практике, нуждаются в очистке от посторонних примесей, которые могут отрицательно влиять на процесс спекания и тем самым на свойства порошковых материалов. К таким примесям относятся (в первую очередь) кислород, пары воды, оксиды углерода и др.

В практике спекания наряду с защитными и восстановительными средами широкое применение находят защитные засыпки, которые способствуют более равномерному прогреву заготовок и предотвращают их припекание друг к другу. В качестве засыпок применяют, как правило, кварцевый песок, оксид алюминия или магния. Добавка в них титановых сплавов способствует предохранению изделий не только от действия паров воды и кислорода, но и азота, и окиси углерода. Температура плавления засыпки всегда выше температуры спекания, поэтому засыпка не взаимодействует со спекаемым материалом.

Для спекания применяются печи периодического и непрерывного действия, которые, в свою очередь, подразделяются на вакуумные, колпаковые, конвейерные, толкательные и др.

Спекание порошков железа, полученных восстановлением, производят при 1 100–1 150 °С. Процесс спекания активируют добавкой 10 % Си или $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Время спекания — 1,5–2 ч. Железные порошки со сферической формой частиц спекают при температуре не ниже 1 150–1 200 °С. Так, распыленные порошки железа с добавками 5–7 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спекают при 1 250–1 300 °С с предварительным нагревом до 800–900 °С.

Восстановленный порошок железа смешивают с парафином (массовая доля последнего — 3 %), прессуют и спекают в контейнере с засыпкой из оксида алюминия. Нагрев до 400–450 °С производят со скоростью 100 °С в час, делают выдержку для выгорания парафина, а затем температуру медленно поднимают до 1 200 °С и выдерживают в течение 2–3 ч. Охлаждение с печью осуществляют до температуры 800–900 °С, после чего контейнер достают

из печи и, не распаковывая, охлаждают на воздухе до температуры ниже 80–100 °С.

При спекании порошковых материалов на основе порошков меди и бронзы в качестве исходного материала в основном применяют порошки со сферической формой частиц. В зависимости от требуемых размеров пор порошки прессуют при небольшом давлении и спекают или утрясают в формах и спекают в состоянии свободной насыпки. При спекании в состоянии свободной насыпки применяют формы из графита, керамики и коррозионно-стойкой стали (X18H9T, X18H10T, 3X13). В качестве смазочного материала, предохраняющего изделие от припекания к форме, применяют окись алюминия с добавлением 5 % Na_2SO_4 .

На рисунке 2.12 представлены примеры типичных форм для спекания порошков бронзы и меди в состоянии свободной насыпки.

Порошки бронзы спекают при температурах 750–950 °С (в зависимости от содержания олова и фосфора) в течение 30–60 мин. Спекание порошков бронзы производят в среде диссоциированного аммиака, окиси углерода, аргона, реже в вакууме или водороде.

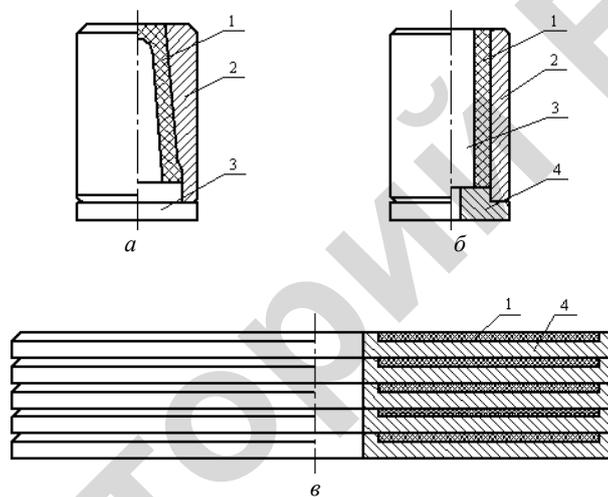


Рисунок 2.12. Формы для спекания порошков меди и бронзы в состоянии свободной насыпки стакана (а), цилиндра (б), кольца (в):
1 — порошок; 2 — обечайка; 3 — стержень; 4 — основание

Спекание порошков никеля со сферической формой частиц производят в состоянии свободной насыпки при температуре 1 350 °С в формах из малоуглеродистой стали. Для предохранения деталей от припекания к форме последние обмазывают мелом. Для снижения температуры спекания до 1 000 °С в порошок добавляют 0,3 % фосфора в виде раствора соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При последующем отжиге соль разлагается с образованием свободного фосфора, который при 880 °С образует с никелем легкоплавкое соединение, что обуславливает появление жидкой фазы при спекании и увеличение прочности изделий.

Спекание порошков коррозионно-стойких и хромоникелевых сплавов производят, как правило, при температуре 1 100–1 350 °С в течение 2–3 ч в среде водорода или в вакууме.

Спекание порошков титана производят при температуре: электролитических — 900–1 250 °С, а металлотермических — 1 350–1 400 °С. Продолжительность спекания составляет не более 2–4 ч. Спекание производят в вакууме или среде аргона.

Спекание порошков вольфрама и молибдена производят в среде аргона, водорода или в вакууме при температуре соответственно 1 800–2 200 °С и 1 400–1 700 °С. Спекание чистых порошков вольфрама и молибдена в технологии получения порошковых материалов используется редко. Для снижения температуры и активирования процесса спекания в шихту вводят малые добавки меди, никеля или палладия. Так, добавки последних (0,3–0,5 %) позволяют снизить температуру спекания порошковых материалов из вольфрама до 1 200 °С, а из молибдена — до 1 100 °С.

Несмотря на большой технологический эффект, активированное спекание порошковых материалов из порошков вольфрама и молибдена находит ограниченное применение на практике, главным образом из-за повышенной хрупкости и пониженной жаропрочности получаемых материалов.

Спекание порошков алюминия, учитывая высокую способность порошков алюминия к окислению, проводят в вакууме или в защитной остроосушенной среде. Порошки алюминия в исходном состоянии покрыты тугоплавкой, невосстанавливаемой оксидной пленкой, препятствующей формированию металлического контакта между частицами при спекании. Поэтому, как правило, перед спеканием или непосредственно в процессе спекания оксидную

пленку в области межчастичных контактов разрушают, пластически деформируя порошок, либо растворяют химическим путем. Температура при твердофазном спекании высокочистых и технически чистых порошков составляет 600–630 °С, время спекания — 1–2 ч.

Процесс спекания порошков алюминия можно активировать путем добавления примесей, образующих с алюминием эвтектическую пару, например, Si, Cu и др.

2.5. Применение порошковых материалов

2.5.1. Порошковые антифрикционные материалы

Антифрикционные материалы в зависимости от условий работы должны обладать:

- хорошей начальной прирабатываемостью в работе, т. е. время, необходимое для снижения коэффициента трения между подшипником и валом до заданной величины, должно быть минимальным;
- высокими триботехническими свойствами (коэффициент трения $\leq 0,3$, в том числе при наличии смазки $< 0,1$; Pv в зависимости от режима работы от 20 до 40,0 МПа·м/с при скорости скольжения (v) от 2 до 200 м/с и удельных нагрузках (P) от 45 до 0,2 МПа);
- способностью выдерживать нагрузку, скорость и температуру без разрушения и изменения формы и функциональных свойств;
- способностью образовывать самосмазывающие или легко притирающиеся продукты истирания коллоидного характера (пленку), которые могут сберечь шейку вала от износа даже при затрудненной смазке;
- меньшей твердостью, чем у шейки вала, причем твердость должна снижаться как можно меньше в процессе нагрева;
- высокой теплопроводностью для хорошего отвода теплоты трения;
- достаточными выносливостью или сопротивлением усталости;
- достаточной вязкостью в случае ударной нагрузки;
- хорошими технологическими свойствами;
- микропористостью или микрокапиллярностью, способствующими удержанию смазки на своей поверхности;
- хорошими антикоррозионными свойствами.

Материалами, удовлетворяющими приведенным требованиям, долгое время являлись литые материалы на основе меди, главным образом оловянные бронзы. Однако они дороги и не всегда соответствуют требованиям эксплуатационных характеристик современных машин и механизмов.

В настоящее время существует значительное количество порошковых антифрикционных материалов, которые широко используются в изделиях общего машиностроения, работающих в обычных условиях, и в изделиях специального назначения, эксплуатирующихся в сложных условиях.

Широкое распространение в производстве получили пористые подшипники скольжения на основе порошков железа и меди, получаемые по традиционной для порошковой металлургии технологии.

Материалы на основе железа

Пористые антифрикционные материалы на основе железа являются самыми распространенными. Они успешно конкурируют с литыми сплавами типа баббитов и бронз.

Пористое железо — это наиболее простой тип материалов, имеющий структуру феррита. При обильной смазке длительная работоспособность пористого железа обеспечивается при нагрузках 2–2,5 МПа и скорости скольжения 1–2 м/с ($Pv = 2,5–5,0$ МПа·м/с). С увеличением скорости скольжения в режиме самосмазывания допустимая величина нагрузки резко уменьшается и значение Pv не превышает 0,7–1,6 МПа·м/с. При эксплуатации рабочая температура подшипника из пористого железа не должна превышать 70–80 °С.

Пористое железо после пропитки пор маслом применяют в качестве прядильных колец, подшипников аппаратуры, приборов, счетно-решающих устройств и т. д. Коэффициент заполнения пор маслом должен быть не ниже 75 % для изделий с пористостью ≤ 20 % и не ниже 95 % для изделий с пористостью ≥ 25 %.

Железографитовые материалы. Впервые железографитовый материал, названный воизитом, был получен Р.Р. Копржива. Промышленное применение воизитовых втулок на металлорежущих станках, металлургическом оборудовании, электродвигателях, автомобилях, тракторах, текстильных и сельскохозяйственных машинах, в электрооборудовании, киноаппаратуре и др. показало высокие эксплуатационные свойства этого материала. Применение воизита в узлах трения особенно предпочтительно при затруднительной

подаче регулярной смазки или недопустимости ее применения в условиях сильной запыленности среды, частых пусках и остановках механизмов, при больших нагрузках и малых скоростях скольжения (например, направляющие втулки, подшипники валов с возвратно-поступательным движением).

Основными компонентами для изготовления железистографитовых материалов являются: железный порошок, графит и в небольших количествах медь, сера и фосфор. В железистографитовые материалы вводят в основном от 1 до 4 % графита. Графит в антифрикционных материалах выполняет двойную роль: растворившийся в железе увеличивает прочность металлической основы, а нерастворившийся играет роль твердой смазки.

Железистографитовые материалы имеют перлитно-ферритную структуру. Количество ферритной составляющей зависит от исходного содержания графита и условий спекания. Наибольшей износостойкостью обладает перлитная структура. Содержание ферритной составляющей допускается до 50 % и зависит от режима работы подшипникового узла.

Антифрикционные свойства железистографитовых материалов определяются их самосмазываемостью, хорошей прирабатываемостью, износостойкостью, прочностью. Самосмазываемость происходит за счет масла, выступающего в процессе трения из поровых каналов, что выгодно отличает пористые антифрикционные материалы от литых. Выступление масла на поверхность трения объясняется различным объемным тепловым расширением масла и металлической основы материала, а впитывание в поровые каналы — межмолекулярными силами, действующими в жидкости в случае, если температура не превышает критических значений. Высокий эффект самосмазывания пористых вкладышей, пропитанных маслом, обуславливает образование на поверхностях трения граничных слоев масла, сплошность которых зависит от средней температуры процесса. Повышение температуры поверхностей трения вкладышей, пропитанных маслом до 60–70 °С, приводит к неустойчивому режиму трения, к разрыву масляных граничных слоев и, как следствие, к интенсификации износа.

Спеченные железистографитовые материалы приближаются по триботехническим свойствам к серым чугунам, но обладают лучшей прирабатываемостью.

Для железобграфитовых подшипников существуют максимально допустимые нагрузки, при превышении которых они теряют работоспособность: резко увеличиваются темп изнашивания, коэффициент трения и температура в зоне трения.

Стабильными свойствами и структурой обладает железобграфитовый материал, содержащий 0,8–1,0 % графита. Предельная скорость скольжения для железобграфитовых материалов составляет 2–3 м/с. При скорости скольжения 2,5 м/с коэффициент трения становится нестабильным и изменяется в пределах 0,54–0,0125, а при скорости скольжения 4 м/с железобграфитовые материалы практически неработоспособны.

Длительность работы подшипников из железобграфитовых материалов определяется условиями их работы и не превышает 3–5 тыс. ч. Их применяют в тепловозостроении, в узлах трения сельскохозяйственных машин, для изготовления втулок угольных транспортеров, деталей автомобилей, сверлильных станков, втулок прокатных станков и других целей.

Повышение эксплуатационных свойств пористого железа и железобграфитового материала достигается легированием и введением различных добавок. Введение меди в железобграфитовые материалы улучшает их свойства за счет получения более однородной структуры, увеличения твердости, уменьшения усадки при спекании, стабилизации размеров деталей.

Композиции железо–медь–графит способны обеспечивать работоспособность подшипников при непрерывной подаче смазки и Pv до 7,0 МПа·м/с. Для работы в условиях ограниченной смазки рекомендуются композиции с повышенным содержанием графита (4–15 %) и меди (4–12 %). Материал ЖГр4Д7 (4 % С и 7 % Cu) обеспечивает работоспособность узлов трения в режиме самосмазывания при скорости скольжения 0,94 м/с и нагрузке 1,0–4,5 МПа с коэффициентом трения 0,1. Композиции железо–медь и железо–медь–графит способны выдерживать статические нагрузки до 60–790 МПа. Дальнейшее улучшение железобграфитовых материалов достигается при их легировании фосфором, марганцем, цинком, оловом. Легирование цинком, фосфором обеспечивает хорошую спекаемость, мелкодисперсность перлита, более высокую износостойкость при трении без смазки.

Увеличение вязкости и усталостной прочности, снижение износа и коэффициента трения достигается при легировании железного графита молибденом. Повышение содержания молибдена до 15 % в мелкопористом железном графите снижает коэффициент трения, уменьшает износ и повышает несущую способность. Материал, содержащий 3 % графита и 15 % молибдена, работоспособен в пределах нагрузок от 0,1 до 20,0 МПа при скорости скольжения 0,1–95 м/с в условиях трения в режиме самосмазывания, при ограниченной смазке и без смазки.

Материалы, содержащие свинец или сплавы цветных металлов. Повышения прочностных и антифрикционных свойств материалов на основе железа можно достичь введением в их состав свинца или сплавов на основе цветных металлов. Это осуществляют присадками указанных добавок в исходную шихту или пропиткой пористого каркаса расплавленным металлом. Для подшипников, работающих при давлениях более 1,0 МПа, предложен материал, состоящий из 60–90 % железа и остальное — сплав, содержащий 85 % Cu; 5 % Sb; 5 % Pb и 5 % Zn. Сплав меди в виде порошка добавляют в порошок железа при шихтовании.

Повышение свойств материалов на основе железа достигают введением в состав материала 15–30 % Pb и 3–5 % Cu с последующей пропиткой его маслом. До 15–40 % Pb содержат подшипниковые материалы, упрочненные 2–8 % стекла. Железомедные материалы, содержащие свинец, имеют повышенную пластичность, поэтому их применяют при ударных нагрузках.

Разработаны сплавы на основе железа с повышенными антифрикционными и антикоррозийными свойствами для деталей, работающих при больших нагрузках. Материал, содержащий 0,8 % C; 2,5 % Si; 3–5 % Cr; 6–10 % Mo; до 2 % Ni, остальное — железо, пропитывают сплавом 90 % Cu + 10 % Sn.

Материалы с твердыми смазками

В узлах трения с высокими скоростями скольжения даже при небольших нагрузках могут развиваться значительные температуры, которые вместе с силами инерции способствуют удалению смазки из области трения, что создает трудности при использовании жидких или консистентных смазок.

Для таких узлов, работающих в условиях сухого трения, одним из обязательных условий работоспособности является создание

и постоянная регенерация на их поверхности защитных разделительных пленок, исключаяющих контакт ювенильных металлических поверхностей и последующее схватывание.

Для улучшения триботехнических свойств материалов, работающих в таких условиях, широко используют различные вещества, которые наносят на трущиеся поверхности в качестве твердой смазки. К ним относятся сульфиды, селениды, йодиды, хлориды, фториды, нитриды и оксиды металлов. Тонкие слои твердых смазок, наносимые методом натирания или распыления из суспензий с летучими растворителями, удерживаются на трущейся поверхности силами адгезии. Они сравнительно легко смываются жидкостями или удаляются при механическом воздействии. Поэтому долговечность таких пленок невелика. Значительно большую прочность и большее сцепление с поверхностью подложки имеют пленки твердых смазок со связующими. В качестве связующих широко используют фенольные, эпоксидные, кремнийорганические смолы, фторопласт, силикат натрия.

Эффективным методом образования стабильной разделительной пленки на трущихся поверхностях является введение твердой смазки непосредственно в материал. Этот метод более технологичен, исключает дополнительные операции по пропитке или натиранию материала твердой смазкой и допускает механическую обработку поверхностей трения.

Применение твердых смазок в спеченных железистографитовых материалах, процесс спекания которых связан с высокими температурами, ограничено. Наиболее широкое распространение из них получили сернистые соединения молибдена, цинка, фторид кальция.

Материалы, содержащие дисульфид молибдена. Недостаточно высокая термическая и химическая стабильность дисульфида молибдена ограничивает его применение в спеченных железистографитовых материалах, технология получения которых связана с длительным нагревом при высоких температурах. Чтобы избежать разложения и окисления, железистографитовые материалы, содержащие дисульфид молибдена, рекомендуется спекать в глубоком вакууме при температурах не выше 1050–1100 °С. Для повышения механических характеристик спеченный порошковый материал подвергают горячей обработке давлением (ковке).

Другим способом повышения механических свойств материалов, содержащих дисульфид молибдена, является предварительное покрытие частичек MoS_2 металлической пленкой путем термического разложения соединений, содержащих соответствующий металл.

Дисульфид молибдена можно вводить в порошковые материалы пропиткой их суспензией MoS_2 в органическом растворителе. После пропитки детали отжигают при 150–200 °С для удаления летучего растворителя. При этом MoS_2 равномерно распределяется в пористом материале, улучшает его триботехнические свойства и не оказывает отрицательного влияния на механические свойства.

Введение дисульфида молибдена в легированные спеченные стали позволяет применять их для изготовления деталей трения, работающих при повышенных скоростях, нагрузках и температурах. Испытание в масле железного графита, легированного хромом, никелем и медью и содержащего от 6 до 10 % MoS_2 в паре с закаленной сталью 45 при скорости скольжения 4 м/с, показало его работоспособность при нагрузках до 15 МПа. Коэффициент трения в этом случае равен 0,008–0,009. В условиях граничной смазки материал может работать при нагрузках, не превышающих 4,5 МПа, и имеет коэффициент трения 0,11–0,16.

Материалы, содержащие сернистый цинк. Наибольшее применение в промышленности нашел материал ЖГр3Цс4. Для пары ЖГр3Цс4 – сталь 45 изучены природа и условия образования поверхностных пленок в условиях сухого трения при скоростях 6; 8; 12 м/с и нагрузках 0,4; 0,8; 1,2 МПа. Установлено, что с уменьшением пористости количество серы и цинка в спеченном материале увеличивается. Так, беспористый материал ЖГр3Цс4 содержит серы в 2 раза, а цинка в 6 раз больше, чем материал с пористостью 20 %.

Сернистый цинк оказывает существенное влияние на формирование свойств материалов. Твердость (HV) беспористого железного графитового материала ЖГр3 при введении в него 4 % ZnS увеличивается на 30–40 % и составляет 2 000–2 200 МПа. Повышение твердости и прочности является результатом отбеливающего влияния серы и упрочняющего влияния цинка, располагающегося по границам частиц и зерен.

Материалы на основе меди

Первыми порошковыми антифрикционными материалами на основе меди, которые начали применяться в промышленности,

были оловянистые бронзы. Оптимальные антифрикционные и механические свойства обеспечиваются при 9–11% Sn. Пористость обычно составляет $P = 15\text{--}35\%$; $\sigma_b = 76\text{--}140$ МПа; $\delta \approx 5\%$; $Pv = 1,5\text{--}2,5$ МПа·м/с.

Пористые бронзы применяют для изготовления подшипников, работающих в легких условиях, характеризующихся малыми скоростями скольжения $< 1,5$ м/с и небольшими нагрузками 0,5–1,0 МПа. В условиях дополнительной смазки предельная нагрузка может составить 8 МПа при $v = 1$ м/с. С повышением скорости скольжения до 6 м/с нагрузка снижается до 1 МПа.

Широкое распространение получили спеченные самосмазывающиеся подшипники скольжения из композиций бронза–графит, в которых содержание графита обычно составляет 2–4%; Sn — 8–10% и Cu — 86–90% (по массе).

Бронзографиты состава 90% Cu, 9% Sn и 1% графита с общей пористостью 10–12% применяют для изготовления шестерен редуктора электродвигателя. Такой материал пористостью 5–7% обеспечивает самосмазываемость шестерен и при этом обладает достаточно высокими механическими свойствами ($\sigma_b = 180\text{--}150$ МПа). Однако из-за низкой пластичности и недостаточно высоких триботехнических характеристик бронзографиты мало применяют в узлах трения, испытывающих ударные нагрузки, без жидкостных смазок.

В качестве легирующих добавок для порошковых бронз используют титан или металлы VII и VIII групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева, например, марганец, кобальт, никель и железо. Детали из такого материала имеют невысокие механические свойства из-за значительного количества графита и могут быть применены в качестве самосмазывающихся подшипников, работающих при небольших нагрузках и невысоких температурах.

Для работы при повышенных температурах используют композиционный материал, содержащий до 25% дисульфида вольфрама с металлической матрицей состава: Cu + 4–10% Sn + 5–15% Ni.

Для работы в условиях повышенных давлений (до 5 МПа) и высоких скоростей скольжения (до 50 м/с) используют спеченные высокопористые бронзы, пропитанные фторопластом. Прочностные характеристики этих материалов ниже, чем у бронзографитов, а коэффициенты трения одинаковы.

Спеченные материалы, содержащие MoS_2 , отличаются большой несущей способностью, выносливостью, износостойкостью и высокими триботехническими свойствами в широком диапазоне температур — от 40 до 200 °С, а в отдельных случаях — от 200 до 550 °С.

Перспективными триботехническими материалами для подшипников скольжения являются износостойкие спеченные хромооловянистые и хромоникелеоловянистые бронзы с твердыми смазками. Эти подшипники работают в узлах трения при повышенных температурах (до 100 °С) и значительных скоростях скольжения (до 35 м/с) в условиях агрессивных газовых сред и высоких давлений (~6 МПа). Эти материалы используют также для деталей, работающих при значительных гидравлических давлениях (10–16 МПа) в условиях кавитационных разрушений.

Хромооловянистые и хромоникелеоловянистые бронзы целесообразно применять для изготовления деталей, работающих в узлах трения без жидкостной смазки при средних и тяжелых условиях эксплуатации (в атмосфере воздуха и вакуума), а также для повышения ресурса в изделиях общего машиностроения, работающих в обычных условиях.

Хромооловянистые бронзы с дисульфидом молибдена в работе в условиях трения аксиально-поршневых гидромашин и других аналогичных изделий показали высокую износостойкость (по сравнению с литой бронзой и латуной) и позволили увеличить ресурс в 3–5 раз. Они также нашли применение в узлах трения редукторов сверхглубокого бурения (взамен игольчатых подшипников) и в ряде ответственных изделий в качестве подшипников скольжения, изготавливавшихся ранее из литых бронз.

Тугоплавкие металлы и соединения

При работе в особых условиях (вследствие значительной износостойкости) для узлов трения применяют тугоплавкие металлы и соединения.

На основе карбида вольфрама изготавливают кольца, шарики и седла клапанов со свойствами: твердость HV 9,5–18 ГПа, $\gamma = 11,5\text{--}15 \text{ г/см}^3$, $\sigma_b = 120\text{--}280 \text{ МПа}$ и $\alpha = (5\text{--}6) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Повышенной твердостью, прочностью, вязкостью, устойчивостью к абразивному износу, термической стабильностью и инертностью к агрессивным средам обладает новый класс материалов на основе

боридов титана, циркония и гафния, в которых содержится 87,5–70 % боридов и 12,5–30 % порошка металла этой группы.

Для подшипников скольжения, работающих при повышенных температурах, применяют композиции W–BN. Износостойкость композиций определяется содержанием борида BN. Увеличение содержания BN от 10 до 20 % снижает износ вольфрама в диапазоне скоростей скольжения до 5,5 м/с и при малых нагрузках.

Материалы на основе карбидов, нитридов, боридов могут быть использованы только до температуры 500–600 °С на воздухе. Их коэффициент трения в этих условиях близок к 0,2 в области оптимальных условий работы и снижается с повышением температуры. Величина коэффициента трения зависит от материала контртела. Наиболее низкие его значения достигаются при трении в паре с графитом.

2.5.2. Пористые порошковые материалы

Работоспособность и области применения пористых порошковых материалов (ППМ) определяются наличием взаимосвязанной системы пор. Эта поровая структура обеспечивает такие свойства ППМ, как проницаемость для газов или жидкостей, фильтрующую способность, способность к капиллярному транспорту жидкости и ее удержанию в порах, развитую удельную поверхность и др. ППМ успешно используются в космической технике, в машино- и приборостроении, радиоэлектронной и химической промышленности, атомной энергетике, медицине, сельском хозяйстве и т. д. По сравнению с существующими проницаемыми материалами на органической (войлок, бумага, ткань, полимер) и неорганической (керамика, асбест, стекло) основах ППМ характеризуются большой проницаемостью, прочностью, пластичностью, устойчивостью к тепловым ударам. Они коррозионно-стойки и жаропрочны, могут работать при температурах >1000 °С. ППМ просты и экономичны в изготовлении, их можно использовать многократно.

Согласно разработанной классификации ППМ можно разделить на три группы: фильтрующие (фильтры, фазоразделители, распределители газовых и жидкостных потоков, глушители звуковых и механических колебаний, огнепреградители и др.), капиллярно-

пористые (испарители, конденсаторы, капиллярные структуры тепловых труб, капиллярные насосы и т.п.) и материалы со специальными свойствами (пористые аноды, пластины аккумуляторных батарей, заменители костной ткани, катализаторы, каталитично-диффузионные мембраны и т. д.).

Фильтрующие ППМ

Наиболее широкое распространение получили ППМ для фильтров назначение которых сводится к отделению газов и жидкостей от посторонних примесей.

Фильтры из ППМ используются для очистки воды, щелочных, кислотных и соленых растворов, топлива и смазочных материалов, молока, смол, основ для лаков, расплавов солей и полимеров, фильтрации сжиженных и сжатых газов (азот, кислород, гелий, воздух и др.) при их производстве и практическом применении, отходящих газов в технологических циклах химического, металлургического, цементного и других производств.

В ряде случаев с их помощью можно улавливать дорогостоящие пылевидные катализаторы, используемые в технологических процессах химического и нефтехимического производств, что позволяет значительно удешевлять процесс фильтрования. В зависимости от области применения, эксплуатационных и конструктивных требований фильтры могут изготавливаться в виде дисков, пластин, цилиндров, стаканов, конусов и др.

К современным фильтрам предъявляются весьма жесткие требования по всему комплексу свойств: тонкость фильтрования, проницаемость (гидравлическое сопротивление), коррозионная стойкость, низко- и высокотемпературная прочности и пластичность, высокая технологичность, возможность многократной регенерации, низкая себестоимость и др. Очевидно, что трудно подобрать проницаемый материал, который отвечал бы всем перечисленным требованиям. Фильтрующие материалы, полученные методами порошковой металлургии, лучше всех из известных отвечают требованиям этого комплекса свойств. Соответствующим выбором гранулометрического состава исходных порошков и технологии изготовления достигают высокую тонкость фильтрования (до 1–2 мкм). Фильтры ППМ обладают высокой прочностью и пластичностью, что позволяет им выдерживать высокие нагрузки в статических и динамических условиях работы (гидравлические и пневматические удары во время

запуска и остановки систем). Известны области применения фильтров из ППМ, где они успешно работают при давлении ≥ 25 МПа.

Они устойчивы к резким температурным колебаниям (тепловым ударам), а своей технологичностью в изготовлении (обрабатывание на металлорежущих станках, склеивание, сварка, пайка и др.) превосходят все известные в настоящее время проницаемые материалы.

Фильтры из ППМ могут изготавливаться практически любых форм и размеров.

Соответствующим выбором материала можно обеспечить высокую коррозионную стойкость: ППМ из бронзы могут выдерживать нагрев на воздухе до 200 °С, в неокислительной среде — до 400 °С. Они коррозионно-стойки на воздухе, в морской воде и растворах КОН. ППМ из порошков железа коррозионно-стойки в масле, керосине, бензине, дизельном топливе. Алитированные ППМ имеют высокую окалино- и коррозионно-стойкость на воздухе и в морской воде. Хромированные ППМ стойки при нагреве до 750 °С.

ППМ из порошков коррозионно-стойких сталей обладают высокой коррозионной стойкостью в кислотах, щелочах и агрессивных газах. Они выдерживают нагрев на воздухе до 500 °С, а некоторые и до более высокой температуры. ППМ из восстановленных порошков коррозионно-стойких сталей ПХ17Н2, ПХ30, ПХ18Н15, ПХ18Н9, ПХ23Н18 обладают стойкостью в азотной кислоте, щелочах, в окислительных газах при температуре до 800 °С.

ППМ из порошка никеля стойки в расплавах и растворах щелочей, выдерживают температуру 280 °С на воздухе и в восстановительной среде до 600 °С. Сплавы хрома с 30–40 % Ni выдерживают нагрев на воздухе до 1 200 °С, обладают высокой коррозионной стойкостью в соляной кислоте и галогенсодержащих средах. Никель-молибденовые сплавы (Ni–15 % Cr–15 % Mo) обладают коррозионной стойкостью одновременно в соляной и азотной кислотах. Монель-металл стоек в среде галогенидов, а нихром — на воздухе при температуре до 800 °С.

ППМ из титана имеют преимущества перед материалами из бронзы, коррозионно-стойких сталей и никеля. Титан коррозионно-стойк в присутствии хлора (хлоридов, солей хлористой кислоты), морской, соленой воды, азотной кислоты, органических кислот. Имеются данные о стойкости пористого титана в следующих средах: полная устойчивость в 30 % растворе NaOH, удовлетворительная

устойчивость в 25 % растворе $AlCl_3$ при температуре раствора до 100 °С, стойкость ППМ из титана, содержащие 0,2–2 % Pd в 20 % растворе HCl и 40 % растворе H_2SO_4 при комнатной температуре. Лучшей коррозионной стойкостью в горячих растворах серной и соляной кислот (концентрация 40 и 20 % соответственно) обладают сплавы, содержащие 30–35 % Mo. Порошковый сплав Ti20Mo5Cr0,2Pd имеет высокую стойкость в горячих и концентрированных растворах соляной и азотной кислот.

Фильтрующие ППМ хорошо зарекомендовали себя в газораспределителях (например, при пневмотранспорте сыпучих сред). В этом случае транспортируемый продукт (цемент, мука, удобрение, пылеобразное топливо) поступает на пористую пластину, через которую снизу подается воздух. Образующаяся при этом газопылевая смесь перемещается по транспортному трубопроводу. В этом случае материалы, изготовленные с применением ППМ, успешно заменяют ленточные и шнековые транспортеры. Опыт, накопленный при их эксплуатации на цементных заводах, показал большие преимущества ППМ, состоящие в отсутствии движущихся и изнашиваемых деталей, низкой энергоемкости, бесшумности и надежности в эксплуатации.

Они являются экологически чистыми, так как устраняется возможность выброса дисперсных частиц в атмосферу.

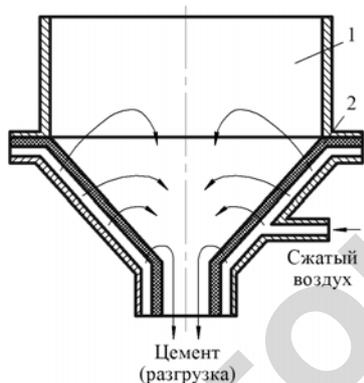


Рисунок 2.13. Схема разгрузочного устройства: 1 — контейнер; 2 — газораспределительная перегородка из ППМ

Газораспределители на основе ППМ успешно используются в разгрузочных устройствах при разгрузке вагонов, контейнеров и т. п., содержащих дисперсные материалы. Схема такого устройства показана на рисунке 2.13.

Широкое применение ППМ находят для аэрации жидких сред, обеспечивающей их перемешивание и насыщение газами. В этом случае газ подается через пористую стенку, находящуюся в непосредственном соприкосновении с жидкостью. Газовые пузырьки, выходящие из стенки,

вступают в контакт с жидкостью и (благодаря развитой поверхности взаимодействия фаз газ – жидкость) интенсифицируют процесс газонасыщения. Использование для этих целей ППМ позволяет значительно сократить количество потребляемого воздуха, необходимого для насыщения воды кислородом, затрачиваемой электроэнергии, времени, необходимого для биохимического процесса.

Аэрация направлена на насыщение жидких сред кислородом воздуха, необходимого для обеспечения жизнедеятельности аэробных микроорганизмов, обеспечивающих биологическую очистку хозяйственно-бытовых и промышленных стоков, микробиологический синтез биологически активных веществ, необходимых, например, при производстве ферментов, в дальнейшем используемых в биохимических процессах расщепления молекул крахмала для производства спирта. Наиболее широкое распространение на практике получили пневматические методы аэрации, основанные на дроблении потока газа на мелкие пузырьки при помощи помещаемых в обрабатываемую жидкость пористых аэраторов. Пористые аэраторы различных конструкций изготавливаются из различных проницаемых материалов в виде перфорированных или пористых листов и труб, из тканей, полимерных и керамических материалов.

Однако, ППМ по показателям коррозионной стойкости, длительной прочности, регенерируемости и эффективности применения превосходят другие виды материалов. Аэраторы из ППМ выпускаются преимущественно двух видов: трубчатые и дисковые. Их изготавливают из порошков титана, коррозионно-стойкой стали и бронзы. Схема дискового аэратора представлена на рисунке 2.14.

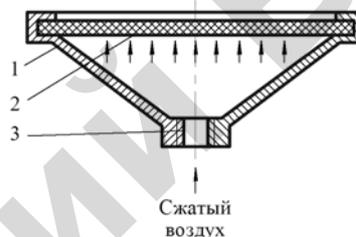


Рисунок 2.14. Чертеж дискового аэратора: 1 — корпус; 2 — пористый диск; 3 — штуцер

Фильтрующие ППМ применяются для защиты объектов от теплового воздействия путем пропускания через них охладителя (газа или жидкости) на защищаемую поверхность и создания на ней зоны с пониженной температурой. Такое охлаждение получило развитие в авиационной, космической и ядерной технике (например, для защиты камер сгорания и стенок реактивных двигателей,

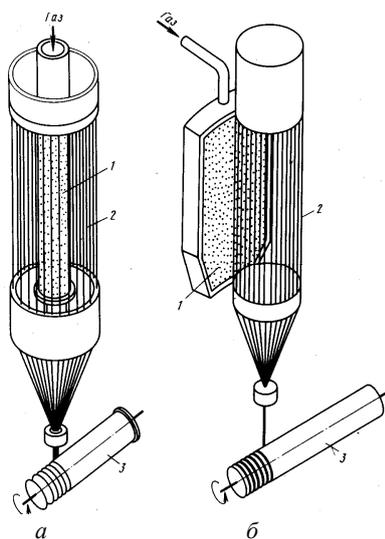


Рисунок 2.15. Конструктивные варианты охлаждения с помощью ППМ в технологии получения синтетических волокон с трубчатым (а) и пластинчатым элементами (б): 1 — пористый элемент; 2 — нити; 3 — катушка

космических аппаратов, возвращающихся на Землю, стенок МГД-генераторов, электродуговых нагревателей газов и др.). Перспективными для этой цели являются псевдосплавы W–Cu, Mo–Cu. Каркас из тугоплавкого компонента позволяет сохранять требуемые прочностные свойства при высоких температурах. Медь улучшает пластичность и обрабатываемость материала и повышает его теплопроводность. Подобным способом осуществляется охлаждение свежесформованных синтетических нитей в химической промышленности (рисунок 2.15).

На практике используется и нагрев с помощью ППМ (например, для борьбы с обледенением самолетов). В этом случае подогретый воздух подается через пористые пластины, расположенные на передних кромках крыльев или хвостового оперения самолета.

В химической, нефтеперерабатывающей и газовой промышленности широко применяются процессы контактирования газа с твердыми дисперсными материалами в кипящем или псевдооживленном слое. Кипящий слой (КС) образуется при прохождении газового потока между частицами катализатора со скоростью, достаточной для перевода их во взвешенное состояние и создания интенсивного турбулентного движения, напоминающего кипение жидкости. Равномерность выхода газа по поверхности ППМ дает возможность осуществить этот процесс. Процессы в КС используются также для газификации и сжигания мелкодисперсного топлива, каталитического крекинга нефти, в ряде производств органического синтеза (получение спирта, каучука и хлористого винила).

Принцип создания подъемной силы выходящими из ППМ потоками жидкости или газа используется в аэро- или гидростатических подшипниках, где отсутствует соприкосновение поверхностей.

На рисунке 2.16 показана схема работы подшипника на воздушной подушке. Чистота воздуха, создающего воздушную подушку, обеспечивается четырьмя фильтрами из коррозионно-стойкой стали ПРХ18Н10. Такие подшипники применяются в вычислительных устройствах и приборах.

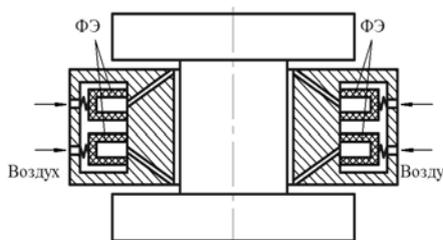


Рисунок 2.16. Схема работы подшипника на воздушной подушке

ППМ успешно применяются в смесителях для получения газожидкостных смесей (рисунок 2.17). Такие смесители используются в жидкостных ракетных двигателях для насыщения компонентов топлива газами перед впрыском их в камеру сгорания.

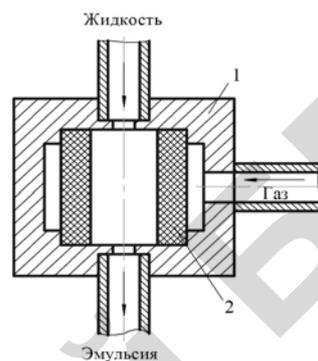


Рисунок 2.17. Схема смесителя:
1 — корпус; 2 — пористый элемент

Широкое применение находят фильтрующие ППМ, работающие в явно выраженном нестационарном режиме фильтрации — в огнепреградителях и активных глушителях шума. Огнепреградители применяются для локализации распространения ацетилено-кислородного и водородно-кислородного пламени в автогенной технике, в газоанализаторах, детонационных установках при нанесении защитных покрытий, при изготовлении электрооборудования во взрывозащитном исполнении. Огнепреградители изготавливают из порошков титана, коррозионно-стойкой стали, никеля и бронзы в виде труб, стаканов и дисков. Как правило, их устанавливают на выходе из баллонных и рамповых редукторов, а также на входе в газовые горелки. На рисунке 2.18 приведена схема затвора ЗСС-2-60.

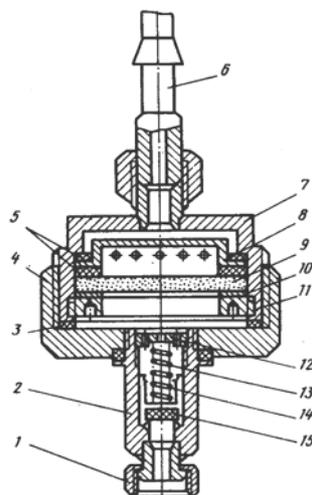


Рисунок 2.18. Схема затвора ЗСС-2-60:

- 1 — накидная гайка; 2 — обратный клапан; 3 — уплотнение; 4 — крышка; 5 — прокладка; 6 — ниппель; 7 — корпус; 8 — диск для отражения ударной волны; 9 — пористый диск; 10 — кольцо; 11 — гайка; 12 — прижим; 13 — пружина; 14 — золотник; 15 — уплотнение

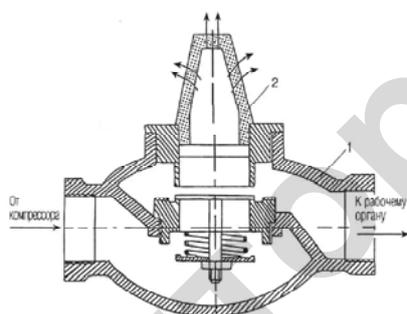


Рисунок 2.19. Схема пневмораспределителя: 1 — глушитель; 2 — корпус

Наибольшее распространение получили глушители, изготовленные из различных порошков бронзы. Глушители представляют собой полый усеченный конус или комбинацию усеченных конусов трех конструктивных типоразмеров с шестью фракционными размерами частиц пористого металла в пределах от 0,1 до 0,8 мм. Благодаря наличию многочисленных малых каналов в теле пористого глушителя поток воздуха разбивается на множество мелких струй, что предотвращает рождение крупных вихрей, которые являются причиной интенсивного высокочастотного шума. Мелкие вихри порождают звуки более низких уровней на более низких частотах. При сбросе сжатого воздуха из пневмосистем уровень излучаемого шума зависит от газодинамических параметров протекающего через клапан потока, а, следовательно, от гидравлического сопротивления клапана.

Применяются также глушители из порошковой меди, никеля, коррозионно-стойкой стали. Такие глушители эффективно используются в конструкциях различных пневматических сверлильных устройств и гайковертов, для

снижения шума выхлопа пневмоклапанов в электросварочных машинах и позволяют снизить уровень шума на 5–25 дБ. Известно применение глушителей шума для пневматических распределителей для систем выхлопа с периодическим сбросом сжатых газов в атмосферу (рисунок 2.19).

На рисунке 2.20 приведена схема установки глушителей из ППМ в корпусе гайковерта.

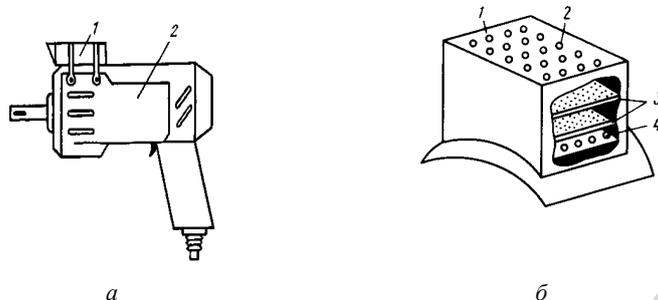


Рисунок 2.20. Внешний вид гайковерта (а): 1 — глушитель; 2 — корпус; схема установки глушителя в корпус гайковерта (б): 1 — корпус; 2, 4 — входные и выходные отверстия соответственно; 3 — пористые пластины

Капиллярно-пористые ППМ

Сфера применения капиллярно-пористых ППМ в современной технике расширяется в связи с интенсификацией процессов тепло- и массообмена в различных машинах и аппаратах.

Одним из наиболее эффективных способов охлаждения (нагрева) является осуществление испарительно-конденсационного цикла внутри замкнутого пространства, реализуемого в тепловых трубах (рисунок 2.21).



Рисунок 2.21. Схема тепловой трубы: 1 — испаритель; 2 — капиллярная структура; 3 — корпус; 4 — конденсатор

Такая труба состоит из замкнутого герметичного корпуса, из которого удален неконденсирующийся газ. На внутренней поверхности корпуса расположена капиллярно-пористая структура, насыщенная жидким теплоносителем. Тепловая труба работает следующим образом.

Подводимая теплота передается за счет теплопроводности стенки капиллярно-пористой структуре, через которую посредством теплопроводности или конвекции — к поверхности раздела жидкость – пар, где происходит процесс испарения. Пар переходит в охлаждаемую часть трубы, где за счет переохлаждения происходит его конденсация на поверхности раздела. Образовавшийся конденсат под действием капиллярных сил возвращается по капиллярно-пористой структуре в зону испарения. Вследствие того, что в такой системе происходит передача скрытой теплоты парообразования, тепловые трубы могут передавать большие тепловые потоки, причем из-за малых градиентов давления пара температурные перепады между испарителем и конденсатором невелики. Эффективная теплопроводность тепловой трубы на несколько порядков выше аналогичного параметра одного из лучших проводников теплоты — серебра. Наряду с высокой эффективностью теплопередачи тепловые трубы обладают также и другими преимуществами: отсутствует необходимость в механических элементах и дополнительной энергии, высокая надежность и экономичность при относительной простоте изготовления и эксплуатации. Удачное сочетание этих свойств позволило тепловым трубам занять в настоящее время лидирующее положение в теплотехнике.

Параметры теплопередачи и свойства тепловых труб во многом определяются используемой капиллярно-пористой структурой ППМ. Преимуществом создания капиллярно-пористых структур из ППМ (КППМ) по сравнению со структурами из сеток, войлока, системы продольных капиллярных канавок является возможность получения ППМ с заданным парораспределением, обеспечивающим требуемые капиллярные свойства. Для уменьшения термического сопротивления тепловой трубы капиллярно-пористую структуру выполняют из порошка (например, меди), обладающего высокой теплопроводностью.

Теплоотводы на основе тепловых труб применяются для охлаждения силовых полупроводниковых приборов таблеточного исполнения в серийно выпускаемых агрегатах бесперебойного питания, поставляемых на атомные электростанции, устройствах питания приводов, применяемых на горно-обогатительных комбинатах, в установках питания электроцепей и др. При этом уменьшаются габаритные размеры охлаждающего устройства на 15 % и его масса

на 30 %. При одинаковой тепловой нагрузке охлаждаемых силовых полупроводниковых приборов упрощается конструкция преобразующих устройств и снижаются расходы на их изготовление.

Известно применение тепловых труб в качестве элементов теплообменника типа воздух-воздух для охлаждения высоковольтных силовых шкафов. Теплообменник, который крепится к задней стенке силового шкафа (рисунок 2.22), состоит из трубной доски с 39-ю тепловыми трубами, расположенными в шахматном порядке в 13 рядов, горячего *B* и холодного *A* контуров, герметично закрытых крышкой кожуха.

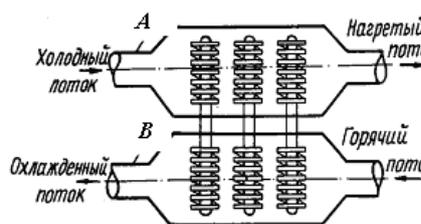


Рисунок 2.22. Схема теплообменника типа воздух – воздух

Работает теплообменник следующим образом. Горячий воздух с температурой $t_{\text{ао}}^{\text{а}}$ из шкафа подается в контур *B*, проходя через который он остывает до температуры $t_{\text{ао}}^{\text{б}}$ и снова попадает в шкаф. Холодный воздух из окружающей среды с температурой $t_{\text{ао}}^{\text{в}}$ подается в контур *A*, проходя через который отбирает теплоту от тепловых труб и выбрасывается в окружающую среду. При этом средневolumный перегрев в шкафу в зависимости от отводимой мощности уменьшается на 15–28 % по сравнению с применяемыми пластинчатыми теплообменниками.

Применение плоских тепловых труб является перспективным для охлаждения и термостабилизации модулей электронной аппаратуры. Максимальная передаваемая мощность при горизонтальном положении, плоских тепловых труб из коррозионно-стойкой стали составляет 18 Вт, а из меди — 28 Вт. Термическое сопротивление при максимальной передаваемой мощности аналогичных труб составляет 1,0 и 0,3 °С/Вт соответственно.

Экономия энергии за счет более эффективного использования вторичного сырья в последние годы приобретает все большее значение. Тепловые трубы находят применение для утилизации теплоты дымовых газов зерносушилок и теплогенераторов. Теплообменник размером 400×1500×2 000 мм, содержащий 200 тепловых труб

длиной 2 000 мм, позволяет утилизировать теплоту агента сушки рециркуляционных зерносушилок мощностью 50 кВт, предназначенных для сушки зерна, масла, семян и др. сыпучих материалов в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Теплообменник позволяет утилизировать выбрасываемый в атмосферу через выхлопные окна осадочных камер и циклонов отработанный теплоноситель, имеющий достаточно большое теплосодержание (50–70 °С) вследствие его высокой влажности. При этом достигается снижение расхода топлива на 25,6 %, а влагосодержания отработанного агента сушки — в 2–3 раза.

При утилизации теплоты дымовых газов бытовых отопительных котлов с помощью теплообменника из 18 тепловых труб длиной 360 мм достигнута экономия топлива более 10 %.

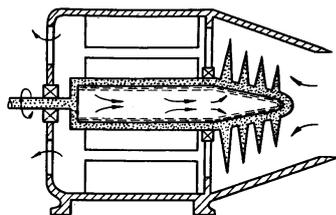


Рисунок 2.23. Схема охлаждения ротора электродвигателя

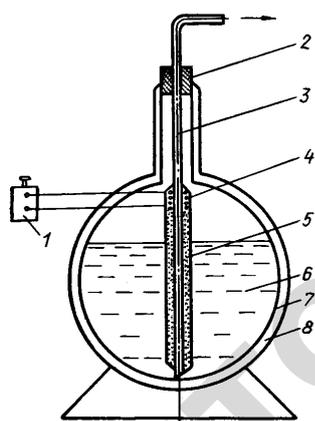


Рисунок 2.24. Схема устройства для переливания низко-температурных жидкостей

Тепловые трубы также применяются в электрических машинах для охлаждения роторов и статоров двигателей (рисунок 2.23), генераторов, а также обмоток трансформаторов; в сварочной технике — для охлаждения электродов, высоковольтных выключателей большой мощности, для охлаждения форм для литья пластмасс, при штамповке стеклянной и пластмассовой посуды, отливке алюминиевых деталей.

ППМ применяются в устройствах для переливания низко-температурных жидкостей. На рисунке 2.24 представлена схема такого устройства, которое состоит из сосуда 7, покрытого тепловой изоляцией 8 с фланцем 2 в верхней части, трубопровода 3, введенного в сосуд под уровень хладагента 6, электронагревателя 4, пористого покрытия 5 на основе ППМ на трубопроводе 3, источника электрического тока 1. Под действием капиллярных сил жидкий хладагент (например,

жидкий азот), двигаясь по ППМ, достигает электронагревателя, расположенного над уровнем хладагента. При подключении источника питания к электродвигателю хладагент начинает испаряться, давление в поровом пространстве повышается. При достижении заданного давления паров жидкий хладагент вытесняется по трубопроводу к потребителю. Данный принцип используется в устройствах подачи жидкости в ионных двигателях, работающих в условиях невесомости, в формах для формования керамических изделий (вместо традиционно применяемых гипсовых), производства изделий из стекла выдувным методом.

Одним из наиболее эффективных способов охлаждения высокотемпературных узлов и механизмов является испарительное охлаждение. Оно предполагает подачу жидкости в зону охлаждения под действием капиллярных сил. Доказано, что охлаждение испарением более эффективно, чем конвективное или пленочное охлаждение в равнозначных системах. Испарительное охлаждение в пористых теплообменниках является надежным средством теплового регулирования элементов топливных систем двигателей, предотвращающим перегрев топливных баков. При этом в качестве испаряющейся жидкости может использоваться как специальная жидкость, так и криогенное топливо.

Применение ППМ в качестве испарителей в карбюраторах двигателей внутреннего сгорания способствует интенсификации испарения топлива, лучшей гомогенизации его смеси с воздухом. В результате этого достигается экономия топлива (8–14 %), сохраняются динамические качества автомобилей, на 30–50 % снижается содержание оксида углерода в выхлопных газах.

Пористые испарители выгодно отличаются от других конструкций теплообменных аппаратов тем, что не имеют подвижных частей, обладают высокой производительностью, долговечностью, имеют небольшую массу, легко восстанавливаются после длительной эксплуатации.

Общий принцип действия испарителей, используемых, например, для охлаждения потока горячего газа (рисунок 2.25), состоит в следующем. Нижняя часть пористых пластин, расположенных вертикально, опущена в резервуар с испаряющейся жидкостью, а верхняя их часть омывается потоком горячего газа. Уровень жидкости в резервуаре поддерживается автоматически. Принцип

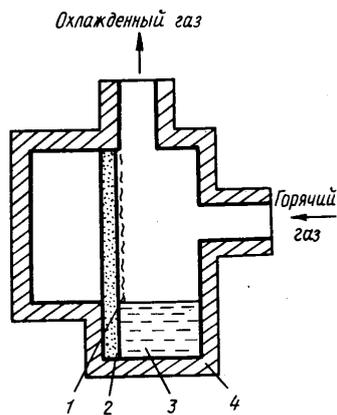
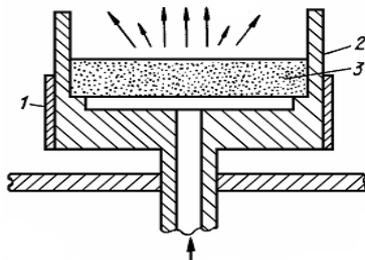


Рисунок 2.25. Испаритель для охлаждения потока горячего газа:
1 — пар; 2 — пористая пластина;
3 — жидкость; 4 — корпус



Дистиллированная вода
Рисунок 2.26. Устройство для получения паров жидкости:
1 — электроннагреватель; 2 — медный блок; 3 — ППМ

ППМ со специальными свойствами

ППМ широко применяются в прикладной химии в качестве пористых электродов, химических источников тока. Примером могут служить пористые электроды никелькадмиевых аккумуляторов, никелевые пористые пластины для создания щелочных батарей. Большой интерес представляет использование пористых электродов в электрохимических генераторах (топливных элементов) при преобразовании химической энергии топлива непосредственно в электрическую.

испарительного охлаждения используется в устройствах (рисунок 2.26), предназначенных для перевода жидкости в парообразное состояние. Способность ППМ впитывать в поровые каналы жидкость и длительно удерживать ее за счет действия капиллярных сил используется при изготовлении пористых самосмазывающихся подшипников, которые удерживают столько смазочного материала, что его иногда достаточно для многолетней нормальной эксплуатации. Аналогичный принцип используется в производстве ювелирных изделий из пористых материалов, пропитанных парфюмерными жидкостями и способных длительное время сохранять приятный запах. Из капиллярно-пористых материалов изготавливают паяльники для пайки и демонтажа радиоэлектронной аппаратуры.

Пористые материалы находят применение в медицине. Они используются в качестве хирургического материала для замены костной ткани. Как правило, эти элементы с размерами пор 10–500 мкм изготавливают из порошков титана или коррозионно-стойкой стали. Наличие разветвленной сети поровых каналов в таких ППМ способствует проникновению в поры костной ткани и их вживлению в организм человека. На рисунке 2.27 представлена схема эндопротеза коленного сустава.

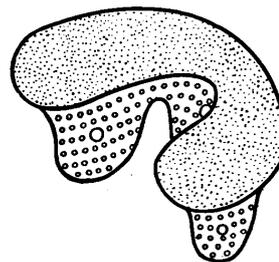


Рисунок 2.27. Схема эндопротеза коленного сустава

Одним из наиболее перспективных способов зубного протезирования является в настоящее время использование зубных имплантатов, вживляемых в костную ткань челюсти. Для их фиксации и крепления необходимо применение материалов, обеспечивающих хорошую биологическую совместимость с клетками живой ткани и высокую коррозионную стойкость.

Учитывая, что зубные имплантаты испытывают в процессе жевания большие осевые и изгибающие нагрузки, необходимо при небольших геометрических размерах обеспечить большую площадь опорной поверхности в костной ткани путем придания им поверхности сложной формы.

В настоящее время используют различные конструкции зубных имплантатов из полимеров, керамики и металлов, обработанные механическим путем. Однако все эти конструкции обладают следующими недостатками: большой амплитудой подвижности (0,18–0,2 мм); большим сроком вживляемости (>3 мес.); низкой выносливостью к жевательному усилию (350–370 Н).

Добиться улучшения этих характеристик возможно путем применения ППМ в качестве зубных имплантатов. Учитывая, что костная ткань прорастает в пористый слой, необходимо, чтобы его толщина составляла 0,5–1,5 мм, пористость — >30 %, диаметр пор — >100 мкм. Кроме того, поры должны быть открытыми и сообщаться друг с другом. Всеми этими качествами обладает ППМ из сферических порошков титанового сплава ВТ1-00, полученных методом распыления вращающегося электрода. Имплантаты (рису-



Рисунок 2.28. Зубные имплантаты из титанового порошка

нок 2.28) из этих порошков имеют высокую механическую прочность, коррозионную стойкость и биологическую совместимость с живой костной тканью, а сферическая форма частиц обеспечивает высокую проницаемость материалов и исключает травмирование живых тканей.

ППМ из порошков алюминия, ниобия и тантала используются в качестве анодов объемно-пористых электрических конденсаторов.

Существует ряд приборов и устройств, периодически работающих под водой или под воздействием водных струй. При их эксплуатации выделяются газы, накопление которых может привести до недопустимого повышения давления в корпусе сооружения, вплоть до его деформации и разрушения. Предотвратить попадание воды в работающие приборы и одновременно обеспечить отвод накопленных газов можно с использованием пористых полупроницаемых мембран, которые не пропускают воду до определенного давления и вместе с тем обеспечивают достаточную газопроницаемость.

ППМ из порошков коррозионно-стойкой стали, обработанные раствором смеси парафина и стеарина, могут использоваться для изготовления полупроницаемых мембран, сочетающих водонепроницаемость до перепада давления 22 кПа и коэффициент проницаемости $0,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

Такие материалы могут найти применение в лампах для уличного освещения с повышенной водо- и пылезащитой, для очистки газов от влаги и т.п.

В ряде технологий, называемых чистыми (производство интегральных схем, физико-химическая поверхностная обработка металлов, химико-фармацевтическая и др.), требуют применения в качестве защитной среды водорода с содержанием кислорода $\leq 4-10\%$ (объемн.). Такие сверхчистые газы можно получить с использованием двухслойных мембран, состоящих из проницаемой медной основы и нанесенного плотного слоя палладия. Однако

в ряде технологий (например, при производстве интегральных схем, выращивании кристаллов и т. д.) присутствие микрочастиц меди и даже ее ионов нежелательно. В этом случае в качестве подложки используют ППМ из порошков коррозионно-стойкой стали, на которую наносят и припекают слой смеси порошков палладия и 15 % (по массе) Со. Такие двухслойные мембраны успешно используют для диффузионно-каталитической очистки водорода от кислорода, при этом остаточное содержание кислорода отвечает требованиям сверхчистых технологий.

ППМ в виду развитой поверхности и возможности получения материала с большим количеством несовершенств в кристаллической структуре находят все более широкое применение при реализации каталитических процессов (например, получении азотно-водородной смеси каталитическим разложением аммиака). Из порошка железа с промотирующими и структурообразующими добавками порошков меди, алюминия, а также бикарбонатов натрия и калия получены катализаторы с высокой каталитической активностью, обеспечивающей 99,8 % разложения аммиака при снижении рабочей температуры диссоциатора с 900 до 700 °С. На базе созданного катализатора разработаны конструкции типового ряда диссоциаторов с производительностью от 2 до 40 м³/г.

2.5.3. Фрикционные материалы

В настоящее время большинство машин и механизмов оснащено фрикционными устройствами того или иного назначения. Движение машины, ее остановка и маневрирование, изменение режима эксплуатации механизма и его управление невозможны без применения фрикционных тормозных либо передаточных устройств, работа которых во многом определяет их технические характеристики.

В связи с жесткими условиями работы тормозных устройств современных машин фрикционные материалы должны иметь:

- высокую фрикционную теплостойкость, т. е. сохранение устойчивого значения коэффициента трения и низкого износа деталей в широком диапазоне температур;
- достаточную стойкость против истирания. Уровень требуемой износостойкости устанавливается в зависимости от условий

эксплуатации и находится в пределах от 0,01–0,02 до 0,10–0,15 мкм за рабочий цикл;

– достаточную коррозионную стойкость и способность не корродировать с сопряженными деталями.

Кроме того, элементы фрикционной пары не должны схватываться (свариваться) как в процессе, так и после торможения. Для таких материалов весьма существенным является полное использование трущихся поверхностей, т. е. получение максимально возможной контактной поверхности. При этом видимая площадь трения должна составлять не менее 80 % номинальной, а поверхности трения должны быть гладкими, без задиров. Фрикционный материал не должен содержать дефицитных и дорогостоящих компонентов. Он должен удовлетворительно обрабатываться на всех видах станочного оборудования, причем технология его изготовления должна быть приемлемой и технически осуществимой в условиях массового производства.

Особые требования предъявляются к фрикционным материалам также и в отношении физико-механических свойств. Они должны обладать высокой механической прочностью при рабочих температурах. В процессе эксплуатации не должно происходить скалывания и расслоения, образования глубоких трещин и выкрашивания компонентов материала, которые могут нарушить нормальную работу узла.

Из всех известных в настоящее время материалов наиболее полно всем этим требованиям отвечают порошковые фрикционные материалы, которые состоят из металлических и неметаллических компонентов. Металлические компоненты придают материалу прочность, неметаллические — повышают коэффициент трения и уменьшают склонность к заеданию. Благодаря этому материалы могут работать при высоких нагрузках и скоростях проскальзывания и характеризуются более высокой износостойкостью.

Применение порошковых материалов во фрикционных узлах обеспечивает плавность их включения, стабильность коэффициента трения и повышенную долговечность.

В настоящее время примерно 75 % выпускаемых фрикционных деталей работают в масле. Наличие масляной среды дает возможность применять высокие скорости и давления, обеспечивает большую стабильность коэффициента трения и способствует охлаждению ра-

бочих поверхностей, что, в свою очередь, повышает надежность работы и увеличивает срок службы фрикционных узлов. Основные фрикционные изделия, работающие в условиях жидкостного трения, изготавливают из порошковых сплавов на медной основе. Среди указанных материалов наиболее распространенным является материал марки МК-5, имеющий следующий состав: 4 % Fe; 9 % Sn; 8 % Pb; 7 % графита; 72 % Cu. Высокие износостойкость и коррозионная стойкость, отсутствие выкрашивающихся частиц, загрязняющих масло, — основные преимущества этого материала. Однако наряду с достоинствами материалы на медной основе имеют и недостатки: относительно невысокий коэффициент трения — 0,04–0,6; наличие дорогостоящих и дефицитных компонентов (олово, медь); ограниченное применение в узлах, работающих в условиях граничного трения и трения без смазки.

Коэффициент трения может быть повышен введением абразива, однако наличие абразива в порошковой композиции приводит к выкрашиванию его в процессе работы и загрязнению масляной ванны и, как следствие этого, к снижению износостойкости фрикционного материала. Материалы, изготавливаемые в различных странах, отличаются главным образом типом и содержанием фрикционных добавок.

Для работы в масле применяют разнообразные порошковые фрикционные материалы, в которых в качестве металлической связки используют медь, легированную в основном оловом или алюминием.

Для работы в тяжелых условиях эксплуатации (трение без смазки) применяют порошковые фрикционные материалы на железной основе. Эти материалы характеризуются более высокими фрикционными и механическими свойствами по сравнению с материалами на основе меди. Более высокая прочность и температура плавления железа обеспечивают возможность работы материалов в условиях трения без смазки, при которых температуры на поверхности трения повышаются до 900–1 000 °С. Это является главным при выборе материалов для работы в условиях сухого трения.

В настоящее время известно достаточно большое количество различных марок фрикционных материалов данного класса. Однако наибольшее применение получили четыре материала: ФМК-11, ФМК-8, МКВ-50А и СМК-80. Прочность материала ФМК-11

(64 % Fe; 15 % Cu; 9 % графита; 6 % Ba₂SO₄; 3 % SiO₂; 3 % асбеста) примерно в 2 раза выше прочности фрикционного материала на бронзовой основе. Основное преимущество материала ФМК-11 в том, что он может работать при высоких температурах и в широком диапазоне нагрузок и скоростей. Материал марки ФМК-8 (45 % Fe; 25 % Ni; 10 % Cr; 6 % W; 7 % графита и 7 % Cu₂S) благодаря наличию легирующих компонентов имеет высокую износостойкость при температурах трения до 500–600 °С. Фрикционный материал МКВ-50 А (64 % Fe; 10 % Cu; 8 % графита; 5 % FeSO₄; 5 % В₄С; 5 % SiC и 3 % асбеста) имеет высокие эксплуатационные характеристики в условиях работы тяжелонагруженных тормозов. Также для тяжелых условий работы разработаны материалы (46,5 % Fe; 25 % Cu; 10 % В₄С; 3,5 % SiC; 6,5 % Mn и 25 % BN), имеющие высокую стабильность коэффициента трения и малую величину износа в широком диапазоне давлений и скоростей.

В промышленности применяются и другие составы порошковых материалов на основе железа, содержащие минимальное количество абразива. Свойства порошковых материалов зависят от процентного содержания компонентов, входящих в их состав. Например, материал, содержащий 73,8 % бронзы, 10 % железа, 9,7 % кремнезема, 3 % карборунда и 3,5 % графита, имеет коэффициент трения 0,17 и износ 0,025 мм, а материал состава 75 % бронзы, 10 % железа, 12 % кремнезема, 3 % карборунда при испытаниях в идентичных условиях — коэффициент трения от 0,16 до 0,25, а износ — в 1,5 раза больше.

Основные области применения порошковых фрикционных изделий можно классифицировать следующим образом. Передаточные устройства, работающие всухую: слабонагруженные (тракторы, станки и др.), средненагруженные (чеканочные и штамповочные прессы, промышленный транспорт), тормоза для работы без смазки, тяжелонагруженные (самолеты); сцепления, работающие со смазкой: средненагруженные (автоматические трансмиссии, станки, управления тракторов) и тяжелонагруженные (силовые трансмиссии в тракторах).

В гидротрансмиссиях автомобилей Белорусского и Могилевского автомобильных заводов применяют порошковые фрикционные диски с накладками из материала на основе меди. Максимальные давления в этих узлах достигают 10 МПа, а максимальная ско-

рость — 60 м/с. Безотказная работа гидротрансмиссий в основном обеспечивается применением порошковых изделий.

В колесных тормозах автогрейдера применение порошковых фрикционных дисков позволило увеличить срок службы тормозов в 10 раз.

Новые фрикционные материалы на основе порошковых материалов внедрены на Минском тракторном заводе при изготовлении тормозов и предохранительных муфт тракторов «Беларус». Срок службы узлов при этом увеличился до 8–10 тыс. часов.

2.5.4. Электротехнические материалы

Порошковые материалы находят все более широкое применение в электротехнике, электромашиностроении, аппаратостроении, автоматике и телемеханике, радиотехнике, радиоэлектронике и других отраслях промышленности. На их основе изготавливают различные детали со специальными свойствами.

Материалы для электротехнических контактов

В электротехнической промышленности широко применяют различные типы разрывных и скользящих контактов. Несмотря на имеющееся в настоящее время большое количество разработанных материалов для электрических контактов различного назначения, проблема создания высоконадежных электрических контактов еще не решена полностью. Требования, предъявляемые к материалу контактов, непрерывно возрастают и изменяются. Материалы должны быть термически, химически и механически стойкими, иметь малое электросопротивление, в том числе и контактное, обладать высокими теплопроводностью и эрозионной стойкостью при воздействии электрической дуги, сопротивляемостью свариваемости при замыкании и размыкании контактов.

Технологические приемы производства электрических контактов методом порошковой металлургии весьма разнообразны. Они обеспечивают возможность получения изделий не только требуемого химического состава, но и с заданной структурой, определяющей оптимальное сочетание свойств. Схема их производства заключается в приготовлении смесей порошков металлов с легирующими добавками в нужных пропорциях, прессовании загото-

вок, а затем высокотемпературном спекании их в восстановительной или окислительной среде или в вакууме.

Разрывные электроконтакты

Разрывные электроконтакты используются для замыкания электроцепей в высоко- и низковольтных, в том числе и слаботочных электрокоммутирующих аппаратах и приборах. Наиболее приемлемыми для них являются материалы: вольфрам, молибден, тантал и рений. Их свойства удовлетворяют требованиям, предъявляемым к контактным материалам: высокая температура плавления, повышенные прочностные характеристики, требуемые значения критических сил тока и напряжения, электроэрозионная стойкость, сопротивление свариваемости. Их оксиды летучи и электропроводны.

Однако эти металлы обладают малой электро- и теплопроводностью, высоким контактным сопротивлением. Перечисленных недостатков лишены серебро, медь, золото, платина и другие металлы платиновой группы. Они имеют высокие электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость, низкое контактное сопротивление. Эти металлы широко используются в промышленности как контактные материалы, хотя являются остродефицитными и дорогостоящими. Поэтому все чаще в качестве материалов разрывных контактов применяются композиционные материалы.

По составу разрывные контакты делят на: 1) металлические одно- (Ag, W, Mo, Au, Pt и др.), двух- (Ag-Ni, Ag-Mo, Ag-W, Cu-W, Cu-Mo, Au-W, Au-Mo, Fe-Cu и др.), трех- и более компонентные (Ag-Ni-Cd; Ag-Ni-Cu; W-Cu-Ni; W-Ag-Ni; Fe-Cu-Bi; Ag-Pd-Au; Ag-Pd-Ni; Ag-Ni-Cd-Te); 2) металлографитовые (Ag-C; Cu-C); 3) металлооксидные (Ag-CdO; Ag-CuO; Ag-ZnO; Ag-ZrO₂; Ag-Ta₂O₅; Ag-HfO₂; Ag-Cr₂O₃; Ag-CdO-Al₂O₃; Ag-Ni-CdO; Ag-Cu-CdO и др.); 4) металлокарбидные, металлоборидные или металлонитридные (Ag-WC; W-WC; Cu-Ni-WC; Me-TiC; TiB₂; TiN или Me-ZrB₂, ZrN и др.).

В таблице 2.5 приведены сведения о составах и свойствах выпускаемых контактных материалов.

Изготовление контактов из материалов каркасного строения осуществляют методом капиллярной инфильтрации пористого каркаса из тугоплавкого компонента легкоплавкой составляющей. Для уменьшения величины краевого угла смачивания и улучшения качества инфильтрации к порошку тугоплавкого металла перед

прессованием добавляют некоторое количество инфильтруемого или другого легкоплавкого металла. Температура инфильтрации на 110–150° превышает температуру плавления более легкоплавкого материала. При проведении инфильтрации по методу наложения спеченный пористый каркас из тугоплавкого компонента вместе с помещенным на нем твердым инфильтруемым материалом, количество которого рассчитывают исходя из объема пор в каркасе, загружают в печь с защитной атмосферой и соответствующей температурой.

Таблица 2.5 – Контакты для тяжело нагруженных высоко- и низковольтных электрокоммутирующих аппаратов

Материал контактов (марка)	Состав	Физические свойства		
		γ , г/см ³	твёрдость <i>HB</i> , МПа	ρ , мкОм·м (не более)
КМК-Б20	W–Cu–Ni	12,1	1 200–1 500	0,070
КМК-Б21	W–Cu–Ni	14,0	1 800–2 100	0,08
КМК-Б22	W–Cu–Ni	15,5	2 400	0,100
КМК-Б23	WC–Cu–Ni	8,0	5 300	0,104
КМК-А60	W–Ag–Ni	13,5	1 000–1 400	0,041
КМК-А61	W–Ag–Ni	15,0	1 700–2 100	0,045
КМК-ЖМ	70 % Fe + 30 % Cu	7,8	1 200	0,015

При инфильтрации методом погружения пористый каркас вводят в предварительно расплавленный легкоплавкий компонент или создают расплав вокруг пористого каркаса при нагреве. Полученный материал практически не содержит пор, легко подвергается деформации.

Повышение механических свойств достигается тем, что каркас под инфильтрацию готовят не из специального порошка, а из волокон или нитей тугоплавкого металла. При этом повышается не только прочность, но и эрозионная стойкость, что приводит к возрастанию износостойкости контактов.

Скользющие электроконтакты

Скользщие электроконтакты представляют собой пару трения, в которой наряду с низким контактным сопротивлением должен обеспечиваться и низкий коэффициент трения. При этом контактная пара не может состоять из однотипных материалов, т. к. в этом случае возможно схватывание трущихся поверхностей в условиях эксплуатации. Твердость материалов, составляющих контактную пару, должна быть различной. Желательно, чтобы материал токонесущего элемента был более твердым, чем подвижный контакт. Для улучшения антифрикционности и обеспечения соотношения твердостей в состав материала вводят твердые смазки (дисульфид молибдена, сульфид цинка, фтористый кальций, графит, селениды некоторых редких металлов и др.) или легкоплавкие металлы (например, галлий), которые становятся жидкими при работе контактной пары. Участки твердых смазок выполняют антифрикционные функции, а металлическая основа обеспечивает электрическую связь.

Скользщие контакты применяют в виде пластин, стержней, цилиндров, проволочек и т.п. В качестве основы материала скользящего контакта используют чаще всего медь или серебро.

Наиболее распространенным является метод, связанный с пресованием и спеканием шихты из порошка меди с различными углеродсодержащими материалами. Многие металлографитовые щетки изготавливают из смесей порошков меди и природного графита. Однако большая часть щеток содержит (кроме графита) и другие углеродистые составляющие, которые вводят для повышения характеристик прочности, улучшения износостойкости и снижения контактного сопротивления. Такими добавками являются пек, сажа или коксовая мелочь, резина.

При изготовлении меднографитовых скользящих контактов, которые широко применяются для электрощеток, необходимо создать медный каркас, придающий материалу максимальную электропроводность. Эту задачу решают несколькими способами. Например, в пористый графит инфильтрацией вводят расплавленную медь, что экономически выгодно при содержании меди в композиции более 50 % (по массе). Пористый графит должен иметь сквозную пористость 20–35 % и быть прочным. Пропитку медью осуществляют под давлением.

Бронзографитовые контакты содержат 2–5 % графита и 70–80 % меди, остальное — олово, железо, никель. Их используют для изготовления коллекторных пластин, пантографов для двигателей электропоездов. Улучшение свойств меднографитовых материалов может быть достигнуто применением графита, плакированного медью. Применение плакированного графита приводит к повышению твердости, временного сопротивления, электропроводности, снижению коэффициента трения.

Серебрянографитовые контакты содержат 2–50 % графита. Они работают в точных измерительных приборах либо в сухом состоянии, либо в масляной среде при скоростях до 0,33 м/с и нагрузке 0,05–0,02 МПа.

Скользящие контакты на основе порошкового материала легированного серебра готовят из смеси порошков соответствующих компонентов. В качестве антизадирных присадок используют MoS_2 , WS , MoSe , WSe , ZnS , ReS и легирующие добавки Sn , Ni , Cd , Te , Co , Pd . Вводят также дополнительные оксиды: MnO , CdO . Контакты на основе серебра работают при значениях токов от микроампер до единиц ампер в различных климатических условиях.

Для скользящих электроконтактов разработан ряд материалов на основе железа и никеля. Для токоприемников троллейбусов, трамваев, электровозов применяют сплав, содержащий 32,0–83,0 % Fe и 0,2–17,0 % C, пропитанный композицией, содержащей капролактан, гексаметилендиамин, дипиновую кислоту и формиат меди. Контактные пластины токоприемников и пластины коллекторов изготавливают из сплавов на основе железа, содержащих 1–10 % Ni; 5–10 % Cu; 1–5 % Sn; 8–20 % Pb; 1–10 % BN или 0,1–5 % Ni; 0,5–5 % Cu; 22 % Pb; 0,1–5,0 % Mo; 0,1–5,0 % Cr. Спеченные заготовки пропитывают сплавом Sn + Pb или свинцом. В порошок железа для токосъемников высокоскоростного электротранспорта дополнительно вводят 0,5–5,0 % Ni; 0,1–0,2 % C; 0,5–5,0 % Cu и после спекания пропитывают свинцом. Для подвода больших токов применяют композиции на основе шихты, содержащей (помимо порошка железа) 5–30 % C; 2–10 % Sn; 2–10 % Pb и до 30 % Ag.

Токосъемные пластины толщиной 7–8 мм, шириной 25–26 мм и длиной 100 мм на основе железа (40–80 % Fe; 20–30 % Cu; 5–8 % Pb; до 2 % BN) и меди (60–80 % Cu; 10–20 % Fe; 5–8 % Pb;

2–3 % С) получают прокаткой смеси порошков в валках с закрытым калибром и спеканием порошковой пористой заготовки при 1 000–1 100 °С (на основе железа) или 950–1 000 °С (на основе меди). После спекания пластины на основе железа пропитывают свинцом, а пластины на основе меди подвергают калибровке.

Магнитные материалы

Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы широко применяются в электро- и радиотехнике, автоматике и телемеханике, радиоэлектронике, приборостроении. Изготовление магнитомягких изделий литьем трудоемкое, потери материала составляют до 60–80 %. Расчеты показывают, что себестоимость магнитомягких спеченных деталей на 30–60 % ниже себестоимости тех же деталей, изготовленных путем обработки на металлорежущих станках из компактного материала.

Наиболее широко применяемыми в промышленности магнитомягкими материалами являются чистое железо, сплавы железа с никелем (типа пермаллоя), с кремнием и алюминием (типа альсифера), с хромом или алюминием и др. Порошок железа, применяемый как основа магнитомягких материалов, должен содержать углерода не более 0,07 %. В основном применяют карбонильный или электролитический порошок с размером частиц порядка 5–15 мкм.

Сплавы типа пермаллоя получают как из механической смеси порошков, так и из порошков, полученных путем совместного осаждения карбониллов железа и никеля. Эти смеси прессуют при давлении 500–800 МПа и спекают в атмосфере водорода при 1 200–1 250 °С в течение 1–1,5 ч.

Магнитотвердые материалы

Для изготовления постоянных магнитов многих электро- и радиоприборов применяются так называемые магнитотвердые сплавы, обладающие высокими значениями коэрцитивной силы и сравнительно большой остаточной магнитной индукцией.

Сравнительно недавно порошковая металлургия была одним из методов получения магнитотвердых материалов. За последние годы возникли новые классы этих материалов, которые могут быть получены только из порошков. К ним относятся магниты на основе сплавов кобальта с редкоземельными металлами, магниты на основе магнитотвердых ферритов, на основе высокодисперсных порош-

ков железа и его сплава с кобальтом, магниты на основе сплавов марганца с висмутом и алюминием.

Широкое распространение получили сплавы на основе железа типа Fe–Ni–Al–Co с добавками различных элементов. Методом порошковой металлургии обычно изготавливают детали массой до 100 г.

Составы и свойства магнитотвердых материалов приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Свойства порошковых магнитотвердых материалов

Наименование материала	Марка	Химический состав шихты, %				Магнитные свойства	
		Ni	Al	Co	Cu	B_r , Тл	$B \cdot H$, кДж/м ³
Альни	ЮНД4	25,0	13,0	–	4,0	0,50–0,60	7–9
Альнико	ЮНКД3	24,0	13,0	3,0	4,0	0,52–0,62	8–10
Магнико	ЮНДК24Т1	15,0	8,0	24,0	3,0	0,95–1,00	21–24

Примечание. B_r — магнитная индукция; $B \cdot H$ — магнитная энергия.

2.5.5. Порошковые конструкционные материалы

Наиболее распространенными видами порошковых изделий являются конструкционные детали, применяемые в машинах, механизмах и приборах. В зависимости от условий работы порошковые конструкционные детали подразделяют на ненагруженные, мало-, средне- и сильнонагруженные. Типовыми деталями из порошковых конструкционных материалов являются шестерни, кулачки, звездочки, зубчатые колеса, накладки, шайбы, колпачки, заглушки, храповики, накладные и специальные гайки, крышки, фланцы, седла и корпуса клапанов, статоры, диски и роторы насосов, муфты, кольца, ограничители, детали мерительных инструментов и другие детали сложной конфигурации, применяемые в различных отраслях машиностроения и приборостроения. Детали могут быть выпущены в виде готовых изделий или заготовок, которые требуют незначительного объема механической обработки.

Углеродистая сталь. Ненагруженные и малонагруженные конструкционные детали изготавливают из углеродистой стали. Существенное влияние на структуру и прочность углеродистой стали оказывает способ введения графита. Для получения перлитной или перлитно-ферритной структуры рекомендуется применять малозольные графиты с размерами частиц не более 100 мкм.

Углеродистая сталь, полученная из шихты, состоящей из 99,5 % железного порошка и 0,5 % карандашного графита, после прессования под давлением 700–800 МПа и спекания при 1050 °С 2 ч в эндогазе с добавкой 0,5–1 % природного газа и допрессовки при давлении 1 000 МПа с последующей закалкой в воду имеет: $\sigma_b = 280\text{--}330$ МПа, $\delta = 0,94\text{--}1,2$ %, $KC = 90\text{--}100$ кДж/м². Большая однородность структуры и свойств достигнута при введении в железный порошок ПЖ2М2 20–30 % чугунного порошка с размером частиц менее 150 мкм состава: 3,2–3,4 C_{общ}; менее 0,5 % C_{св}; 0,4–0,5 % Mn; 1,4–1,8 % Sn; до 0,1 % P и до 0,1 % S.

При изготовлении средненагруженных конструкционных деталей первое прессование и спекание проводят при давлении 500–600 МПа и температуре 680–700 °С в среде, осушенной до точки росы –30 °С в течение 1–2 ч; второе — при 800–900 МПа и температуре 1 200 °С с выдержкой 3 ч. Полученный материал ЖБЧ70 имеет свойства: $\gamma = 7,1\text{--}7,2$ г/см³; пористость — 7,5–9,5 %; содержание углерода — 0,35–0,48 %; $\sigma_b = 380\text{--}403$ МПа; $\delta = 1,4\text{--}1,5$ %; $KC = 220\text{--}310$ кДж/м².

Значительное повышение свойств порошковых сталей конструкционного назначения достигается при легировании железной основы медью, никелем, хромом, молибденом, вольфрамом и другими элементами.

Медистые стали. Медь — самый распространенный элемент, используемый для получения порошковых легированных сталей. Медь оказывает графитизирующее действие, уменьшает критическую скорость закалки и тем самым увеличивает прокаливаемость стали, улучшает прессуемость. Влияние ее на механические свойства стали проявляется более эффективно при низком содержании углерода. Введение графита в железомеди-стую композицию уменьшает рост прессовки при спекании. Присадка меди к железоуглеродистому сплаву уменьшает обезуглероживание. Существенное влияние на свойства сплава оказывает способ введения меди.

Стали, полученные с использованием омедненного графита, имеют более высокие свойства.

Кремнистые стали. Кремний — графитизирующий легирующий элемент. Его вводят в порошковые материалы на железной основе для получения графитизированных сталей. В процессе графитизации происходит выделение точечного и мелкопластинчатого графита, что благоприятно влияет на повышение триботехнических свойств сталей. Совместное легирование кремнием и медью, кремнием и хромом обеспечивает получение высоких триботехнических и механических свойств порошковых графитизированных сталей ЖГр1С2; ЖГр1С2Д2; ЖГр1С2Х10; ЖГр1,5С2; ЖГр1,5С2Д2; ЖГр1,5С2Х10, что позволяет рекомендовать их для изготовления деталей тяжело нагруженных узлов трения — втулок коробки перемены передач, деталей топливо-регулирующей аппаратуры и др.

Марганцовистые стали. Марганец — карбидообразующий элемент, с углеродом образует карбид Mn_3C , более устойчивый и прочный, чем карбид железа (цементит). При введении марганца в железоуглеродистые сплавы образуются карбиды типа $(Fe, Mn)_3C$, в которых часть атомов железа замещена атомами марганца. Такие порошковые материалы получают механическим смешиванием железного порошка и легирующих элементов, вводимых в чистом виде или в виде ферросплава, однократным прессованием при давлении 600 МПа и спеканием при температуре 1 280 °С; двукратным прессованием и спеканием. Методом динамического горячего прессования получена сталь Г13 с высокими механическими характеристиками ($\sigma_b = 620$ МПа, $\delta = 8\%$) и износостойкостью.

Молибденовые стали. Молибден — карбидообразующий элемент, образует с углеродом устойчивые карбиды MoC и Mo_2C . В стали с 8–10 % Мо в основном присутствуют двойные железо-молибденовые карбиды типа цементита — $(Fe, Mo)_3C$. Соотношение железа и молибдена в этих карбидах в зависимости от состава стали и режимов термической обработки может изменяться в широких пределах.

Введение молибдена в железографитовую композицию ЖГр1 приводит к повышению механических и триботехнических свойств — уменьшается коэффициент трения, повышается максимальная нагрузка до схватывания и износостойкость.

Хромистые стали. Хром применяется для легирования порошковых сталей с целью повышения их прочности, износостойкости и придания особых физико-химических свойств. Низкая пластичность хромистых сталей, полученных смешиванием порошков, связана с повышенной гетерогенностью структуры, которая может быть уменьшена использованием мелкодисперсных исходных порошков или применением методов диффузионного насыщения.

Хромистые порошковые стали широко используются как износостойкие материалы. Наибольшую износостойкость имеют стали, содержащие карбиды $(Cr, Fe)_{23}C_6$.

Хромомolibденовые стали. Стали ЖГр1Х2М2, ЖГр1Х5М5, ЖГр1Х5М10 и ЖГр1Х12М2 получают из поликомпонентных шихт на основе отожженного карбонильного железа после спекания и закалки. Для них характерна структурная неоднородность, которая повышается с увеличением легированности стали.

Сравнительные испытания износостойкости порошковой стали ЖГр1Х12М2 и компактной цементированной стали 20Х3МВФ в паре с закаленной сталью Х12М, проведенные на машине трения МИ-1М по схеме ролик – цилиндр со сферической головкой, показали, что износостойкость стали ЖГр1Х12М2 значительно выше, чем компактной. При этом износ цилиндра, изготовленного из стали Х12М, также меньше в случае его работы в паре трения с порошковой сталью, что свидетельствует о более высоких триботехнических свойствах пары ЖГр1Х12М2 – Х12 по сравнению с парой трения 20Х3МВФ – Х12М.

Никелевые стали. В практике порошковой металлургии используют три вида никелевого порошка: электролитический, карбонильный и восстановленный (получаемый восстановлением из окислов никеля в водороде). Для легирования сталей, получаемых методом смешивания порошковых компонентов, предпочтительнее наиболее дисперсный и активный восстановленный никель. Сталь, легированная восстановленным никелем, имеет наиболее гомогенную структуру, низкую пористость, и, как следствие этого, высокие прочностные свойства, по величине близкие к свойствам компактной ковальной стали аналогичного состава.

Коррозионно-стойкие стали. В настоящее время применяют три основных метода получения легированных порошков коррозионно-стойких сталей: распыление расплавов, гидридно-кальциевое вос-

становление оксидов и диффузионное насыщение из точечных источников.

В настоящее время освоено промышленное производство восстановленных порошков марок 12X19H10, 12X18H9, 12X18H15, 14X17H2, порошков Х30 и низколегированной и марганцовистой сталей методом диффузионного насыщения, а также опытное производство распыленных порошков хромистых, хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей.

При решении вопроса о применении порошковой коррозионно-стойкой стали необходимо учитывать, в каких условиях работает деталь и возможный механизм коррозии (объемная, поверхностная, межкристаллитная, под действием нагрузок). При этом для некоторых видов коррозии, например, поверхностной, когда агрессивная среда не имеет возможности проникать в поры, стойкость порошковых сталей находится на уровне стойкости компактных.

Значительная часть деталей машин работает в условиях трения, поэтому для повышения триботехнических свойств порошковых коррозионно-стойких сталей применяются сульфидирование и сульфоборирование.

2.5.6. Порошковые инструментальные материалы

Твердые сплавы. Одним из важнейших и широко распространенных материалов, получаемых методом порошковой металлургии, является твердый сплав — гетерогенный керамико-металлический материал, характеризующийся комплексом высоких физико-механических свойств, особенно износостойкостью и высокой упругостью материала, и нашедший широкое применение в промышленности в качестве режущего инструмента. При получении твердых сплавов реализуются такие преимущества метода порошковой металлургии, как возможность получать композиционные материалы из компонентов с резко различной температурой плавления, возможность достижения уникального комплекса физико-механических свойств материала, а также применение безотходной технологии производства и повышение коэффициента использования металла.

Твердые сплавы (ТС) — керамико-металлические материалы, состоящие из карбидов тугоплавких металлов и пластичного связующего (металла или сплава) при содержании тугоплавкой фазы $\geq 50\%$ (объемн.). Современные ТС получают из высших карбидов тугоплавких металлов и металлов железной группы (железа, никеля, кобальта) спеканием в присутствии жидкой фазы.

Различают карбидовольфрамовые (WC-Co), титановольфрамовые (WC-TiC-Co), титанотанталовольфрамовые (WC-TiC-TaC-Co) и безвольфрамовые твердые сплавы.

В стандартах вольфрамовые (вольфрамокобальтовые) сплавы обозначаются буквами ВК с прибавлением цифры, обозначающей содержание кобальта, например ВК6. Титановольфрамовые твердые сплавы обозначаются буквами ТК. Марки сплавов в пределах группы также характеризуют содержание компонентов. Например, марка Т15К6 обозначает титановольфрамовый сплав типа WC-TiC-Co, содержащий 15 % TiC, 6 % Co, остальное — WC. В обозначение титанотанталовольфрамовых сплавов входят три буквы: ТТК, в остальном обозначение аналогично обозначению титановольфрамовых сплавов, например, ТТ17К12. Перечень всех марок, выпускающихся в настоящее время, можно найти в ГОСТ 3882-74.

Большая часть имеющихся твердых сплавов предназначена для обработки резанием нескольких тысяч видов материалов, в том числе разнообразных чугунов, легированных, высоколегированных коррозионно-стойких, жаропрочных и специальных сталей и сплавов, цветных металлов и сплавов (латуни, бронзы, алюминиевых, магниевых, титановых сплавов), неметаллических сплавов, неметаллических материалов (пластмассы, фарфора, древесины) и композиций металл-пластмасса и металл-керамика.

К материалам, используемым для обработки резанием, предъявляют ряд высоких требований. Комплекс основных характеристик, изучающихся у материалов данного класса, можно разделить на следующие группы (по степени важности): I группа — твердость, временное сопротивление при изгибе; II группа — модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения; III группа — окалинотойкость (напаиваемость), температура схватывания со сталью, плотность, теплопроводность.

При обработке резанием, особенно при обдирочных операциях, необходима твердость не менее 89 HRA и временное сопротивление

ние при изгибе не ниже 1 000–1 100 МПа. Для твердых сплавов характерны также высокие значения модуля упругости и невысокие значения температурного коэффициента линейного расширения, что позволяет уменьшить чувствительность к ударным и тепловым нагрузкам, возникающим при эксплуатации. Кроме того, повышение окалиностойкости и уменьшение схватываемости со сталью повышают эксплуатационные характеристики, снижают износ инструмента.

Некоторые свойства карбидовольфрамовых (WC–Co), титановольфрамовых (WC–TiC–Co) и титанотанталовольфрамовых (WC–TiC–TaC–Co) твердых сплавов приведены в таблице 2.7, а безвольфрамовых — в таблице 2.8.

Таблица 2.7 – Некоторые свойства сплавов WC–Co, WC–TiC–Co и WC–TiC–TaC–Co

Марка	Состав, % (по массе)				Твердость <i>HRA</i>	σ_b , МПа	<i>E</i> , ГПа
	WC	TiC	TaC	Co			
ВК6	94	–	–	6	92	1 420	620
ВК10	90	–	–	10	90	1 600	560
T5K7	88	5	–	7	90	1 300–1 600	550–590
T15K6	79	15	–	6	92	800–1 000	420
ТТ4К10	85	4	1	10	89–90	1 700–1 900	450
ТТ5К9	80,5	5	5,5	9	90–91	1 700–2 000	560
ТТ12К8	62	12	18	8	91–92	1 200–1 400	630

Таблица 2.8 – Промышленные безвольфрамовые твердые сплавы

Марка твердого сплава	Тип карбида	Количе- ство карбида	Ni, % (по массе)	Mo, % (по массе)	σ_b , МПа	γ , г/см ³	Твер- дость <i>HRA</i>	$\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹
ТМ1	(Ti, Nb) C	90	5,0	5,0	800	5,8	91,5	5,9
ТМ3	(Ti, Nb) C	64	21,0	15,0	1 200	5,9	89,0	–
ТН-20	TiC	79	16,0	5,0	1 000	5,5	89,5	7,1
ТН-30	TiC	69	24,0	7,0	1 100	5,8	88,5	8,2
ТН-40	TiC	61	80,0	9,0	1 150	6,0	87,0	–
КНТ-16	Ti (C, N)	74	19,5	6,5	1 100	5,8	89,0	8,9

Специальные марки твердых сплавов

За последние годы разработаны новые твердые сплавы, которые применяются не только для обработки резанием, но и в качестве материалов, обладающих хорошей износостойкостью и высокой коррозионной стойкостью. Эти сплавы можно разделить на три группы: а) коррозионно-стойкие твердые сплавы; б) окалиностойкие твердые сплавы; в) термически обрабатываемые твердые сплавы.

Основой *коррозионно-стойких твердых сплавов* является карбид хрома. Сплавы с никелевой связкой отличаются высокой износостойкостью наряду с очень хорошей химической устойчивостью и окалиностойкостью. Их рекомендуется применять для деталей, которые одновременно с износом подвергаются действию коррозии. Однако необходимо учитывать, что твердые сплавы на основе карбида хрома являются относительно хрупкими при ударных нагрузках.

В качестве *окалиностойких* материалов используют твердые сплавы на основе карбида титана, который является единственным карбидом, имеющим в сочетании со связующим металлом (никель, кобальт, хром) высокую стойкость против окисления, жаропрочность и термостойкость.

К *термообрабатываемым твердым сплавам* относится большая группа материалов, называемых карбидостаями, ферро-TiC и т. д., представляющих собой легированные спеченные стали с добавками сложных карбидов, преимущественно TiC.

Своеобразие таких твердых сплавов, содержащих 30–70 % (по массе) TiC, состоит в возможности применения всех видов термообработки, воздействующей на свойства стальных связок, что приводит к изменению физических и механических свойств сплава в целом.

Минералокерамические твердые сплавы

Высокая твердость и износостойкость керамических материалов на основе окиси алюминия позволяет использовать Al_2O_3 в сочетании с некоторыми другими оксидами, а также карбидами переходных металлов IV–VI групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева для изготовления режущих керамических материалов.

Минералокерамику применяют для получистовой и чистой непрерывной обточки и расточки деталей из серых, ковких, высокопрочных и отбеленных чугунов, закаленных и улучшенных сталей, некоторых марок цветных металлов и сплавов, а также

неметаллических материалов (графит и др.) при высоких скоростях резания (до 600–800 м/мин) без применения смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ), для волочения при производстве проволоки цветных металлов и для изготовления износостойких деталей машин, подвергающихся интенсивному безударному абразивному износу (сопла, насадки). Обеспечивая высокую производительность при обработке различных материалов резанием, минералокерамика в силу специфичности ее свойств не может исключить необходимость применения твердых спеченных сплавов. Она лишь расширяет диапазон используемых режущих материалов в той области, где может служить промежуточным звеном между твердыми сплавами и алмазосодержащими и другими сверхтвердыми композиционными материалами. Режущая керамика — ценное дополнение к твердым спеченным сплавам, имеет хорошие перспективы увеличения использования.

Исходным материалом для производства режущей минералокерамики служит технический глинозем ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) чистотой 98,5–99,5 %. Такой глинозем обжигают при 1 400–1 600 °С, превращая его в α -модификацию (корунд). Обожженный глинозем размалывают до зернистости 1–3 мкм (например, в шаровой мельнице); измельчение до крупности зерен менее 1 мкм нежелательно из-за увеличения хрупкости спеченного изделия.

Размолотый корунд подвергают обработке кислотами для отмывки железа, натертого в процессе размола, промывают водой и высушивают.

Минералокерамический материал ЦМ-332 может быть со стеклофазой или без нее и представляет собой либо чистый оксид Al_2O_3 , либо 97,0–99,5 % Al_2O_3 (остальное — Cr_2O_3 или Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO).

Значительно (в 3–4 раза) уступая спеченным твердым сплавам по пределу прочности при изгибе, изделия из ЦМ-332 к тому же хрупки и легко скалываются и выкрашиваются даже при незначительных ударах, что существенно ограничивает область их применения, в первую очередь при резании. Однако по износостойкости (благодаря очень высокой твердости) ЦМ-332 при резании в 2 и более раз превышает стойкость твердосплавного инструмента.

Оксидно-металлическую керамику применяют как теплостойкий и окалиностойкий материал. Для получения режущего инструментального материала к Al_2O_3 добавляют 2–10 % Mo или Cr , благодаря

чему вязкость кермета улучшается по сравнению со спеченным чистым оксидом алюминия, а хрупкость уменьшается.

Горячепрессованная режущая оксидно-карбидная керамика (Al_2O_3 с 20–40 % Mo_2C или сложного карбида $\text{Mo}_2\text{C}-\text{WC}$) обладает высокой прочностью и твердостью. Изделия из материала марок ВЗ, ВОК-60 и ВОК-63 имеют соответственно плотность 4,20–4,60 г/см³; $\sigma_b = 450\text{--}700$ МПа; твердость *HRA* 92–94. Режущий инструмент с механическим креплением неперетачиваемых пластин из такой минералокерамики обладает повышенными эксплуатационными свойствами, позволяющими увеличить производительность, повысить качество обработки изделий и снизить себестоимость операции в результате увеличения скорости резания в 2–3 раза с одновременным повышением стойкости в среднем в 5 раз по сравнению со сплавами ВКЗМ, ТЗ0К4 и другими износостойкими твердыми сплавами при чистовой обработке деталей.

Высокие твердость и износостойкость твердых сплавов предоставили возможность для их применения не только в качестве режущих материалов. Твердые сплавы широко применяют в приборостроении, машиностроении, горном деле и многих других областях.

Твердые сплавы широко используют в контрольно-измерительных инструментах. На цапфы микрометра напаявают тонкие пластинки твердого сплава, что увеличивает срок службы прибора. Мерительные калибры, контрольные скобы для проверки быстро изнашиваются, теряют свои размеры, а укрепление их твердосплавными пластинками увеличивает срок службы. Пробковые калибры оснащаются втулками из твердых сплавов для контроля размеров отверстий в деталях. Это обеспечивает не только значительную экономию средств благодаря удлинению срока службы измерительного инструмента, но и более точный и надежный технический контроль. Твердосплавные шарики и пирамиды приборов для испытания на твердость в отличие от стальных шариков почти не деформируются. Измерение твердости с их помощью оказывается значительно более точным.

Обширная область использования твердых материалов — обработка металлов давлением (волочение, штамповка, прессование, калибровка). Твердые сплавы широко применяют в виде вставок к волокам при волочении проволоки, что в десятки и сотни раз увеличивает стойкость волочильного инструмента без заметного изменения размеров, позволяет вести волочение на больших

скоростях, сохраняя равномерный диаметр проволоки. При этом резко улучшается качество поверхности проволоки, что существенно влияет на ее механические свойства.

При волочении через отверстие фильеры из твердого сплава (WC-Co) можно протянуть 1 000 кг стальной проволоки.

В машиностроении и приборостроении твердые сплавы используются очень широко. Детали, которые раньше изготавливали из стали, в нагружаемых местах обязательно армируют твердыми сплавами, чаще всего типа ВК. Армирование проводят с помощью пайки мягким или твердым припоем. Все современные высокопроизводительные токарные станки оборудуют токарными центрами, армированными твердыми сплавами. ТС армируют также зажимные кулачки и люнеты. У бесцентровых шлифовальных станков очень быстро изнашиваются стальные направляющие полосы, что заметно снижает точность шлифования. Применяя армированные твердыми сплавами планки, полосы и линейки, достигают примерно 300-кратного увеличения срока их службы по сравнению со стальными направляющими при одинаковой точности шлифования. В станкостроении многочисленные детали, ранее изготавливаемые из стали (упоры, упорные болты, направляющие втулки, криволинейные направляющие, сверлильные кондукторы, защелки механизма подачи, щупы, прижимные ролики и т. д.), в настоящее время армируют твердыми сплавами. Твердосплавные подшипники для прецизионных шлифовальных станков, сильно нагружаемых двигателей и т. д., очень мало изнашиваются и хорошо работают даже при повышенной температуре без смазки.

В часовой промышленности, являющейся одним из основных потребителей фасонных твердосплавных штампов, твердосплавные роликовые шайбы обеспечивают особо высокое качество поверхности деталей.

Важной областью применения твердых сплавов являются сопла всех видов. Износ сопел, например, при пескоструйной обработке, весьма велик. Сопла из чугуна оказываются сильно изношенными уже после 3–4 ч работы, тогда как твердосплавные почти не меняются в размерах после 1 000–1 500 ч работы. Наряду с пескоструйными соплами вкладышами из ТС армируют и другие виды сопел: сопла воздуходувок, разбрызгивающие и распылительные сопла, стеклопрядильные сопла и мундштуки прессов и т. д.

В текстильной промышленности находят все более широкое применение направляющие кольца из ТС для нитей из натурального или искусственного шелка, характеризующиеся в 100 раз более длительным сроком службы по сравнению со стальными направляющими. Аналогичные направляющие кольца применяют при изготовлении проволочной сетки, перемотке проволоки, намотке катушек, направляющих буксировочных тросов самолетов.

В керамической промышленности и порошковой металлургии твердые сплавы широко используют в качестве износостойкого материала для изготовления и армирования деталей размольного и прессового оборудования (футеровка мельниц, пресс-инструмент).

Сверхтвердые материалы

К сверхтвердым относят материалы, твердость которых превышает 45 ГПа: алмазы, кубический и вюрцитный нитрид бора, карбид бора и материалы на их основе.

Синтетические сверхтвердые поликристаллические (СТП) материалы представляют особую группу материалов, эффективно используемых в различных отраслях народного хозяйства. Первоначально СТП наиболее широко использовались в инструментальном производстве, но в настоящее время их применяют и как конструкционный материал.

В зависимости от исходного сырья все СТП можно разделить на три большие группы. К первой относятся материалы на основе алмаза, ко второй — на основе кубического нитрида бора, а третью составляют композиционные материалы, содержащие как алмазы, так и твердые нитриды бора, карбиды, твердые оксиды.

Алмазный инструмент используют для заточки, шлифования и доводки твердосплавного инструмента (металлорежущего, для обработки древесины и ее заменителей, применяемого в горнорудной промышленности и различных отраслях производства); заточки и доводки различного хирургического инструмента; обработки часовых, приборных и ювелирных камней из синтетического рубина, сапфира, агата и яшмы, бриллиантов, самоцветов и янтаря; обработки кристаллов природных алмазов при изготовлении из них бриллиантов и инструмента; доводочного шлифования стальных и чугунных изделий; изготовления твердосплавных и стальных шлифов для металлографических исследований.

Синтетические алмазы были впервые получены в СССР в 1960 г. под руководством акад. Л. Ф. Верещагина в Институте физики высоких давлений АН СССР. По физическим и химическим свойствам они в основном идентичны природным алмазам. Промышленный синтез алмазов из графита проводят при давлении $(50-100) \cdot 10^2$ МПа и температуре до 2 500 °С в присутствии металлов-растворителей (никель, марганец, железо и другие материалы); время синтеза составляет от десятка секунд до нескольких часов.

Алмазный порошок и связка образуют композиционный материал, который в виде алмазонасного слоя является рабочей частью инструмента. Алмазонасный слой определяет работоспособность и срок службы инструмента и характеризуется маркой и зернистостью алмазного порошка, маркой связки, твердостью, концентрацией алмазов, формой и размерами. Такой слой, как правило, прочно соединен с корпусом инструмента, наличие которого принципиально отличает алмазный абразивный инструмент от других типов абразивного инструмента. Материал корпуса и метод соединения с ним алмазонасного слоя выбирают в зависимости от марки связки, формы, размеров и назначения инструмента.

Основную массу синтетических алмазов получают в виде порошков с размером частиц от 800 до 1 мкм. Созданы синтетические алмазы типа баллас и карбонадо, представляющие собой плотные поликристаллические образования с однородной мелкозернистой структурой, получаемые обработкой графита в области термодинамической устойчивости алмаза. Баллас и карбонадо выпускают в виде небольших пластин и цилиндров и применяют для изготовления волок, резцов, а в дробленном виде — для производства абразивного инструмента.

Спеканием микропорошков синтетических и природных алмазов со специальными добавками при температурах, превышающих 2 000–2 500 °С, и давлении от 0,01 до 5 ГПа получают плотные поликристаллические материалы с мелкозернистой структурой (СВ) (дисмит, мегадаймонит и др.), которые используются для горнобурового и режущего инструмента.

Разработано множество марок сверхтвердых материалов на основе нитрида бора, различающихся составом, технологией получения и областями применения. Поликристаллические материалы на основе нитрида бора могут содержать одну кубическую кристалли-

ческую модификацию (эльбор, кубонит, кибор). Разработаны также материалы, содержащие как сфалеритоподобную, так и вюрцитоподобную модификации нитрида бора (гексанит-Р).

Изделия из СТП представляют собой пластины различной формы и специальные цилиндрические вставки массой от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ кг, применяющиеся для производства металлорежущего инструмента (резцов, сверл, фрез), используемого при обработке закаленных сталей и чугунов с твердостью более 40 *HRC*. Стойкость инструмента из СТП при обработке таких материалов более чем в 10 раз превышает стойкость твердых сплавов, что обеспечивает повышение производительности обработки в 2–4 раза.

ГЛАВА 3. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

3.1. Общие сведения о защитных покрытиях

Нанесение износо-, коррозионно- и жаростойких, а также электро- и теплоизоляционных покрытий направлено на сокращение потерь металлов при эксплуатации машин, оборудования и сооружений, а также на повышение их качества, надежности и долговечности.

Технология получения защитных покрытий включает в себя подготовку поверхности основы, формирование на поверхности основы слоя покрытия из исходных материалов требуемой структуры и заданного химического состава и (при необходимости) последующую термическую или термомеханическую обработку нанесенного слоя для придания последнему необходимых служебных свойств и создания прочной связи между формирующимся слоем и основой. Прочность сцепления при нанесении покрытий обеспечивается за счет таких процессов, как схватывание, спекание, смачивание и т. д. Для протекания этих процессов (кроме термодинамических условий) необходимы чистота и активирование поверхностей.

Очистка поверхности предусматривает удаление органических (жиров, смазки и т.п.) и неорганических (пленок оксидов, солей, гидратов) соединений и прочих загрязнений. Способы подготовки поверхностей подразделяются на химические, физические, механические и комбинированные (физико-химические, химико-механические, физико-механические). Химические способы очистки поверхности предполагают обезжиривание и травление изделий в органических и неорганических растворах кислот, щелочей, а также в расплавах. Способ очистки отжигом в восстановительной атмосфере также следует отнести к химическим способам. Физические способы очистки основаны на использовании для этих целей различных физических явлений. К механическим способам относятся различные методы снятия поверхностного слоя с изделия механическим путем. Комбинированные способы подготовки поверхности включают травление в раство-

рах с наложением ультразвуковых колебаний, отжиг с электроискровым созданием шероховатости, отжиг с зачисткой щеткой, обработку в барабанах с раствором щелочи и т. д. Выбор способа очистки поверхности определяется видом и характером производства, размерами детали, ее химическим составом и т. д.

Нанесение покрытий как процесс поверхностной обработки материалов характеризуется многообразием методов и широтой их применения (рисунок 3.1). Рассмотрим подробнее каждый из этих методов.

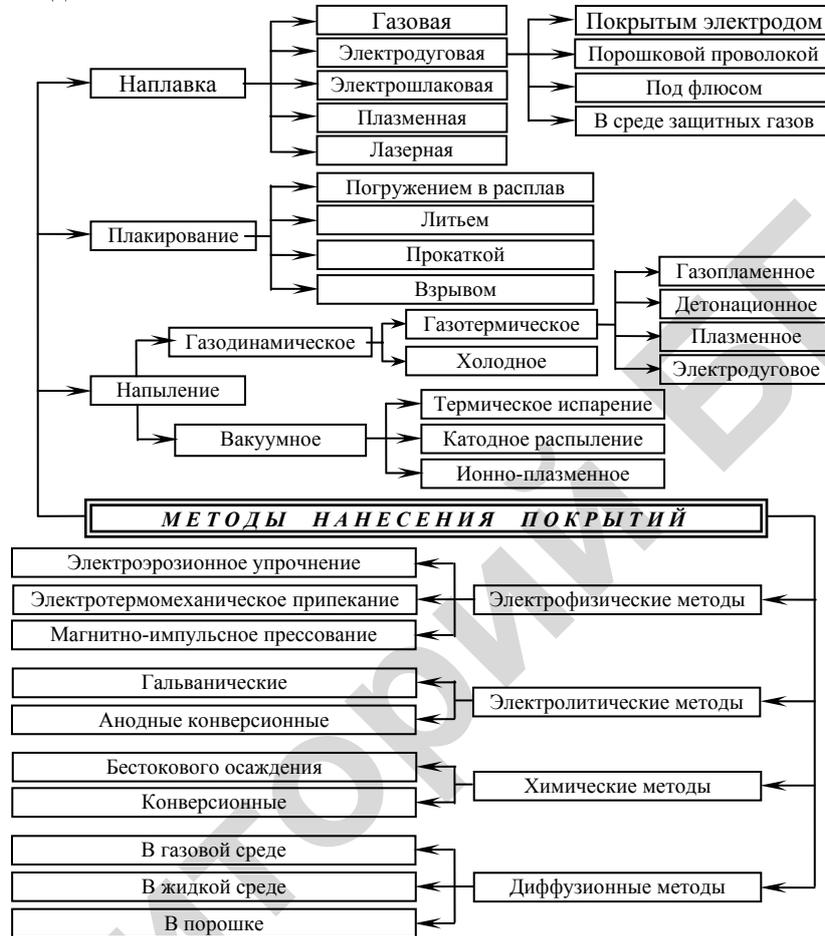


Рисунок 3.1. Классификация процессов нанесения неорганических покрытий

3.2. Наплавочные процессы

Наплавка — нанесение слоя расплавленного металла на оплавленную металлическую поверхность путем плавления присадочного материала теплотой газового пламени, электрической или плазменной дуги и др. Наплавка осуществляется с образованием жидкой сварочной ванны, в которой расплавленный металл покрытия в зоне сплавления перемешивается с основным металлом.

Появление технологии наплавки относится к 1896 г., когда Спенсер получил патент на изобретение. Однако промышленное применение началось несколько позже. В частности, в 1922 г. братья Студи впервые осуществили в США наплавку коронок нефтяного бура способом газовой сварки с использованием присадочного материала в виде стальной трубки, заполненной хромовым сплавом. Примерно в это же время была осуществлена наплавка клапанов двигателей внутреннего сгорания с помощью изобретенного Хейнзом сплава — стеллита (кобальтохромовольфрамового сплава). Первое время для наплавки использовали газовую сварку, но впоследствии по мере развития технологии сварки стали использовать и другие способы.

Начало автоматической наплавки относится к 1939 г., когда советские специалисты Михайлов и Ларионов осуществили наплавку с помощью покрытых электродов прямоугольного сечения. В настоящее время ее широко используют для нанесения коррозионно-стойкого покрытия на сосуды высокого давления атомных реакторов, для упрочнения валков прокатных станов и других крупногабаритных изделий.

Наплавка сыграла большую роль в деле увеличения производительности труда, повышения качества продукции и экономии сырья при производстве промышленного оборудования, его эксплуатации и ремонте.

Газовая наплавка протекает в условиях частичного оплавления основного и присадочного металлов с использованием высокотемпературного пламени, получаемого при сжигании смеси горючего газа с кислородом. Наиболее приемлемым для газовой наплавки является ацетилено-кислородное пламя, обеспечивающее нагрев до высоких температур.

При наплавке (в отличие от сварки) требуется малая глубина проплавления основного металла, поэтому ее выполняют, используя горелку (рисунок 3.2) с соплом большого диаметра. Нагрев основного металла ведется науглероживающим пламенем горелки. При использовании горючей смеси, обогащенной ацетиленом, на поверхности металла оседают частицы восстановленного углерода, образуя тонкий науглероживающий слой толщиной $\sim 0,02$ мм. Вследствие снижения температуры плавления науглероживающего слоя расплавление основного металла происходит только в тонком поверхностном слое. Происходит так называемое «запотевание металла», которое в сочетании с применением присадочного материала создает особо благоприятные условия для газовой наплавки с незначительным проплавлением основного металла.

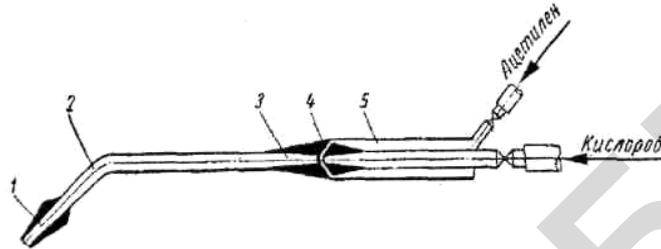


Рисунок 3.2. Инжекторная горелка для газовой наплавки: 1 — мундштук; 2 — трубка наконечника; 3 — смешивательная камера; 4 — инжектор; 5 — ацетиленовый канал

Вместе с тем науглероживание поверхности при наплавке этим способом вызывает повышение содержания углерода в наплавленном металле, что оказывает неблагоприятное влияние на его механические свойства и коррозионную стойкость. В связи с этим в настоящее время рассмотренный способ применяют только при наплавке высокохромистого сплава на основе железа, стеллита и других высокоуглеродистых наплавочных материалов. При нанесении покрытий из коррозионно-стойкой стали, для которой науглероживание противопоказано, применяют способы дуговой наплавки плавящимся и вольфрамовым электродами в среде защитного газа.

Преимуществами газовой наплавки являются:

- незначительное проплавление основного металла;
- возможность наплавки мелких деталей сложной формы;

– уменьшение опасности возникновения трещин, поскольку процесс наплавки включает предварительный подогрев и последующее медленное охлаждение изделия;

– низкая стоимость сварочного оборудования.

Недостатки газовой наплавки:

– низкая производительность при наплавке массивных деталей, требующих продолжительного предварительного подогрева;

– высокая квалификация сварщика.

Газовую наплавку в настоящее время применяют в отдельных специальных областях (при изготовлении клапанов высокотемпературных систем высокого давления, клапанов двигателей внутреннего сгорания и т. п.).

Электродуговая наплавка. Для обеспечения высокого качества наплавляемых покрытий при использовании для наплавочных процессов такого концентрированного источника энергии, как электрическая дуга, особое значение приобретает создание шлаковой и газшлаковой защиты жидкой ванны от атмосферного воздействия. Шлаковая защита образуется за счет расплавления флюсов, электродных покрытий и сердечников порошковой проволоки. Наиболее надежна шлаковая защита при наплавке под флюсом, когда образование капель при плавлении электрода и их перенос происходят в объеме газового пузыря, заполненного парами металла и флюса, а взаимодействие с атмосферными газами практически исключается.

При электродуговой наплавке покрытыми электродами и самозащитной порошковой проволокой капли электродного металла проходят через открытый дуговой промежуток и взаимодействуют с атмосферой. Наличие на каплях шлаковой пленки не всегда предохраняет их от этого взаимодействия. Поэтому в электродные покрытия и сердечники порошковой проволоки дополнительно вводят (помимо шлакообразующих) газообразующие компоненты.

При **наплавке покрытым электродом** происходит плавление стержня и обмазки (рисунок 3.3). Расплавляющаяся обмазка образует шлаки и газы. Шлак обволакивает капли металла, образующиеся при плавлении электродной проволоки. В ванне шлак перемешивается и, всплывая на ее поверхность, образует шлаковую защитную пленку, предохраняющую металл от взаимодействия с кислородом и азотом воздуха. Кроме того, при всплывании

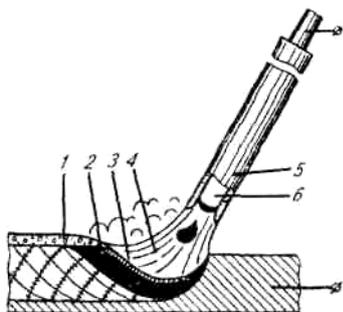


Рисунок 3.3. Схема электродуговой наплавки покрытым электродом:
 1 — шлаковая корка; 2 — сварочная ванна; 3 — жидкий шлак; 4 — дуга;
 5 — электродная обмазка;
 6 — наплавочный материал

на поверхность ванны шлак, взаимодействуя с расплавленным металлом, очищает его. Образующиеся при расплавлении покрытия газы оттесняют воздух из реакционной зоны (зоны дуги) и способствуют созданию лучших условий для защиты наплавляемого слоя.

Ручная наплавка уступает автоматическим и полуавтоматическим способам по скорости выполнения процесса, однако она имеет ряд преимуществ, обеспечивающих ей широкое распространение среди всех известных способов наплавки черных и цветных металлов:

- возможность наплавки изделий сложной формы;
- возможность выбора наплавочного материала, наиболее пригодного для конкретного назначения, из широкого ассортимента покрытых наплавочных электродов;
- транспортабельность оборудования, позволяющая выполнять наплавку в полевых условиях;
- экономичность, универсальность и простота оборудования.

Рациональная область применения ручной дуговой наплавки покрытыми электродами — упрочнение рабочих органов строительных и дорожных машин, деталей горно-металлургического оборудования: бульдозерных и грейдерных отвалов, зубьев ковшей экскаваторов, черпаков земснарядов, цепей буровых машин и др. при небольшой протяженности швов в различных пространственных положениях.

Для устранения недостатков, присущих наплавке покрытыми электродами, используют способы полуавтоматической и автоматической **наплавки порошковой проволокой** (рисунок 3.4). Последняя представляет собой стальную оболочку, заполненную шихтой, которая включает порошки легирующих элементов, шлакообразующие и газообразующие компоненты, раскислители.

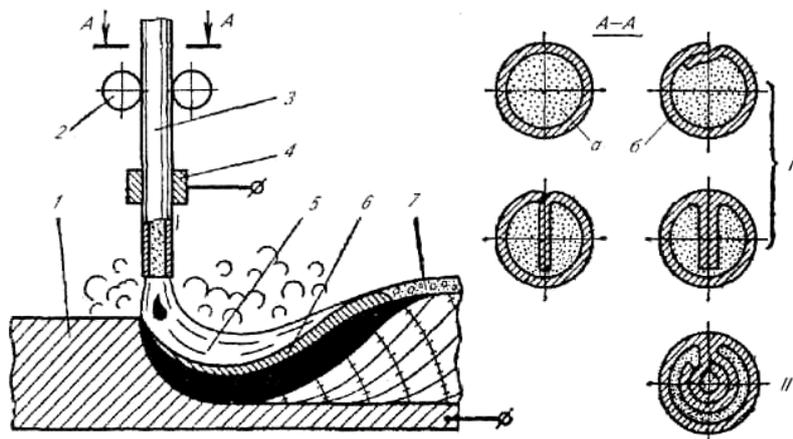


Рисунок 3.4. Схема электродуговой наплавки самозащитной порошковой проволокой: *a* — порошковая шихта; *б* — металлическая оболочка; *I* — однослойная проволока; *II* — двухслойная проволока; *1* — обрабатываемая поверхность; *2* — подающий механизм; *3* — порошковая проволока; *4* — токоподвод; *5* — электрическая дуга; *6* — расплавленный шлак; *7* — затвердевший шлак

Сущность процесса дуговой **наплавки под слоем флюса** заключается в применении непокрытой наплавочной проволоки и гранулированного флюса, насыпаемого впереди дуги слоем определенной толщины (рисунок 3.5). Наплавку ведут дугой, горящей под слоем флюса в пространстве газового пузыря, образующегося в результате выделения паров и газов в зоне дуги. Сверху пузырь ограничен пленкой расплавленного шлака, снизу — сварочной ванной.

Наплавка под слоем флюса проводится плавящимся электродом автоматически или по-

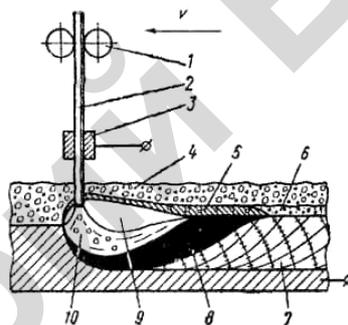


Рисунок 3.5. Схема электродуговой наплавки под слоем флюса: *1* — подающий механизм; *2* — наплавочный электрод; *3* — токоподвод; *4* — гранулированный флюс; *5* — расплавленный флюс; *6* — затвердевший флюс; *7* — наплавленный слой; *8* — сварочная ванна; *9* — газовый пузырь; *10* — дуга

лаутоматически и отличается наиболее высокой производительностью от других дуговых способов.

При дуговой **наплавке в среде защитных газов** применяют два способа газовой защиты: струйную местную защиту и общую защиту в камерах.

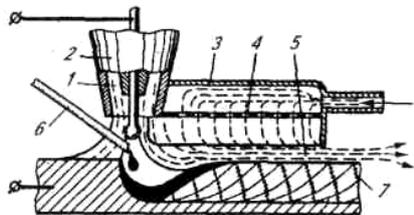


Рисунок 3.6. Схема электродуговой наплавки в среде защитных газов:
1 — основной защитный газ; 2 — сопло;
3 — корпус местной камеры; 4 — сетка;
5 — дополнительный защитный газ;
6 — наплавляемый материал;
7 — наплавленное покрытие

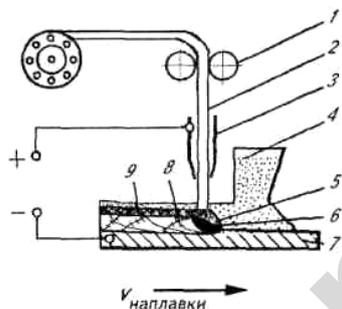


Рисунок 3.7. Схема электрошлаковой наплавки: 1 — подающий механизм; 2 — наплавочный материал; 3 — токоподвод-мундштук; 4 — гранулированный шлак; 5 — шлаковая ванна; 6 — сварочная ванна; 7 — обрабатываемая поверхность; 8 — наплавленный металл; 9 — корочка шлака

При наплавке со струйной защитой обеспечивается защита только зоны расплавления. При этом возможен подсос воздуха в реакционную зону. Поэтому (с точки зрения защиты ванны) ее нельзя признать совершенной. Для улучшения защиты в ряде случаев, особенно при нанесении покрытий из активных металлов применяют местные камеры (рисунок 3.6).

Электрошлаковая наплавка осуществляется в условиях непрерывной подачи и расплавления электродной проволоки (или ленты) внутри слоя жидкого шлака, разогреваемого проходящим через него электрическим током, подведенным между основным металлом и наплавочным электродом (рисунок 3.7).

К преимуществам способа электрошлаковой наплавки относится следующее:

- высокая экономичность, возрастающая с увеличением толщины наплавляемого слоя;
- меньший расход шлака, чем при наплавке под слоем флюса;

– возможность наплавки высокоуглеродистых и других материалов, обладающих высокой чувствительностью к образованию трещин, что обеспечивается низкой скоростью охлаждения наплавленного металла;

– относительная простота процесса наплавки.

Отличительной особенностью данного вида наплавки от аналогичного типа сварки является то, что последняя предусматривает выполнение швов вертикального расположения, в то время как при электрошлаковой наплавке наносят наплавленный слой, расположенный в нижнем положении.

Плазменная наплавка. Наплавка этим способом включает возникновение между основным металлом и электродом (катодом) обжатой электрической дуги, обеспечивающей переход в плазменное состояние рабочего газа, подаваемого в зону дуги. При этом вытекающая из сопла горелки высокотемпературная плазменная струя обеспечивает плавление наплавочного материала (рисунок 3.8). Для образования плазмы используют смесь гелия (75 %) с аргоном (25 %), а в качестве защитного газа применяют аргон. При наплавке в условиях поперечных колебаний плазменной горелки получают валик шириной до 64 мм. В качестве наплавочного материала используют коррозионно-стойкую сталь, никель и его сплавы, сплавы меди и др.

Лазерная наплавка. Для лазерной наплавки, которая активно развивается в последние годы, применяются импульсные твердотельные лазеры и лазеры непрерывного действия с активным элементом, заполненным углекислым газом с добавками азота.

В современных твердотельных лазерных сварочно-наплавочных установках в качестве активного элемента используют оптическое стекло с примесью неодима или других редкоземельных элементов,

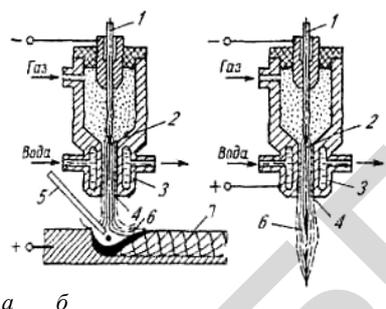


Рисунок 3.8. Дуговые плазменные горелки прямого (а) и косвенного (б) действия: 1 — вольфрамовый катод; 2 — дуга; 3 — сопло; 4 — канал сопла; 5 — наплавляемый материал; 6 — плазменная струя; 7 — наплавленный слой

что позволяет повысить выходную мощность излучения. Твердотельные лазеры для сварки-наплавки работают в импульсном и импульсно-периодическом режимах излучения (рисунок 3.9, а, б).

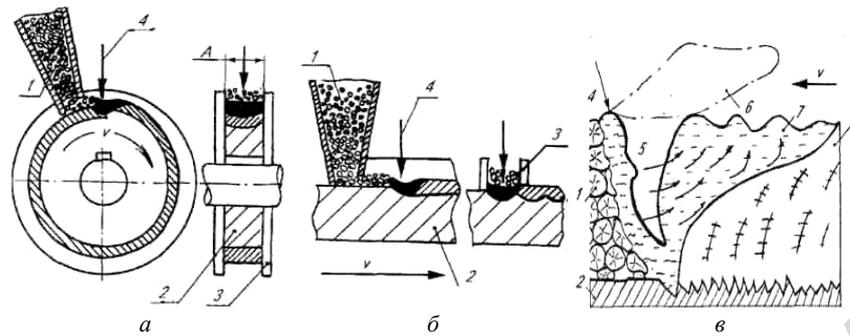


Рисунок 3.9. Схема радиальной (а) и торцевой (б) лазерной наплавки, продольное сечение сварочной ванны при лазерной наплавке порошкового сплава (в): 1 — порошковый наплавочный материал; 2 — обрабатываемая поверхность; 3 — кристаллизатор; 4 — излучение оптического квантового генератора; 5 — парогазовый канал; 6 — плазменный факел; 7 — сварочная ванна; 8 — наплавленный слой

Газовые сварочные лазеры обладают более высокой выходной мощностью и работают в непрерывном и импульсном режимах. Плотность энергии в пятне нагрева очень высока и достигает 10^6 Вт/см² и более.

При такой интенсивности теплового потока скорость нагрева материала значительно превышает скорость отвода теплоты за счет теплопроводности. При этом происходят процессы локального глубокого проплавления материала.

Схема формирования наплавленного слоя показана на рисунке 3.9, в. Сварочная ванна имеет характерную форму, вытянутую в направлении сварки. В головной части ванны расположен канал или кратер 5, заполненный парами металла. Эта область наиболее яркого свечения. На передней стенке канала образуется слой расплавленного металла, который периодически перемещается сверху вниз. Перенос расплавленного металла из головной части в хвостовую происходит преимущественно по боковым стенкам канала. В хвостовой части ванны расплавленный металл завихряющимся

потоками поднимается вверх и частично выносится на поверхность сварочной ванны. Над поверхностью сварочной ванны наблюдается ярко светящееся облако — плазменный факел *б*, размеры и яркость свечения которого периодически изменяются с частотами порядка сотен герц. При значительных скоростях лазерной наплавки факел отклоняется в сторону, противоположную направлению наплавки, на 20–60°.

Область применения лазерной наплавки — изготовление режущего инструмента (рисунок 3.10), упрочнение рабочих поверхностей клапанов двигателей внутреннего сгорания, местное упрочнение рабочих поверхностей штампов и других тяжело нагруженных деталей в труднодоступных местах. Возможности этого метода непрерывно возрастают и расширяются.

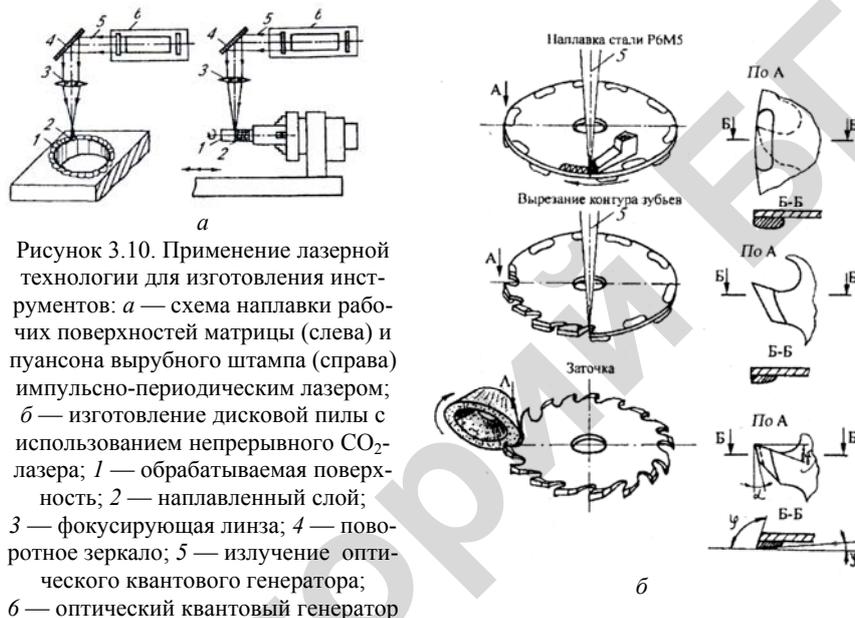


Рисунок 3.10. Применение лазерной технологии для изготовления инструментов: *a* — схема наплавки рабочих поверхностей матрицы (слева) и пуансона вырубного штампа (справа) импульсно-периодическим лазером; *б* — изготовление дисковой пилы с использованием непрерывного CO₂-лазера; 1 — обрабатываемая поверхность; 2 — наплавленный слой; 3 — фокусирующая линза; 4 — поворотное зеркало; 5 — излучение оптического квантового генератора; б — оптический квантовый генератор

Основной недостаток лазерной наплавки — низкие значения КПД установок (1–3 % — для твердотельных и 10–30 % — для газовых) и небольшая их выходная мощность (15–2 000 Вт).

3.3. Плакирование

Плакирование — процесс нанесения на поверхность основного металла или сплава другого металла или сплава, устойчивого к агрессивной среде и механическому воздействию. Соединить два металла между собой можно литьевым, а также прокатным и недеформированным плакированием.

Горячее погружение (литьевое плакирование) — один из самых старых методов получения покрытий с целью защиты от коррозии металла-основы. Как правило, этим методом получают покрытия из легкоплавких металлов: цинка, олова, алюминия и др. Однако стали, оцинкованные горячим погружением, имеют повышенную износостойкость вследствие образования твердого промежуточного Fe–Zn слоя.

Плакирование прокаткой. Наибольшее применение находит способ совместной прокатки двух металлов, из которых один выполняет функцию защитного слоя. Для плакирования применяются металлы или сплавы, обладающие хорошей свариваемостью. К ним относятся углеродистые и кислотоупорные стали, дуралюмин, сплавы меди. В качестве плакирующего материала используются коррозионно-стойкие стали, алюминий, никель, титан, тантал и др.

Плакирование взрывом. Весьма эффективным источником энергии для соединения основы с покрытием является сила взрыва (рисунок 3.11). При этом методом можно соединять металлы, которые иначе соединить невозможно. При сварке взрывом соединение осуществляется в результате вызванного взрывом соударения быстро движущихся соединяемых деталей. На жестком основании *1* (рисунок 3.11, *а*) устанавливают одну из свариваемых пластин *2*. Вторую пластину *3* располагают под углом к плоскости пластины *2*. На поверхности пластины *3* располагают заряд *4* и детонатор *5*. В качестве заряда используют гексоген, обеспечивающий скорость детонации 6 600 м/с и давление 12,7 ГН/м². Взрыв осуществляется с помощью детонатора *5*, расположенного на краю пластины *3*. Соединение материала покрытия с основой образуется под действием давления взрывной волны на пластину-покрытие *3*, прижимающей ее с огромной силой к пластине-основе *2*. При соударении пластин между ними образуется кумулятивная (направленная) струя, которая разрушает на своем пути и уносит с соединяемых поверхностей оксидные пленки и другие поверхностные загрязнения.

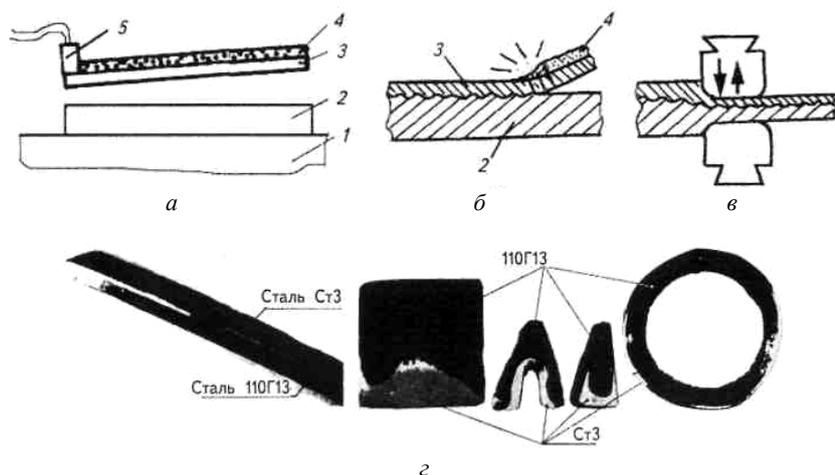


Рисунок 3.11. Схема плакирования металла методом сварки взрывом: *а* — подготовка свариваемых элементов; *б* — сварка взрывом; *в* — обработка давлением полученного биметалла; *г* — варианты профиля биметаллического материала; 1 — жесткое основание; 2 — обрабатываемая поверхность; 3 — материал покрытия; 4 — взрывчатое вещество; 5 — детонатор

При сжатии контактных поверхностей происходит некоторое взаимное смещение их одной относительно другой. В результате указанных явлений образуется сварное соединение. Этот способ нанесения покрытий можно применять для изготовления заготовок при прокатке биметаллов, плакировании поверхностей конструкционных сталей металлами и сплавами с особыми физическими и химическими свойствами.

Толщина плакирующего слоя может составлять от 3 до 60 % толщины основного металла. Получаемые двухслойные материалы могут подвергаться всем видам обработки.

3.4. Напыление покрытий

Напыление — процесс нанесения покрытия на поверхность детали с помощью высокотемпературной скоростной струи, содержащей частицы порошка или капли расплавленного напыляемого материала, осаждающиеся на основном металле при ударном столкновении с его поверхностью.

Первоначально напыление покрытий осуществляли с помощью истекающей из сопла горелки струи воздуха или нагретого газа, обеспечивающей мелкое распыление расплавленного металла и его осаждение на поверхности изделия. Этот способ впоследствии развился в технологию распыления жидких расплавов, широко используемую в современной порошковой металлургии. Первые газотермические покрытия были получены в начале XX в. М.У. Шоопом, который распылил расплавленный металл струей газа и, направив этот поток на образец — основу, получил на ней слой покрытия. По имени автора этот процесс называли шоопированием, он был запатентован в Германии, Швейцарии, Франции и Англии. Конструкция первого газопламенного проволочного металлатора Шоопа относится к 1912 г., а первого электродугового проволочного металлатора — к 1918 г.

В СССР газовую металлизацию стали применять в конце 20-х гг. прошлого века, а в конце 30-х гг. она была успешно заменена электродуговой металлизацией. Аппаратуру для электродуговой металлизации создали Н.В. Катц и Е.М. Линник.

Создание в конце 50-х гг. надежной техники генерирования низкотемпературной плазмы позволило разработать первые плазмотроны для нанесения покрытий из проволоки и порошков. Плазменное напыление резко повысило качество газотермических покрытий, поскольку появилась возможность в широких масштабах управлять энергетикой процесса и создавать покрытия практически из любых материалов.

Нанесение покрытий испарением и конденсацией в вакууме впервые было применено в 20-х гг. прошлого столетия для получения тонких пленок (от 1 до 10 нм) в оптике и радиотехнической промышленности.

История технологии напыления насчитывает уже десятки лет, в течение которых совершенствовался способ упрочнения деталей машин, разрабатывались новые источники нагрева, имеющие высокие энергетические характеристики; создавалась аппаратура для непрерывной подачи напыляемого материала в виде проволоки или порошка; разрабатывалось и изготовлялось комплектное оборудование, типы и модификации которого к настоящему времени стали достаточно многочисленными.

Значительное место в технологии восстановления и поверхностного упрочнения получили методы нанесения покрытий напылением. Существуют две разновидности этого процесса. В первом случае напыление осуществляют газодинамическим методом частицами материала покрытия размером 10–150 мкм. Во втором — образование покрытия происходит при пониженном давлении за счет конденсации атомов или ионов на поверхности изделия (детали).

Двухфазный газопорошковый поток может иметь температуру ниже температуры рекристаллизации напыляемых частиц. В этом случае метод напыления является холодным газодинамическим напылением. Процессы напыления, в которых частицы потоками горячих газов разогреваются до температур плавления, называются газотермическими.

Метод холодного газодинамического напыления (ХГН). Для осуществления ХГН в специальной установке частицы порошка разгоняются воздушной струей до сверхзвуковой скорости, бомбардируют основу и образуют на ней слой покрытия (рисунок 3.12).

Транспортирующий поток (осушенный воздух) захватывает напыляемый порошок 7 в дозаторе барабанного типа 2. Концентрация порошка в потоке определяется производительностью дозатора, давлением и температурой транспортирующего потока. Напорный поток подогревается нагревателем 8 для регулирования скорости напыления и компенсации снижения температуры на выходе из сверхзвукового сопла 4 вследствие расширения воздуха. Обрабатываемое изделие 6 размещается в пылеизолирующей камере 9. Особенностью покрытия, полученного методом ХГН, выгодно

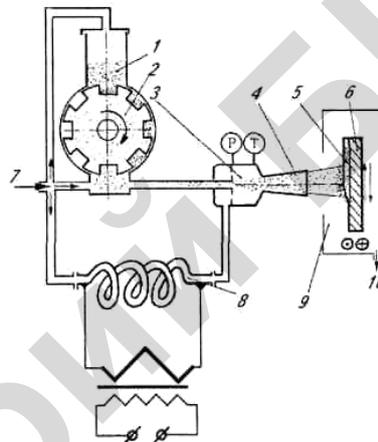


Рисунок 3.12. Схема холодного газодинамического напыления:
 1 — напыляемый порошок; 2 — дозатор-смеситель; 3 — форкамера; 4 — сверхзвуковое сопло; 5 — покрытие;
 6 — обрабатываемая поверхность;
 7 — подача газа (воздуха);
 8 — подогрев напорного потока;
 9 — камера; 10 — откачка воздуха

отличающей его от других газодинамических методов, является полное отсутствие термического воздействия на основу и напыляемый порошок.

Газотермическое напыление. При нанесении покрытий методами газотермического напыления материал покрытия подвергают нагреву и плавлению каким-либо источником теплоты, а затем диспергируют и разгоняют газовым потоком. На поверхность изделия или основы напыляемый материал поступает в диспергированном состоянии в виде мелких расплавленных или пластифицированных частиц, которые, ударяясь об нее, деформируются и закрепляются, накладываясь одна на другую, и образуют слоистое покрытие.

Для получения газотермических покрытий сложного состава необходимые компоненты заранее вводят в напыляемые частицы. В зависимости от источника теплоты различают следующие методы газотермического нанесения покрытий: электродуговую металлизацию, газопламенное напыление, детонационное или детонационно-газовое напыление и плазменное напыление. В настоящее время развивается газотермическое нанесение покрытий при пониженном давлении в контролируемой атмосфере или в динамическом вакууме, когда разрежение создается интенсивной непрерывной откачкой атмосферы камеры. Этот процесс реализуют для плазменного напыления и дуговой металлизации.

Технологию газотермического напыления выгодно применять при любых масштабах и видах производства — от индивидуального и малосерийного до высокопроизводительного автоматизированного. Высокую эффективность и универсальность этих методов определяют следующие принципиальные их особенности:

- возможность нанесения покрытий из различных материалов: чистых металлов и сплавов на их основе, интерметаллидных соединений, оксидов, органических веществ и ряда других материалов, в том числе в различных сочетаниях;

- возможность регулирования в процессе напыления состава материала и структуры покрытия от обычной до мелкокристаллической и аморфной, что дополнительно сообщает им комплекс чрезвычайно ценных свойств;

- возможность нанесения покрытий на самых разных конструкциях и материалах: металлах, стекле, керамике, пластмассах, тканях, бумаге и т.п.;

– отсутствие деформации и снижения прочности самого изделия, на которое наносится покрытие, поскольку процесс напыления не вызывает его существенного нагрева;

– высокая производительность, которая для различных процессов колеблется от 1 до 20 кг/ч распыленного материала.

С помощью современных технологий нанесения газотермических покрытий появилась возможность получения материалов и покрытий с уникальными свойствами, которые необходимы для развития новой техники.

Металлизация напылением заключается в том, что на заранее подготовленную поверхность любой формы наносят металлическое покрытие путем распыления жидкого металла струей сжатого воздуха. Для этого используются специальные аппараты — металлзаторы.

В зависимости от источника тепла, используемого для расплавления металла, различают газовую, электрическую и плазменную металлизацию. Металл может подаваться в аппарат в виде проволоки, порошка или ленты. Наибольшее распространение получили металлзаторы проволочного типа, меньшее — порошковые.

На рисунке 3.13 дана схема напыления металла с помощью электродугового аппарата (*электродуговое напыление*). Две проволоки 1, предназначенные для расплавления, непрерывно со скоростью 2,5–3,5 м/мин подаются в направляющие наконечники 2 при помощи роликов подающего механизма 3. Концы проволок, выходя из наконечников, пересекаются и расплавляются в электрической дуге 4. Струя сжатого до 400–700 кПа воздуха выходит из сопла 5, распыляет металл на мельчайшие частицы, которые, двигаясь в струе воздуха со скоростью 75–200 м/с, попадают на поверхность основного металла 6, образуя слой покрытия 7. Размеры частиц колеблются в очень широких пределах (10–70 мкм) в зависимости от режима металлизации и свойств распыляемого металла.

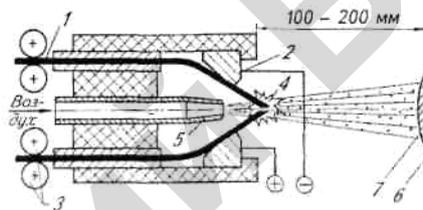


Рисунок 3.13. Схема процесса электродуговой металлизации

К достоинствам метода металлизации относится возможность наращивания на шейки валов машин, станины станков и другие детали слоя стали толщиной до 15 мм и более с требуемыми физико-механическими свойствами. Нанося слои металлов со специальными свойствами, можно повысить не только износостойкость деталей, но и придавать им другие эксплуатационные свойства, например, жаропрочность или коррозионную стойкость. Первоначальные свойства основного металла вследствие незначительного нагрева в процессе напыления не изменяются. Достоинством металлизации являются также сравнительная простота и малая стоимость.

К основным недостаткам металлизации относятся: хрупкость нанесенного слоя; недостаточная прочность сцепления с металлоосновой; снижение механической и особенно усталостной прочности деталей.

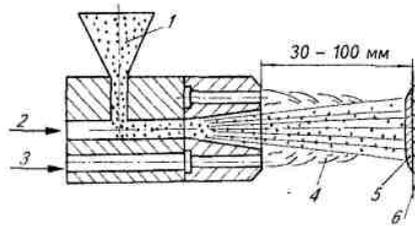


Рисунок 3.14. Схема процесса газопламенного напыления:
 1 — напыляемый порошок; 2 — транспортирующий газ (азот); 3 — смесь горючего газа и кислорода;
 4 — факел; 5 — покрытие;
 6 — обрабатываемая поверхность

Газопламенное напыление. Обобщенная схема процесса газопламенного напыления показана на рисунке 3.14. Горючий газ и кислород (реже воздух) 3 подают в смесительную камеру, из которой горючая смесь поступает в сопловое устройство и далее поджигается на выходе из него. Образуется факел газового пламени 4.

Распыляемый материал в виде порошка или проволоки подают по оси газопламенной струи. Такой способ подачи способствует более интенсивному нагреву и распылению материала.

Плазменное напыление. Создание надежной техники генерирования низкотемпературной плазмы позволило для нанесения покрытий использовать плазмотроны. В настоящее время это один из наиболее развитых процессов плазменной обработки, позволяющий не только упрочнять поверхность конструкционных материалов, но и создавать новые композиционные материалы и покрытия, которые не могут быть получены другими методами.

Для нанесения покрытия плазменным напылением материал покрытия вводят в струю плазменного столба дуги, где он нагревается и ускоряется по направлению движения к материалу основы.

Плазма — это частично или полностью ионизованный газ, состоящий из положительно и отрицательно заряженных частиц, суммарный заряд которых равен нулю. Носителями зарядов в плазме являются электроны и положительно заряженные ионы. Наряду с ионами и электронами в плазме могут содержаться неионизированные атомы или молекулы. Между плазмой и газом трудно провести резкую границу. Плазма подчиняется

большинству газовых законов и ведет себя во многих отношениях как газ. Однако она отличается от газа электропроводностью и возможностью взаимодействия с магнитными полями. В дуговых плазменных распылителях (рисунок 3.15) источником нагрева газа является дуга, горящая между водоохлаждаемыми электродами.

В верхней части плазмотрона располагают стержневой электрод 7 из вольфрама или другого тугоплавкого металла. В нижней части находится электрод в виде соплового устройства 6, который обычно изготавливают из меди. К электродам подводят напряжение от источника постоянного тока.

Порошок подают в радиальном направлении в различные участки плазменного распылителя: в плазменную струю ниже среза сопла, на срез сопла или непосредственно в сопло. Наиболее эффективна подача в сопло выше расположения анодного (или катодного) пятна. Такую подачу порошка называют доанодной или в столб дуги. При высокой энтальпии плазменной струи порошок успевает прогреться при его подходе к срезу сопла.

Плазменное напыление с распылением проволоки проводят двумя способами (рисунок 3.16): нейтральной проволокой и проволокой-анодом. Подача проволоки производится радиально. Нагрев,

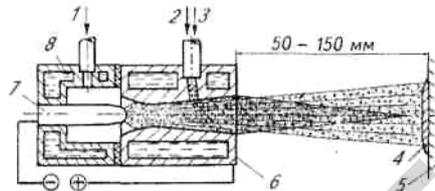


Рисунок 3.15. Схема процесса плазменного порошкового напыления:
1 — плазмообразующий газ; 2 — напыляемый порошок; 3 — транспортирующий газ; 4 — покрытие; 5 — обрабатываемая поверхность; 6 — медный анод; 7 — вольфрамовый катод; 8 — система охлаждения

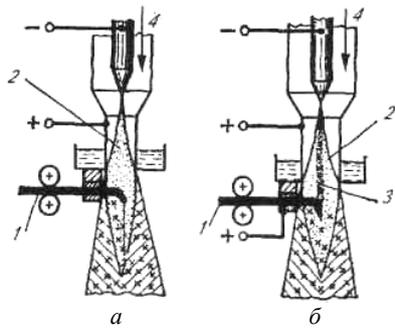


Рисунок 3.16. Схема процесса плазменного напыления материалом проволоки: *а* — нейтральная проволока; *б* — проволока-анод; *1* — механизм подачи проволоки; *2* — основная дуга; *3* — вспомогательная дуга; *4* — плазмообразующий газ

плавление и распыление нейтральной проволоки осуществляются плазменной струей. Нагрев и плавление проволоки во втором способе происходят преимущественно за счет выделения тепла в анодном пятне.

Детонационное напыление. Покрытия этим методом получают с помощью установки, принципиальная схема которой приведена на рисунке 3.17. Она состоит из открытого с одного конца ствола 2, механизма подачи напыляемого порошка 1, газовой камеры, в которой регулируется подача горючего и нейтрального газов

и инициируется взрыв с помощью свечи зажигания 4. Процесс детонационного напыления осуществляется циклически. Из камеры 3 ствол 2 заполняется смесью газов, способных детонировать (рисунок 3.17, *б, I*). Транспортирующим газом — азотом 5 в ствол подается заданная порция напыляемого порошка, после чего закрывается затвор *б* (рисунок 3.17, *б, II*); одновременно вырабатывается инициирующий импульс, который подается на свечу зажигания 2 (рисунок 3.17, *б, III*). Возникающие при воспламенении горючего газа тепловые волны порождают ударную, а затем и детонационную волну.

При истечении продукты детонации в виде сверхзвуковой струи увлекают напыляемые частицы, которые нагреваются и ускоряются. Формируется двухфазный поток, состоящий из продуктов детонации и напыляемых частиц. При этом могут иметь место процессы их плавления и испарения.

При напылении материалов однородного химического состава, например, металлов или оксидов, покрытие может формироваться как из практически полностью расплавленных частиц, так и из смеси расплавленного и нерасплавленного материалов. При напылении некоторых композиционных материалов, например, твердого

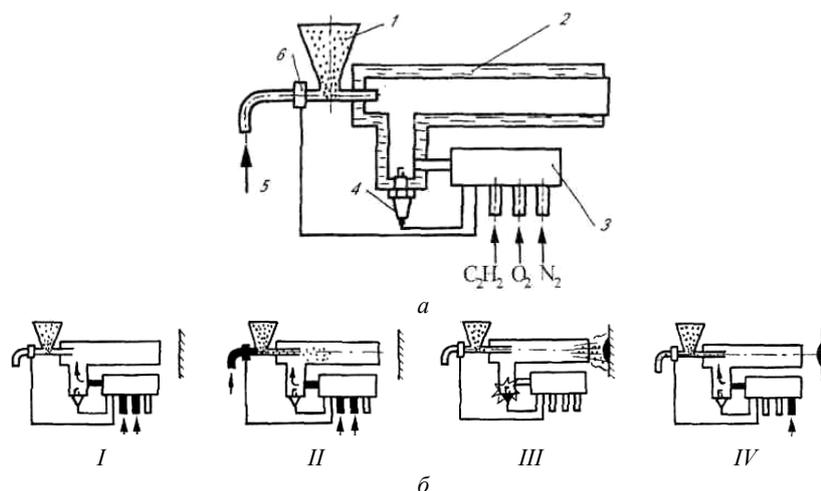


Рисунок 3.17. Схема установки для детонационного напыления (а) и схема процесса (б): 1 — механизм подачи порошка; 2 — ствол; 3 — камера; 4 — свеча зажигания; 5 — транспортирующий газ; 6 — затвор; I — подача горячего газа; II — подача порции порошка; III — воспламенение горячего газа; IV — продувка ствола инертным газом

сплава ВК, напыление осуществляется из смеси расплавленного порошка кобальта и твердых нерасплавленных частиц карбида вольфрама.

В течение одного цикла (0,2–0,5 с) на поверхность основы наносится 30–40 мг распыляемого вещества. После предварительной продувки инертным газом, исключая возможность самопроизвольного воспламенения при контакте с горячими продуктами детонации, ствол вновь заполняется горячей смесью (рисунок 3.17, б, IV).

Преимущества детонационных покрытий по сравнению с плазменными и газоплазменными объясняются существенным отличием механизма формирования покрытия. Определяющую роль играет то, что в конце двухфазного потока сосредотачиваются наиболее крупные непроплавленные частицы, которые взаимодействуют с покрытием, сформированным из частиц, входящих в начало и середину потока. В результате имеют место эффекты абразивного воздействия и ударного прессования, увеличивающие плотность

уже сформированного покрытия. Указанные эффекты могут проявляться и при взаимодействии двухфазного потока с покрытием, сформированным в результате предыдущего выстрела.

Еще одним существенным по сравнению с плазменным отличием детонационного напыления является значительно большая концентрация присутствующих частиц в момент формирования покрытия. Это, в частности, усиливает проявление эффекта ударного прессования. Более высокие, чем при плазменном напылении, скорости частиц делают возможным выделение значительной энергии при ударе. В результате происходит повышение температуры частиц и температуры в зоне контакта, что делает возможным напыление мелкодисперсных порошков диаметром ~ 1 мкм.

Нанесение покрытий методом испарения и конденсации в вакууме впервые было применено для получения тонких пленок (от 1 до 10 нм) в оптической и радиотехнической промышленности. Этим методом можно наносить покрытия сложного состава. Для этого смешивают потоки пара разных компонентов или создают условия для синтеза вещества покрытия путем химического взаимодействия парового потока с окружающей атмосферой разреженного газа. Например, таким способом получают покрытия из оксидов, карбидов, нитридов и других соединений.

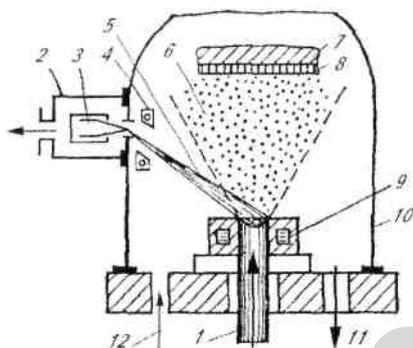


Рисунок 3.18. Обобщенная схема процесса вакуумного конденсационного напыления покрытий: 1 — распыляемый материал; 2 — камера источника энергии; 3 — источник энергии; 4 — система стабилизации и фокусировки энергетического потока; 5 — поток энергии; 6 — поток напыляемых частиц; 7 — обрабатываемое изделие; 8 — покрытие; 9 — водоохлаждаемый тигель; 10 — рабочая камера; 11 — откачка; 12 — ввод активных газов

с окружающей атмосферой разреженного газа. Например, таким способом получают покрытия из оксидов, карбидов, нитридов и других соединений.

Схема процесса вакуумного конденсационного напыления покрытий представлена на рисунке 3.18.

Покрытия при вакуумном конденсационном напылении формируются из потока частиц, находящихся в атомарном, молекулярном или ионизированном состояниях. Поток частиц получают распылением материала посредством воздействия на него

различными энергетическими источниками. Для целей подвода энергии к распыляемому материалу используют резистивный метод, высокочастотный индукционный и электродуговой нагрев, а также воздействие лазерного и электронного излучений, электрический разряд и др. В зависимости от концентрации подводимой энергии различают распыление наносимого материала методами: термического испарения, взрывного испарения-распыления и ионного распыления твердого материала. Процесс вакуумного конденсационного напыления проводят в жестких герметичных камерах при давлении 13,3–133 Па. Благодаря этому обеспечивается необходимая длина свободного пробега напыляемых частиц и защита их и основного материала от взаимодействия с газами, составляющими воздушную атмосферу. Введение в камеру активных газов позволяет перейти к способу вакуумного реакционного напыления покрытий. Напыляемые частицы в потоке или на поверхности конденсации вступают в химическое взаимодействие с активными газами (кислородом, азотом, угарным газом и др.) и образуют соответствующие соединения: оксиды, нитриды, карбиды и др.

Движущей силой переноса частиц в направлении к поверхности напыления является разность парциальных давлений паровой фазы. Наиболее высокие давления пара, достигающие 133 Па и более, наблюдаются вблизи поверхности распыления (испарения). Это и обуславливает перемещение частиц в направлении напыляемого изделия, где давление паров минимально.

Преимущества вакуумного конденсационного напыления следующие:

- покрытия имеют высокие физико-механические свойства;
- метод обеспечивает получение покрытий из синтезированных соединений (карбидов, нитридов, оксидов и др.);
- покрытия можно наносить в виде тонких и равномерных слоев;
- можно наносить покрытия на основе широкого класса неорганических материалов;
- технологические процессы, связанные с вакуумным конденсационным напылением, не загрязняют окружающую среду и не нарушают экологию. В этом отношении они выгодно отличаются от химических и электролитических методов нанесения тонких покрытий.

К недостаткам методов вакуумного конденсационного напыления следует отнести:

- невысокую производительность процесса (скорость конденсации около 1 мкм/мин);
- сложность технологии и оборудования.

3.5. Электрофизические методы нанесения покрытий

Электрофизические методы нанесения покрытий характеризуются высоким уровнем концентрации энергии, большими значениями коэффициента использования материала и коэффициента полезного действия. Они основаны на сочетании концентрированного теплового и механического воздействий на обрабатываемые материалы и обеспечивают высокое качество наносимых покрытий.

Электроэрозионный метод нанесения покрытий основан на явлении полярного переноса частиц металла с анода на катод во время разрыва электрической цепи. Электрический разряд происходит при высоком напряжении между катодом K и анодом A через небольшой зазор, оставленный между ними (рисунок 3.19, a). Поток электронов устремляется от катода через воздушный промежуток к аноду. Количество электронов на пути их движения увеличивается за счет «выбивания» электронов из молекул воздуха. Анод «бомбардируется» лавиной электронов, в результате чего происходит пробой

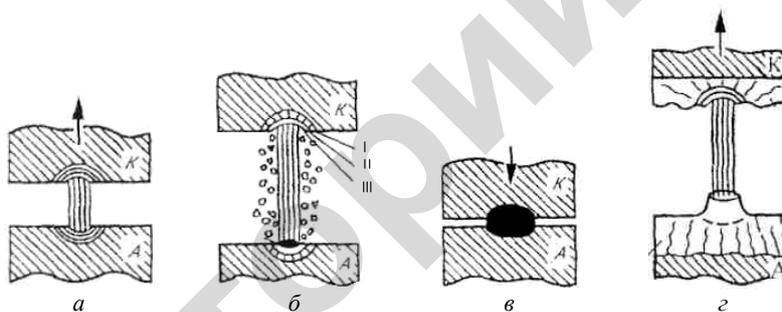


Рисунок 3.19. Схема процесса электроэрозионного нанесения покрытий: пробой межэлектродного промежутка (a); образование эрозионных лунок на аноде A и катоде K ($б$); контакт электродов ($в$); формирование нароста на аноде и лунки на катоде ($г$); I — зона взаимной кристаллизации; 2 — легированный

воздушного промежутка и появляется искра. При этом сила тока значительно возрастает. Развитие разряда в искровом промежутке сопровождается появлением ударной волны. При разводе электродов после пробоя воздушного промежутка ток в цепи мгновенно прекращается. Периодически соединяя и разводя катод и анод, можно повторять описанный процесс.

Искровой разряд оказывает на металл импульсное тепловое и механическое воздействия. Поток электронов приводит к локальному разогреву электрода, а поперечное магнитное поле создает высокое давление в плазменном шнуре разряда. Температура в нем достигает 5 000–7 000 °С. В результате на поверхности электродов появляются эрозионные лунки, в которых можно выделить три зоны (рисунок 3.19, б): испарения *I*, плавления *II* и напряженного состояния *III*. Зона напряженного состояния возникает за счет волны термических и термомеханических напряжений в результате импульсного нагрева и реактивного действия плазменной струи. Механические напряжения в эрозионных лунках весьма значительны и приводят к хрупкому разрушению поверхностного слоя материала электродов. При осуществлении процесса с вибрирующими электродами хрупкое разрушение их поверхности происходит также и за счет усталости металла. Эрозия металла приводит к выбросу продуктов эрозии в межэлектродный зазор. Перенос металла с анода на катод контролируется соотношением эрозии материалов анода и катода:

$$\Delta^{\text{a}} \gg (\Delta_{\text{o}}^{\text{e}} + \Delta_{\text{к}}^{\text{e}}),$$

где Δ^{a} — эрозия анода; $\Delta_{\text{o}}^{\text{e}}$, $\Delta_{\text{к}}^{\text{e}}$ — эрозия катода соответственно в твердой и жидко-паровой фазах.

В микрованне на катоде происходит интенсивное перемешивание и химическое взаимодействие материалов катода с перенесенным материалом анода. Механический контакт электродов (рисунок 3.19, в) также сопровождается интенсивным химическим взаимодействием, которому сопутствуют схватывание электродов и перенос материала с катода на анод.

После искрового процесса на катоде образуется углубление, а на аноде — нарост (рисунок 3.19, г). Электроэрозионное упрочнение поверхности деталей обусловлено термическим воздействием искрового

или дугового электрического разряда на деталь, т. е. скоростной закалкой, поверхностным легированием материала детали элементами, входящими в состав анода (упрочняющего материала), а также азотом воздуха. Упрочненный слой отличается высокой твердостью, обусловленной присутствием в нем нитридов и карбонитридов.

Электротермомеханическое нанесение покрытий. Получение покрытий методом электроконтактной термомеханической приварки (припекания) осуществляется при использовании в качестве присадочного металла проволоки, ленты или порошка.

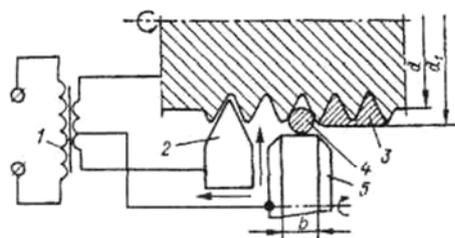


Рисунок 3.20. Схема электроконтактной приварки покрытия: 1 — трансформатор; 2 — высаживающая пластина; 3 — покрытие; 4 — наносимый материал (проволока); 5 — роликовый электрод

При приваривании проволоочной присадки поверхность детали (рисунок 3.20) высаживается электромеханическим способом. Высадка металла производится пластиной 2 из твердого сплава с получением на поверхности канавки треугольного профиля. Сила тока при высадке составляет до 600 А, усилие прижатия инструмента до 1 000 Н, скорость подачи проволоки 1,5 мм на оборот. В образовавшуюся высаженную спиральную канавку приваривается дополнительный металл в виде стальной проволоки.

Для приваривания присадочного металла между высаженной поверхностью детали и роликовым электродом 5 помещают стальную проволоку 4 и пропускают электрический ток большой силы (1 400–2 000 А) и низкого напряжения (4–6 В). В месте контакта происходит интенсивный разогрев металла. Под действием усилия инструмента (500–600 Н) развивается пластическая деформация проволоки с заполнением высаженного профиля. Скорость вращения детали при этом должна быть 0,4–1,0 м/мин. При большем диаметре проволоки применяется меньшая скорость. При высоком удельном давлении и температуре около 1 000–1 200 °С происходит сварка, приводящая к увеличению первоначального размера детали d до d_1 .

Таким образом, в основе этого способа получения покрытия лежит соединение металлов, основанное на сварке под давлением.

При этом способе отсутствуют пороки, связанные с переходом металла из твердой фазы в жидкую и обратно (пережог, усадочные напряжения и раковины, газовые поры, рыхлость и кристаллические трещины).

При термомеханическом электроконтактном нанесении порошковых покрытий основной технологической схемой является прокатка порошкового слоя роликовым электродом (рисунок 3.21). Для упрочнения торцевых поверхностей применяют электроды конической формы.

Плотность тока при обработке самофлюсующихся покрытий составляет 300 А/мм^2 , давление на электроды не превышает $35\text{--}40 \text{ МПа}$. Эти параметры обеспечивают максимальное тепловыделение лишь на участках наибольшего электросопротивления обрабатываемого порошкового слоя, т. е. в местах контакта частиц между собой и с основой. В результате формирование структуры покрытия происходит за счет спекания частиц в присутствии жидкой фазы в местах контакта. Отдельные частицы свариваются между собой и с основой. Механическая активация процесса способствует завариванию пор. Уплотнение покрытия осуществляется путем взаимного проскальзывания и поворота частиц по оплавленным поверхностям контакта. Таким образом, в структуре покрытия сохраняется исходная дисперсность фаз порошкового сплава.

Процесс нанесения покрытия без полного расплавления наносимого сплава получил наименование электроконтактного припекания покрытий.

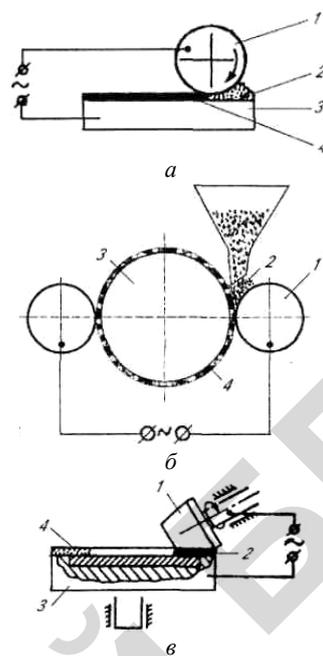


Рисунок 3.21. Термомеханическое припекание порошковых покрытий на плоских (а), цилиндрических (б) и торцевых (в) поверхностях: 1 — электрод роликовый; 2 — наносимый порошок; 3 — обрабатываемая поверхность; 4 — покрытие

Электроконтактное припекание покрытий широко применяется для обработки предварительно сформированных покрытий. Порошок с помощью плазмы или газопламенного устройства напыляют на поверхность заготовки, после чего последняя подвергается воздействию давления с одновременным пропусканием электрического тока. Указанный способ позволяет эффективно упрочнять крупногабаритные детали, для которых иная технология оплавления после напыления практически невозможна. Электроконтактное припекание предварительно напыленных покрытий позволяет получать слои с высокими физико-механическими свойствами, существенно превосходящими оплавленные покрытия.

Магнитно-импульсный метод заключается в использовании импульсных электродинамических сил, которые могут быть приложены к слою предварительно нанесенного порошкового покрытия (магнитно-импульсная обработка) или воздействовать на порошок через электропроводящий элемент (магнитно-импульсное прессование).

При магнитно-импульсном прессовании на обрабатываемую поверхность детали 2 (рисунок 3.22, *а*) надевается токопроводящая оболочка 3 с наносимым порошком 4. Оболочка изготавливается из медного листа толщиной 0,2–0,3 мм. Крышка 5 удерживает порошок внутри оболочки. Оболочка с наносимым порошком и деталь помещается внутрь спирального цилиндрического многовиткового

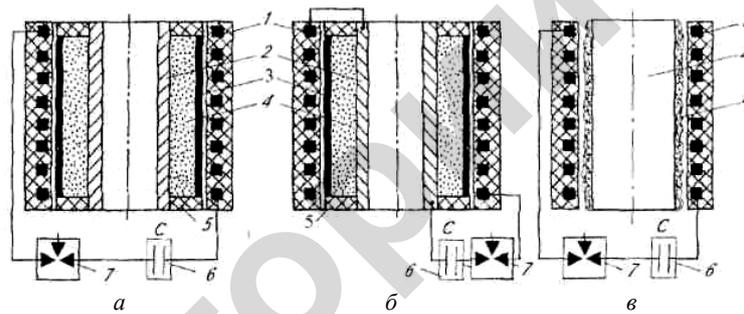


Рисунок 3.22. Схема магнитно-импульсного прессования: *а* — магнитно-импульсное прессование порошка; *б* — горячее магнитно-импульсное прессование порошка; *в* — магнитно-импульсная обработка покрытий; 1 — индуктор; 2 — обрабатываемая деталь; 3 — токопроводящая оболочка; 4 — порошковый слой; 5 — крышка; 6 — конденсаторная батарея; 7 — разрядник

индуктора 1. При разряде предварительно заряженного накопителя энергии 6 возникают импульсные электродинамические силы, деформирующие оболочку. Преодолевая механическое сопротивление, оболочка сжимает порошок до требуемой плотности. Заключительной операцией технологического процесса является термическая обработка, обеспечивающая спекание порошка с одновременным расплавлением медной оболочки и пропиткой расплавленной медью порошкового слоя.

Термическая активация поверхности обрабатываемой детали дает возможность значительно снизить давление прессования и исключить операцию последующего припекания. При этом существенно возрастают основные физико-механические свойства покрытий.

При горячем магнитно-импульсном прессовании часть энергии емкостного накопителя используется для нагрева порошка. Нагрев зоны контакта порошка и обрабатываемой поверхности обеспечивается за счет пропуска по металлической детали импульсного разрядного тока индуктора. Для реализации такой схемы обрабатываемая деталь последовательно включается в цепь разрядника (рисунок 3.22, б).

Получение покрытий из металлических порошков магнитно-импульсным методом возможно также путем магнитно-импульсной обработки предварительно нанесенного порошкового слоя (рисунок 3.22, в).

Магнитно-импульсный метод нанесения покрытий применяется для изготовления и восстановления биметаллических пар скольжения (нанесение железного графита с последующим расплавлением медной оболочки и пропиткой слоя), упрочнения металлокерамическими твердыми сплавами технологической оснастки и инструмента, повышения износостойкости сельскохозяйственных машин и строительной-дорожной техники.

3.6. Электролитические методы нанесения покрытий

Покрытия, наносимые электролитическим (гальваническим) методом чаще всего получают в водных растворах солей с применением внешнего источника электрического тока или с помощью химических реагентов.

Гальванический метод. Данный метод широко применяют в машиностроении, так как он обеспечивает получение достаточно прочных покрытий при небольших расходах и потерях металла. Процесс получения покрытия состоит в выделении или осаждении металла или сплава из водных растворов их солей при пропускании электрического тока через электролит. Покрываемое изделие в электролизере служит катодом, тогда как анод — это пластины осаждаемого металла (растворимые аноды), графита или металла, нерастворимого в электролите (нерастворимые аноды). При электролизе в ваннах с растворимыми анодами металл анода растворяется, а из раствора на катоде выделяется такое же количество металла, поэтому концентрация раствора соли в электролите практически не изменяется. При использовании нерастворимых анодов постоянство концентрации электролита поддерживается периодическим введением требуемого количества соответствующей соли. Гальванический метод нанесения покрытий позволяет совместным осаждением вводить в его состав твердые частицы. Этим способом можно получать покрытия с особыми свойствами.

Гальванические покрытия широко применяются в качестве защитно-декоративных, для обеспечения коррозионной стойкости и износостойкости, а также для восстановления размеров изношенных деталей в ремонтном производстве (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Основные виды гальванических покрытий и области их применения

Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм	Область применения
Цинкование	7–30	Защита от коррозии изделий, работающих во влажной атмосфере (главным образом деталей из стали и чугуна), стальных листов
Меднение	5–35	Медное покрытие не может служить защитой от коррозии для железа, поэтому применяется как подслой никелевого и хромового покрытий

Окончание таблицы 3.1

Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм	Область применения
Кадмирование	7–45	Защита от коррозии конструкций, работающих в контакте с морской водой; пружин; резьбовых и крепежных деталей, работающих в легких условиях
Свинцевание	75–400	Защита от коррозии металлических конструкций, работающих в условиях контакта с серной кислотой, растворами солей серной кислоты и сернистыми газами. Свинцеванию подвергаются изделия из стали, чугуна, меди, медных сплавов, алюминия и его сплавов
Никелирование	12–36	Защита от коррозии; получение декоративной поверхности; подслои при хромировании. Никелем покрываются также детали приборов, аппаратов, автомобилей
Хромирование	15–45	Хромовое покрытие стойко против действия влажной атмосферы, азотной и щелочной сред, большинства газов и органических кислот; горячая концентрированная серная кислота и галогеновые кислоты растворяют хром. Хромовое покрытие хорошо выдерживает равномерно распределенную динамическую нагрузку, но разрушается при сосредоточенном ударе
Латунирование	3–5	Латунные покрытия хорошо сцепляются с различными покрытиями, применяются как подслои при серебрении, никелировании, лужении и других покрытиях
Осталивание (покрытие железом)	200–2 000	Восстановление размеров деталей при ремонте. Обеспечение натяга при посадках. Подслои при нанесении баббита на чугунные вкладыши подшипников. Для обеспечения прирабатываемости хромированных поршневых колец

Технология гальванической обработки включает: механическую обработку и очистку деталей, промывку и обезжиривание, собственно гальваническую обработку, вторичную промывку, нейтрализацию и сушку. В ряде случаев (например, при хромировании) для создания маслоудерживающего рельефа полученное покрытие подвергают анодному травлению. Места, не подлежащие обработке, защищают пластмассами или лаком. Для покрытия небольших участков крупных деталей целесообразно применять местную гальваническую обработку (рисунок 3.23). Особое место среди гальванических покрытий занимают так называемые дисперсные покрытия, которые получают при введении в металлические слои, получаемые электролитическим или химическим осаждением, определенных твердых частиц размером 1–5 мкм при их доле 5–10 % (по массе), или 20–30 % (объемн.). В качестве дисперсных наполнителей могут быть твердые сплавы, антифрикционные и другие компоненты, благодаря которым покрытия приобретают особые свойства. Частицы попадают в металлическую матрицу при осаждении металлов из растворов их солей, в которых частицы с концентрацией 50–300 г/л поддерживаются во взвешенном состоянии с помощью перемешивания, принудительной циркуляции раствора или вдувания воздуха.

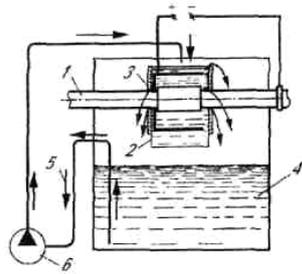


Рисунок 3.23. Схема местной гальванической обработки:
1 — обрабатываемая деталь;
2 — электролизная ванна;
3 — уплотнение; 4 — резервуар;
5 — поток электролита;
6 — насос

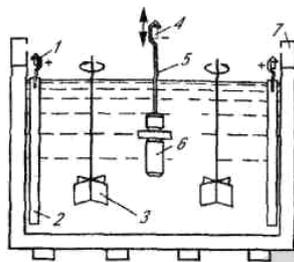


Рисунок 3.24. Ванна для гальванического нанесения дисперсных покрытий: 1 — анодная шина; 2 — анод; 3 — активатор; 4 — катодная шина; 5 — подвеска; 6 — обрабатываемое изделие; 7 — отсос

Схема ванны для осаждения покрытий дана на рисунке 3.24. Такая ванна ничем не отличается от ванны, используемой для осажде-

ния чистых металлов. Рабочие параметры процесса такие же, как и при получении металлических покрытий. Покрытия с высокотвердым наполнителем можно обрабатывать на нужный размер шлифованием алмазными или эльборовыми кругами.

Анодные конверсионные покрытия. Эти покрытия получают в водных растворах электролита с применением источника тока, подключенного таким образом, что обрабатываемое изделие служит анодом. Материал основы преобразовывается (конвертируется) и участвует в образовании покрытия путем химического взаимодействия своих металлических ионов с электролитом. Такой анодной обработке подвергаются магниевые, алюминиевые и титановые сплавы.

3.7. Химические методы нанесения покрытий

Химические бестоковые покрытия. Процесс химического нанесения покрытий включает следующие операции: подготовка деталей к покрытию; нанесение покрытия на рабочие поверхности; термическая обработка; механическая обработка для придания деталям необходимых размеров и чистоты поверхности. В промышленности применяются различные химические способы нанесения никелевых, хромовых, кобальтовых, никель-кобальтовых и других упрочняющих покрытий. Готовят детали к химическому покрытию так же, как и к гальваническому. Примерный состав ванн и режимы нанесения покрытий химическим способом приведены в таблице 3.2.

После термической обработки покрытий при температуре 350–450 °С прочность их сцепления с основным металлом детали, твердость и износостойкость возрастают в 1,5 раза и более. Прочность сцепления покрытия с основным металлом высокая, например, со сталью 10 — выше 300 МПа.

Скорость осаждения упрочняющего металла зависит в основном от температуры ванны: с повышением температуры никелевой ванны от 50 до 90 °С скорость осаждения никеля возрастает примерно в 7 раз.

Покрытия образуются как следствие химического взаимодействия. Поэтому они формируются по всей поверхности с одинаковой скоростью в отличие от гальванических покрытий, которые

формируются прежде всего на выступающих местах — кромках, ребрах, гранях. Для реализации химического способа нанесения покрытий не требуется сложное и дорогое оборудование. Наиболее эффективно его применение для деталей сложной формы.

Таблица 3.2 – Состав ванн и режимы нанесения химических покрытий

Показатель	Покрытие			
	никелевое	хромовое	кобальто- вое	никель- кобальто- вое
Состав ванны*, г/л:				
хлористый никель	21–30	–	–	30
хлористый кобальт	–	–	30	30
гипофосфит натрия	10–30	8,5	20	20
соль Рошеля	–	–	–	200
оксиацетат натрия	15–50	–	–	–
хлористый алюминий	–	–	50	50
фтористый хром	–	–	50	50
хлористый хром	–	17	–	–
уксусная кислота (ледяная), мг/л	–	11	–	–
Скорость осаждения, мкм/ч	15–25	2,5–3	15	15
Оптимальная температура, °С	90–93	71–78	90–99	90–99
Количество щелочи для нейтрализации, г/л	4–6	10–11	9–10	8–10

* Для всех компонентов состав в г/л кроме уксусной кислоты (мг/л).

Химические конверсионные покрытия. Формируются в процессе химического взаимодействия материала обрабатываемого изделия с активной составляющей рабочего раствора. Металл изде-

лия участвует в образовании слоя покрытия, при этом он видоизменяется (конвертируется). К конверсионным покрытиям относят хромовые покрытия на магниевых сплавах, пассивирующие покрытия на алюминиевых сплавах, вороненные слои, фосфатные покрытия на низколегированных сталях и пассивирующие слои (оксиды) на легированных хромоникелевых сталях и кобальтовых сплавах.

3.8. Диффузионные методы нанесения покрытий

Эти покрытия образуются в результате химико-термического взаимодействия поверхности детали с диффузионно-активным компонентом газовой фазы, порошка или жидкого расплава. Формирование покрытий происходит при сравнительно высоких температурах, воздействию которых неизбежно подвергается и материал подложки. Нарушение состояния материала вследствие влияния высоких температур ведения процессов чаще всего устраняется последующей термообработкой. К диффузионным способам нанесения покрытий причисляют такие, при которых в поверхность подложки внедряются углерод или/и азот, а также металлоиды (бор, кремний) или металлы (алюминий, хром, цинк).

3.9. Дополнительная упрочняющая обработка покрытий

Подготовка поверхности деталей под напыление способствует усилению физико-химического взаимодействия напыляемого материала с основой за счет активации напыляемой поверхности в результате удаления оксидной пленки и создания наклепа. Для многих покрытий основной вклад в адгезионную прочность привносится механическим зацеплением. Слабая связь между частицами покрытия связана с особенностями его формирования: быстрым нагревом и охлаждением, кратковременной выдержкой импульсного давления. Для повышения прочности связи покрытия с материалом детали (адгезионная прочность) и прочности связей между отдельными частицами в самом покрытии (когезионная прочность) предпринимается дополнительная обработка деталей. Дополнительной обработке подвергаются детали перед нанесением покрытий для очистки и ак-

тивирования поверхности, а также сами покрытия в процессе нанесения и детали с уже нанесенными покрытиями.

Дополнительная упрочняющая обработка покрытий необходима из-за сложных условий нагружения деталей, действия растягивающих, ударных, усталостных напряжений. Особенно важен этот этап обработки при нанесении покрытий методом напыления, поскольку, например, в газотермических покрытиях взаимодействие между частицами и между частицами и основой происходит по механизму анкерного эффекта на площади всего лишь 8–9 % общей площади контакта частиц.

Средствами для достижения необходимой структуры и свойств напыленных покрытий, уменьшения пористости и повышения их адгезионной прочности являются различные виды термической и термомеханической обработок. Наиболее широко применяемыми методами дополнительной обработки являются:

- спекание (термическая обработка без расплавления частиц покрытия или при наличии жидкой фазы по границам нерасплавившихся частиц);

- термическая обработка с пропиткой нанесенного пористого покрытия металлическими расплавами и др.;

- пластическое деформирование, в том числе упрочняюще-чистовая ультразвуковая обработка;

- оплавление покрытия (эта обработка необходима для покрытий, напыленных газодинамическими методами).

Спекание. Проводится при нагреве порошкового покрытия при температурах $(0,65-0,75) T_{пл}$. В процессе спекания металлического покрытия вследствие повышения диффузионной активности атомов происходит рекристаллизация, релаксация внутренних напряжений, увеличение площади контактных поверхностей частиц между собой и с основой. В результате спекания металлическое покрытие из состояния конгломерата частиц переходит в состояние конгломерата кристаллов. Повышается его пластичность, уменьшается пористость, возрастает адгезионная и когезионная прочность.

Спекание в присутствии жидкой фазы или твердо-жидкое спекание применяют обычно для упрочнения композиционных покрытий. В этом случае либо расплавляют один из компонентов покрытия, либо обеспечивают контактное плавление при взаимодействии компонентов покрытия. Образующаяся при расплавлении жидкая фаза проникает в несплошности покрытия, способствуя его упрочнению.

Продолжительность спекания в зависимости от толщины нанесенного слоя колеблется от 2 до 5 ч.

Термообработка с пропиткой. Для упрочнения газотермических покрытий применяют также пропитку неорганическими материалами, совмещая данную операцию с объемной термообработкой. Для этого на напыленный слой разными способами наносят пропиточный материал. По мере расплавления материал за счет капиллярных сил проникает в несплошности покрытия. При правильно выбранном составе пропитки и режиме процесса происходит заполнение большинства открытых пор. Такую технологию применяют, используя медь и другие припои для упрочнения покрытий из карбида вольфрама.

Пластическая деформация. Улучшить характеристики покрытия и активировать процессы спекания позволяет пластическое деформирование. Наибольшее распространение получила схема электроконтактного нагрева или термомеханического спекания при прокатке покрытий медным токопроводным роликом. Деформация покрытия при термомеханическом спекании или припекании связана с тем, что отдельные частицы сдвигаются и поворачиваются одна относительно другой по оплавленным границам. Возможна деформация и хрупкое разрушение отдельных частиц с последующим завариванием возникших трещин. Структура порошкового покрытия при горячей деформации формируется в результате горячего наклепа, динамического возврата и динамической рекристаллизации, развивающихся в зависимости от температурно-силовых параметров. При этом максимальная износостойкость может быть достигнута при условиях, обеспечивающих наибольшую дисперсность и микроискажения кристаллической структуры. К недостаткам электроконтактного нагрева следует отнести затруднения при обработке поверхностей сложной геометрической формы и невозможность обработки неэлектропроводных материалов.

Оплавление. Самым распространенным способом упрочнения покрытий является их оплавление. Наиболее легко процесс оплавления реализуется при обработке самофлюсующихся Ni–Cr–B–Si–C сплавов. Соединение B_2O_3 имеет низкую (725 °C) температуру плавления и отличается совместно с SiO_2 способностью связывать оксиды металлов в стекловидные боросиликатные шлаки. Имея низкую температуру плавления, шлаки легко всплывают на поверхность

покрытия. Помимо устранения оксидов и снижения пористости оплавление покрытия обеспечивает взаимную диффузию элементов на поверхностях контакта. Это повышает адгезию и, соответственно, конструктивную прочность деталей с покрытиями. Наряду с этим при оплавлении могут изменяться физико-механические свойства материала основы вследствие изменения состава и структуры напыленного сплава.

Оплавление покрытий проводят с применением как объемного нагрева (например, в печах, соляных ваннах), так и локального градиентного нагрева источниками энергии высокой концентрации (электронным лучом, лучом лазера, электронным пучком, электрической дугой, электроконтактным методом, газопламенным и плазменным потоком, микроплазменным источником).

Оплавление покрытий в печах осуществляют в восстановительной, нейтральной атмосфере или в вакууме.

Для нагрева в соляных ваннах наиболее часто используют расплав хлористого бария с температурой 1 050–1 100 °С. Использование жидких теплоносителей позволяет достаточно точно поддерживать тепловой режим и не требует создания защитной атмосферы. Объемный разогрев в печах и соляных ваннах является достаточно технологичным методом, но значительный прогрев всей массы детали может привести к ухудшению структуры материала основы. Данный метод имеет ограничения также по габаритам обрабатываемых изделий. Кроме того, он не позволяет выполнять оплавление тугоплавких композиционных материалов на сталях.

Довольно распространенным и эффективным методом является высокочастотный индукционный нагрев. В зависимости от геометрии и размеров индуктора и обрабатываемой детали нагрев осуществляется либо по всей напыленной поверхности, либо на определенных участках. Недостатком индукционного нагрева является необходимость в каждом отдельном случае изготавливать индуктор в соответствии с конфигурацией изделия. Кроме того, при индукционном нагреве невозможно обрабатывать покрытия из тугоплавких соединений на немагнитных материалах.

Большие технологические возможности имеет лазерная технология упрочнения покрытий. За счет изменения параметров луча может регулироваться глубина проплавленного слоя. Она может быть равна глубине напыленного порошкового слоя, может пре-

восходить ее и расплавлять часть основы. Высокая скорость нагрева при лазерной обработке позволяет сохранять наследственную мелкозернистость напыленного сплава, что обеспечивает хорошую износостойкость.

Оплавление покрытий пучком электронов, имеющих длину пробега в облучаемом материале равную или несколько большую толщины необходимого слоя расплавления, позволяет повысить допускаемую плотность мощности в пучке, скорость и производительность процесса оплавления, а также исключить закипание расплава и вынос его из зоны нагрева. Покрытие, получаемое в данном случае, обладает высокой однородностью и хорошей адгезионной прочностью. Оплавление пучком электронов проводят как в специальных вакуумных камерах, так и в воздухе. Большим недостатком лучевых методов обработки является сложность и высокая стоимость оборудования. Кроме того, работа с электронно-лучевыми установками требует специальных мер по защите обслуживающего персонала.

Оплавление покрытий сварочной дугой в инертной среде технологически возможно, однако при этом происходит перемешивание компонентов покрытия с основой, что снижает физико-механические характеристики получаемого покрытия. Избежать перемешивания компонентов напыленного порошкового сплава и основы можно при использовании микроплазменного нагрева. Процесс микроплазменного оплавления характеризуется незначительной зоной термического влияния (до 300 мкм). При этом микроплазменная струя нагревает только покрытие. Существенным недостатком процесса является его низкая производительность.

Самым распространенным в производственных условиях способом оплавления является обработка ацетилено-кислородными горелками. Нагрев ведется нейтральным пламенем. Данный способ привлекает доступностью оборудования и простотой технологии. Однако ему присущи существенные недостатки: низкая производительность процесса вследствие небольшой плотности теплового потока и связанная с этим же фактором необходимость прогрева всей массы детали. Кроме того, на экономические показатели данного способа обработки влияет высокая стоимость ацетилена.

Успешно конкурирует с газопламенным способом нагрев с применением плазменной струи, которой можно обрабатывать любые материалы, включая тугоплавкие соединения.

Общая характеристика различных методов термической обработки покрытий с целью их упрочнения приведена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристика методов упрочнения напыленных покрытий

Способ термической обработки	Характеристика нагрева. Область применения	Достоинства метода	Недостатки метода
В печи (в том числе с пропиткой)	Объемный нагрев всей массы детали. Обработка изделий сложной геометрической формы	Возможность одновременной обработки партии деталей, в том числе со сложной геометрией, тонкостенных, разностенных. Отсутствие краевого эффекта	Возможное ухудшение структуры материалов основы и покрытия. Необходимость защитной среды. Ограничения по габаритам и массе деталей. Невозможность оплавления тугоплавких композиций
В соляных ваннах	Ускоренный объемный нагрев всей массы детали, возможность градиентного нагрева. Высокая производительность	Возможность одновременной обработки партии деталей, в том числе со сложной геометрией. Точность регулировки температурных параметров. Защита от атмосферного воздействия	Возможное ухудшение структуры материалов основы и покрытия. Ограничения по габаритам и массе деталей. Невозможность оплавления тугоплавких композиций

Продолжение таблицы 3.3

Способ термической обработки	Характеристика нагрева. Область применения	Достоинства метода	Недостатки метода
Электроконтактное припекание	То же	То же	Трудности обработки деталей со сложной геометрией. Невозможность обработки неэлектропроводных материалов
Индукционный	Ускоренный локальный поверхностный нагрев. Высокопроизводительная обработка деталей простой геометрической формы	Высокая скорость нагрева. Сохранение мелкодисперсности порошкового сплава покрытия	Ограничение типоразмеров деталей. Невозможность обработки тугоплавких покрытий на немагнитных сплавах
Электродуговой	Локальный нагрев концентрированным источником энергии. Обработка крупногабаритных изделий	Высокая скорость локального нагрева	Перемешивание металла покрытия с основой. Изменение структуры основы в зоне термического влияния
Газопламенный	Ускоренный нагрев поверхности. Единичное производство	Простота оборудования и организации технологического процесса	Высокая стоимость ацетилена. Низкая производительность процесса. Выгорание элементов покрытия, изменение структуры основы

Окончание таблицы 3.3

Способ термической обработки	Характеристика нагрева. Область применения	Достоинства метода	Недостатки метода
Плазмотрейный	Локальный нагрев концентрированным источником энергии. Получение различных, в том числе тугоплавких, покрытий	Высокая скорость локального нагрева. Возможность обработки любых материалов. Регулирование температурно-временных параметров в широких пределах	Большое число факторов и случайных возмущений, влияющих на температурно-временные параметры процесса
Микроплазменным источником	Локальный нагрев концентрированным источником энергии. Тонкие прецизионные покрытия	Незначительная зона термического влияния. Формирование мелкодисперсной структуры покрытия	Низкая производительность процесса
Лазерный	Локальный нагрев концентрированным источником энергии. Обработка небольших, в том числе труднодоступных, поверхностей	Высокая скорость локального нагрева. Возможность обработки любых материалов. Регулирование температурно-временных параметров в широких пределах	Сложность оборудования и его высокая стоимость. Потери энергии на отражение. Необходимость специальной защиты персонала
Электронным лучом	Локальный нагрев концентрированным источником энергии	Обработка деталей со сложной геометрией. Экологическая чистота	То же

Наиболее эффективными являются методы обработки, сочетающие различные виды энергии, подводимой в зону обработки. Рациональное взаимодействие источников энергии высокой концентрации позволяет получить поверхностный слой обрабатываемой детали с повышенными эксплуатационными характеристиками. Дополнительная энергия может подводиться в зону наносимого покрытия на различных стадиях технологического процесса.

Применение ультразвукового инструмента для высокоскоростной деформации и активирования обрабатываемой детали непосредственно перед двухфазным плазменно-порошковым потоком (рисунок 3.25, *a*) обеспечивает возникновение «свежей» поверхно-

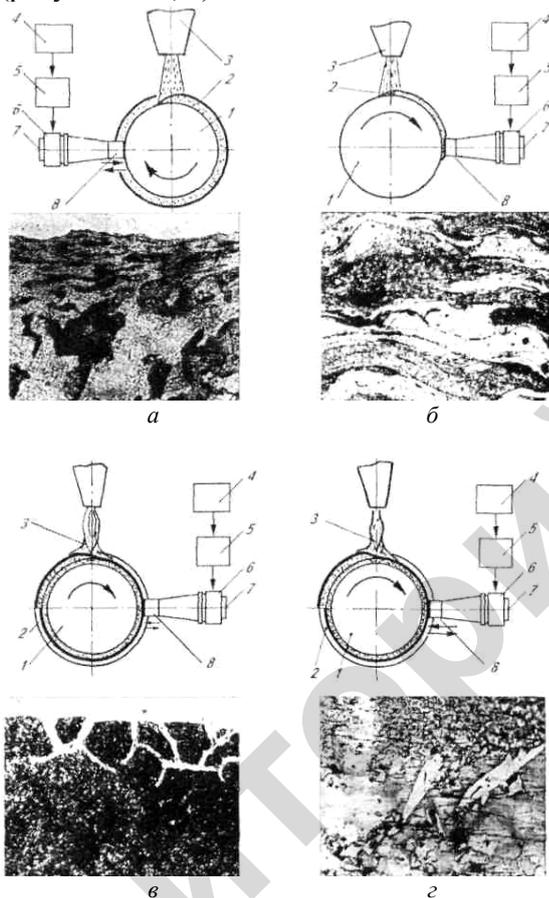


Рисунок 3.25. Схемы обработки и получаемые структуры при дополнительной упрочняющей обработке наносимого плазмой самофлюсующегося никель-хром-бор-кремниевого покрытия ультразвуковым инструментом ($\times 500$):

a — активация металла детали перед напылением покрытия; *b* — обработка покрытия при напылении; *v* — упрочняюще-чистовая обработка покрытия при плазменном оплавлении, зернограничная диффузия в зоне сплавления; *z* — упрочняюще-чистовая обработка покрытия при плазменном оплавлении, измельчение карбоборидной фазы; 1 — обрабатываемая деталь; 2 — порошковое покрытие; 3 — плазмотрон; 4 — ультразвуковой генератор; 5 — усилитель; 6 — обмотка возбуждения; 7 — вибратор; 8 — боек

сти, которая отличается неравновесным состоянием. Минимальный интервал времени между активированием поверхности и взаимодействием ее с частицами напыляемого материала существенно ограничивает адсорбцию газов, паров и жидкостей, возможность окисления и образования других твердых пленок, диффузию каких-либо элементов из окружающей среды и т. п. В результате создается плотное покрытие, которое с высокой прочностью сцепления удерживается на поверхности детали.

Высокоскоростная обработка ультразвуковым инструментом напыленного плазмой неостывшего порошкового покрытия (рисунок 3.25, б) обеспечивает получение слоя с плотностью, близкой к 100 % от компактного материала, что особенно важно для износостойких покрытий.

Применение ультразвукового воздействия в комбинации с плазменным потоком для обработки предварительно напыленного покрытия оказывает положительное влияние как на структуру контактной зоны покрытия с деталью (рисунок 3.25, в), так и на структуру покрытия (рисунок 3.25, г). В контактной зоне активизируются диффузионные процессы. Материал покрытия проникает на глубину до 50 мкм в поверхность детали по межзерненным границам, что обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия и детали. В самом покрытии значительно измельчаются все структурные составляющие. Это обеспечивает повышение трещиностойкости покрытия при сохранении уровня износостойкости.

ГЛАВА 4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1. Историческая справка. Общие сведения о композиционных материалах

Знакомство со свойствами многих материалов в окружающем нас мире позволяет говорить об их необычности. Если металлы со свойственной им высокой прочностью и пластичностью, или бетон с его высокой жесткостью и хрупкостью, или пластики с их низкой прочностью и податливостью являются для нас привычными материалами, то имеется значительная группа материалов, поражающая необычным сочетанием свойств разнородных материалов. Всем хорошо известный железобетон позволяет сооружать конструкции, выдерживающие большие изгибающие нагрузки (пролеты мостов, балки, оболочки), которые категорически противопоказаны исходному бетону, — он растрескивается при достаточно небольших изгибающих нагрузках.

Если сравнить прочность двух стержней одинакового сечения из древесины и бамбука, то можно убедиться, что бамбук приблизительно в два раза более прочен и гибок. В течение длительного времени эти его особенности использовали при изготовлении шестов для прыжков, для изготовления корабельных мачт и т. д. Необыкновенным сочетанием прочности, жесткости и легкости характеризуются кости животных и человека. Особенно высоки характеристики трубчатых костей птиц, имеющих минимальный вес. Изготовленные из любого из известных материалов подобные изделия имели бы несравненно большую массу. Наконец, изверженная вулканическая лава, обладая химическим составом достаточно хорошо известных горных пород, характеризуется очень низкой плотностью (даже менее единицы) в сочетании с достаточной прочностью и хорошими теплоизоляционными свойствами, предопределяющими возможность ее применения, например, в строительстве. Материалы, сочетающие в себе свойства, присущие порознь нескольким материалам относятся к разряду композиционных материалов.

История использования человеком композиционных материалов насчитывает много веков, а представление о композиционных материалах заимствовано человеком у природы. Уже на ранних стадиях развития цивилизации человек использовал для строительства кирпич из глины, в которую замешивалась солома, придававшая ему повышенную прочность. Использование природных битумов позволило повысить водостойкость природных материалов и изготавливать суда из камыша, пропитанного битумом. Прослеживается определенная аналогия между мумификацией умерших с последующей обмоткой тела в виде кокона из полос ткани и современными технологиями обмотки корпусов ракет, между изготовлением боевых луков у кочевников с использованием нескольких слоев из дерева, рога, шелка, скрепляемых с помощью клея, и современными металлодеревотканевыми слоистыми конструкциями, соединяемыми отвердевающими смолами. Одним из наиболее ярких примеров такого рода является материал фиберглас из стеклянных волокон (стеклопластик), скрепленных полимерным связующим, структура которого повторяет структуру бамбука, где непрерывные волокна из целлюлозы находятся в более пластичной матрице с низким модулем упругости (рисунок 4.1).

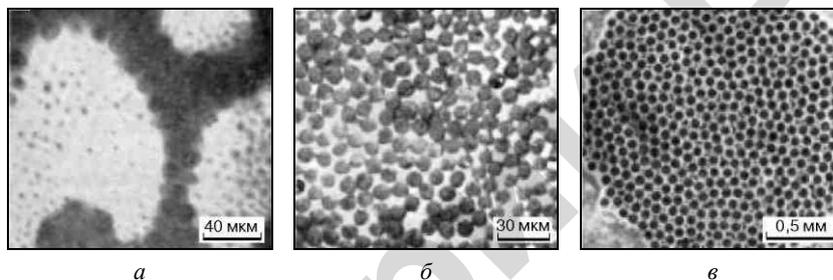


Рисунок 4.1. Микроструктура различных композиционных материалов (сечение поперек армирующих элементов): *а* — бамбук; *б* — стеклопластик; *в* — композит из меди, армированной вольфрамовой проволокой

Приведенные примеры позволяют выделить то общее, что объединяет композиционные материалы независимо от их происхождения: все эти материалы являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых пластичен (связующее,

матрица), а другой обладает высокой прочностью и жесткостью (наполнитель, арматура). При этом композиции имеют свойства, которых не имеют их отдельные составляющие.

Композиционные материалы (КМ) — это материалы, состоящие из двух или более компонентов (отдельных волокон или других армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающие специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств составляющих их компонентов. Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны быть хорошо совместимыми. Свойства КМ нельзя определить только по свойствам компонентов (без учета их взаимодействия).

При разработке и изготовлении новых КМ, а также при создании конструкций из них нужно учитывать влияние на эти материалы внешних условий (температура, высокая влажность). Необходимо принимать во внимание и ряд специфических свойств КМ. Учет ползучести, которая является характерным свойством многих КМ, заставляет проектировщиков новой техники отказываться от ряда традиционных решений.

Цель создания КМ сводится к объединению схожих или различных компонентов для получения материала с новыми заданными свойствами и характеристиками, отличными от свойств и характеристик исходных компонентов. С появлением такого рода материалов возникла возможность селективного выбора свойств композитов, необходимых для нужд конкретной области применения. КМ, оказавшиеся и экономичными, и удобными в проектировании, сегодня используются везде.

КМ находят широкое применение при изготовлении объектов общественного транспорта, автомобилей, судов, самолетов и ракет, емкостей для хранения жидкостей и в различных областях электроники. Они используются для создания трубопроводов и стволов артиллерийских орудий, в приборостроении, как отделочные материалы. КМ активно используются в медицинской промышленности и производстве снаряжения для активного отдыха.

Первые высокопрочные композиты были созданы в начале 40-х гг. XX в. Они представляли собой армированные пластики (АП). Символом высоких достижений отечественных производителей конструкций из полимерных КМ стали крупногабаритные трех-

слойные створки отсека полезного груза многоразового космического корабля «Буран» и толстостенные углепластиковые панели крыла обратной стреловидности высокоманевренного самолета Су-47 «Беркут». Используются КМ в деталях и агрегатах крыла, фюзеляжа и хвостового оперения, панелях пола и внутреннего интерьера пассажирских самолетов Як-42, Ил-114, Ту-204, Ту-224, Ту-334, спортивных самолетов Су-26, Су-29, Су-31, вертолетов Ми-8.

Уже в XXI в. прошли экспериментальную апробацию изготовленные из КМ стрингерные панели крыла высокоманевренного самолета Су-33; стрингерные панели крыла, киля, кессоны руля на правлений и гидрошпангоут гидросамолетов Бе-40, Бе-200; кессон стабилизатора Ту-334; лонжерон киля, интегрированный со шпангоутом фюзеляжа Ту-334. КМ убедительно продемонстрировали свое превосходство над металлами при длительной эксплуатации авиационной техники.

В короткие сроки реализовано производство большой номенклатуры изделий для ракет-носителей «Протон-М», «Рокот» и «Ангара»: оболочки головных обтекателей, обтекатели ступеней, приборные рамы и воздухопроводы. В конструкциях этих ракет-носителей доля углепластиков составляет 20–90 %, что обеспечивает снижение их массы на 16–33 %. Кроме того, это позволяет совершенствовать корпусные конструкции ракет-носителей и достигать (по сравнению с металлическими аналогами) повышения жесткости на 15 %; улучшения акустических характеристик головных обтекателей в 2 раза; увеличения габаритных размеров отсеков, изготавливаемых без технологических стыков; сокращения технологического цикла изготовления в 1,5 раза и более.

Созданы размеростабильные трубы каркаса и оболочки зеркала крупногабаритного космического радиотелескопа. Углепластиковые трубы для российского космического аппарата «Кондор» имеют длину более 2500 мм.

Осуществляется разработка размеростабильной интегральной платформы из углепластика для российско-американского космического аппарата «Ramos». Основная часть тепловой энергии от работающих приборов на борту космических аппаратов отводится системой тепловых труб, расположенных в специальных трехслойных панелях.

4.2. Принципы создания и основные типы композиционных материалов

Для композиционных материалов характерна следующая совокупность признаков:

- состав, форма и распределение компонентов материала определены заранее;
- материалы состоят из двух компонентов и более различного химического состава, разделенных в материале границей;
- свойства материала определяются каждым из его компонентов, содержание которых в материале достаточно большое;
- материал обладает свойствами, отличными от свойств компонентов, взятых в отдельности;
- материал однороден в макромасштабе и неоднороден в микромасштабе;
- материал не встречается в природе, а является созданием человека.

Компоненты композиционного материала различны по геометрическому признаку. Компонент, который обладает непрерывностью по всему объему, является *матрицей*. Компонент же прерывный, разделенный в объеме композиционного материала, считается *армирующим* или *упрочняющим*.

В качестве матриц в композиционных материалах могут быть использованы металлы и их сплавы, а также полимеры органические и неорганические, керамические, углеродные и другие материалы. Свойства матрицы определяют технологические параметры процесса получения композиции и ее эксплуатационные характеристики: плотность, удельную прочность, рабочую температуру, сопротивление усталостному разрушению и воздействию агрессивных сред.

Армирующие или упрочняющие компоненты равномерно распределены в матрице. Они, как правило, обладают высокими прочностью, твердостью и модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матрицу. Армирующий или упрочняющий компонент часто называют «наполнитель».

Композиционные материалы классифицируют по геометрии наполнителя, расположению его в матрице и природе компонентов.

По геометрии наполнителя композиционные материалы подразделяют на три группы:

- с нуль-мерными наполнителями, размеры которых в трех измерениях имеют один и тот же порядок;
- с одномерными наполнителями, один из размеров которых значительно превосходит два других;
- с двумерными наполнителями, размеры которых значительно превосходят третий.

По схеме расположения наполнителей выделяют три группы композиционных материалов:

- с одноосным (линейным) расположением наполнителя в виде волокон, нитей, нитевидных кристаллов в матрице параллельно друг другу;
- с двухосным (плоскостным) расположением армирующего наполнителя в виде волокон, матов из нитевидных кристаллов, фольги в матрице в параллельных плоскостях;
- с трехосным (объемным) расположением армирующего наполнителя и отсутствием преимущественного направления в его распределении.

По природе компонентов композиционные материалы разделяются на четыре группы:

- композиционные материалы, содержащие компонент из металлов или сплавов;
- композиционные материалы, содержащие компонент из неорганических соединений оксидов, карбидов, нитридов и др.;
- композиционные материалы, содержащие компонент из неметаллических элементов, углерода, бора и др.;
- композиционные материалы, содержащие компонент из органических соединений (эпоксидные, полиэфирные, фенольные и другие смолы).

Свойства композиционных материалов зависят не только от физико-химических свойств компонентов, но и прочности связей между ними. Обычно компоненты для композиционного материала выбирают со свойствами, существенно отличающимися друг от друга.

Композиционные материалы по сравнению с современными конструкционными материалами обнаруживают более высокую удельную жесткость E/ρ и удельную прочность σ_b/ρ (рисунок 4.2).

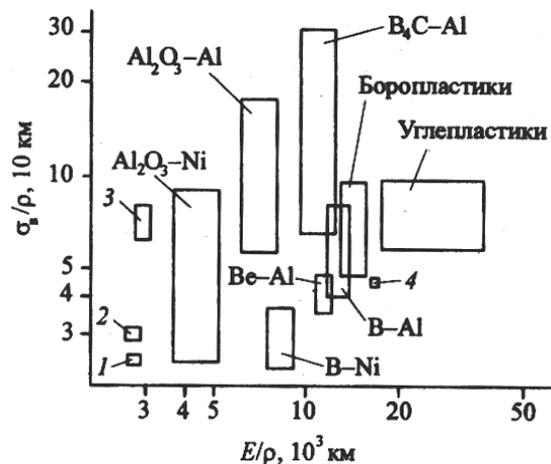


Рисунок 4.2. Удельная прочность и удельный модуль упругости алюминия (1); стали и титана (2); стеклопластиков (3); бериллия (4) и некоторых композиционных материалов

Модуль упругости композиционных материалов может изменяться в требуемом направлении в зависимости от схемы армирования. Высокая надежность в работе конструкций из композиционных материалов связана с особенностями распространения в них трещин. В обычных сплавах трещина развивается быстро и скорость роста ее в период работы конструкции детали возрастает. В композиционных материалах трещина обычно возникает и развивается в матрице и встречает препятствия на границе матрица-упрочнитель. Армирующий элемент тормозит ее распространение, задерживая на некоторое время ее рост.

Большое количество поверхностей раздела (матрица-волокно) в волокнистых композиционных материалах определяет их поведение при разрушении. Трещина, образовавшаяся в матрице, при своем распространении через сечение многократно задерживается на границе матрица-волокно. Распространение трещины сопровождается разрушением границы раздела и вытягиванием волокон из матрицы. Сопротивление распространению трещин при вытягивании волокон из матрицы возникает в виде сил трения между волокном и матрицей, а при разрушении границ — в разрыве связей

между ними. Энергетические затраты на вытягивание волокон, разрыв связей между волокнами и матрицей существенно повышают сопротивление разрушению волокнистых композиционных материалов по сравнению с однородными.

Дж. Гордон и Дж. Кук изучали влияние прочности связи волокна с матрицей на характер распространения трещин в композиционном материале. Они показали, что впереди острия трещины наряду с растягивающими напряжениями (σ_z) действуют поперечные напряжения (σ_x). При определенном соотношении между ними под действием напряжения (σ_x) возможно расслоение или разрушение границы волокна с матрицей. Трещина в этом случае распространяется не через волокно, а отводится в направлении, перпендикулярном оси волокна (рисунок 4.3). Таким образом, рост трещины тормозится в главном направлении, одна большая трещина, способная разрушить материал, в композиции преобразуется во множество мелких ответвленных трещин. Структурные особенности композиционных материалов и связанный с этим прерывистый характер распространения трещины определяют их существенное отличие в характере усталостного разрушения от наблюдаемого в металлах и сплавах. В композиционных материалах критическая длина дефекта (трещины) в связи с периодическими остановками ее на расслоениях по границе волокна с матрицей, особенностями разрушения матрицы, дроблением волокон больше, чем в металлах и сплавах.

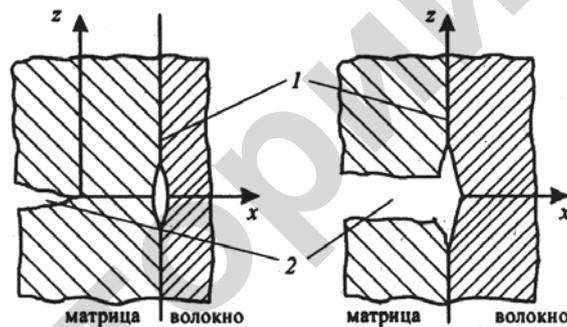


Рисунок 4.3. Схема расслоения границы матрица-волокно в композиционном материале: 1 — граница раздела; 2 — трещина

4.3. Композиционные материалы с нуль-мерными наполнителями

В композиционных материалах этого типа наибольшее распространение получила металлическая матрица из металла или сплава. Композиции на металлической основе упрочняются равномерно распределенными дисперсными частицами различной зернистости: микроскопическими с диаметром частицы $d = 0,01-0,1$ мкм; мелкими с диаметром частицы $d = 1-50$ мкм.

Композиционные материалы с равномерным распределением частиц упрочнителя отличаются изотропностью свойств.

Получают композиции, армированные дисперсными частицами, в основном методами порошковой металлургии, включающей следующие этапы:

- получение порошковой смеси матричного металла и упрочнителя (рассев порошков на фракции, смешивание порошков в смесях различных систем);

- прессование порошка в компактную заготовку в стальных матрицах (изостатическое прессование) с последующим спеканием.

На стадиях прессования и последующей деформационной и термической обработками в полуфабрикate формируется оптимальная, устойчивая дислокационная структура. Дисперсные частицы наполнителя способствуют образованию зерен с большой степенью неравноосности (волокнуистой структуры) и задерживают протекание рекристаллизационных процессов.

В таких материалах матрица воспринимает всю нагрузку, а дисперсные частицы армирующего наполнителя препятствуют развитию пластической деформации, оказывая сопротивление движению как единичных дислокаций, так и дислокационных образований (субграниц, границ зерен). Эффективное упрочнение достигается при содержании 5–10 % (объемн.) частиц упрочняющего вещества.

На уровень прочности композиции оказывают влияние объемное содержание частиц упрочнителя, степень дисперсности и расстояние между частицами. Сопротивление увеличивается с уменьшением расстояния между частицами согласно формуле Орована:

$$\sigma = \frac{Gb}{l},$$

где G — модуль сдвига материала матрицы; b — межзатомное расстояние; l — расстояние между частицами упрочнителя.

Армирующими наполнителями служат дисперсные частицы тугоплавких оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3 , ThO_2 , HfO_2 , BN , SiC , Be_2C и др.). Эти тугоплавкие соединения имеют высокие значения модуля упругости, низкую плотность, значительную инертность в отношении материала матриц. Например, модуль упругости оксидов ThO_2 и Al_2O_3 равен $380,5 \cdot 10^3$ и $146,12 \cdot 10^3$ МПа, а плотность — 1,0 и $3,97 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Кроме метода порошковой металлургии существуют и другие технологии получения дисперсионно-упрочненных композиционных материалов. Например, вводят частицы армирующего порошка в жидкий расплав металла или сплава. Улучшения смачивания частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице достигают в этом случае ультразвуковой обработкой расплава или другими способами. Равномерное распределение упрочняющей фазы по объему композиции достигается применением твердофазных методов.

Композиционные материалы с алюминиевой матрицей. Промышленное применение нашли композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные частицами Al_2O_3 (САП). Их получают методами порошковой металлургии — прессованием алюминиевой пудры с последующим спеканием. Частицы пудры имеют форму чешуек толщиной $S = 1$ мкм. Размеры частиц по длине и ширине мало отличаются друг от друга. Оксидная пленка на поверхности частиц имеет толщину 0,01–0,1 мкм. Уменьшение размеров частиц пудры увеличивает их общую поверхность и содержание оксидов алюминия (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Характеристика частиц алюминиевой пудры

Марка пудры	Размер частицы, мкм	Содержание Al_2O_3 , %
АПС-1	30–50	6–8
АПС-2	10–15	9–12

Механические свойства САП, полученных из алюминиевой пудры различных марок, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Механические свойства САП при 20 °С

Марка	Содержание Al_2O_3 , %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	E , ГПа
САП-1	6–8	300	200	7–0	67
САП-2	9–12	320	230	4	71
САП-3	13–17	400	340	3	76
Д20*	–	420	300	11	69

* Д20 — в состоянии после закалки с температурой (535±5) °С и последующего старения при 180 °С, 124 ч. При комнатной температуре механические свойства САП ниже свойств высокопрочных алюминиевых сплавов (Д20).

Преимущества САП отчетливо проявляются при температурах выше 300 °С, при которых алюминиевые сплавы разупрочняются. Дисперсно-упрочненные сплавы сохраняют эффект упрочнения вплоть до температуры $0,8 T_{пл}$ в результате термодинамической стабильности упрочняющих частиц. Кислород не растворяется в алюминии, и диффузионное взаимодействие между частицами Al_2O_3 через алюминиевую матрицу не происходит. Упрочняющие частицы имеют стабильные размеры и устойчивое взаимное расположение. При 500 °С деформируемые сплавы Д19, Д20 имеют прочность в пределах 1–5 МПа, прочность же САП-1 — $\sigma_b = 80$ МПа; САП-2 — $\sigma_b = 90$ МПа; САП-3 — $\sigma_b = 120$ МПа. Физические свойства САП — электропроводимость, теплопроводимость и коэффициент термического расширения — связаны линейной зависимостью с содержанием Al_2O_3 . Их значения уменьшаются по мере его повышения. Тем не менее электропроводность и теплопроводность сплава САП-3 выше, чем у стандартных алюминиевых сплавов (Д19, Д20), и составляет 70–75 % от соответствующих значений технического алюминия.

Сплавы САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии, а сплавы САП-1 — и в холодном. САП легко обрабатываются резанием, удовлетворительно свариваются аргонодуговой и контактной сваркой.

Из САП выпускают полуфабрикаты в виде листов, профилей, труб, фольги. Детали из САП работают при 300–500 °С (лопатки компрессоров, лопатки вентиляторов и турбин, поршневые штоки и др.). Листы из САП используются для изготовления деталей обшивок гондол и жалюзи, работающих в зоне выхлопа силовых установок.

Композиционные материалы с никелевой матрицей. Упрочняющим компонентом в композиционных материалах с никелевой матрицей являются токсичные частицы диоксида тория (ThO_2) или диоксида гафния (HfO_2). Эти материалы обозначаются ВДУ-1 и ВДУ-2 соответственно. В сплаве ВДУ-3 матрицей служит никелево-хромовый твердый раствор (20 % хрома), а упрочнителем — диоксид гафния. Оксиды гафния и тория имеют высокие значения микротвердости и прочности при сжатии (таблица 4.3), а также максимальную стабильность в матрице. Объемное содержание упрочняющей дисперсной фазы оксидов тория и гафния находится в пределах 2–3 %.

Таблица 4.3 – Механические свойства оксидов ThO_2

Микротвердость, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа, при				
	20 °С	400 °С	600 °С	800 °С	1 000 °С
9 690	1 372	1 078	588	490	352,8

Твердость оксида HfO_2 составляет 9 070 МПа (мало отличается от твердости ThO).

Жаропрочные свойства дисперсно-упрочненных сплавов зависят от количества и размеров оксидных частиц и от размеров, формы и строения зерен и субзерен матриц, формируемых при оптимальных режимах обработки давлением и термической обработки.

Композиционные материалы ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3 при умеренных температурах по прочности уступают жаропрочным никелевым сплавам. При комнатной температуре временное сопротивление разрыву сплавов ВДУ-1 и ВДУ-2 составляет 540–570 и 450–500 МПа соответственно, а у сплава ВДУ-3 — 800–850 МПа. Большая прочность сплава ВДУ-3 по сравнению с остальными двумя связана с легированием матрицы хромом. При высоких

температурах по жаропрочности дисперсно-упрочненные сплавы превосходят стареющие деформируемые никелевые сплавы (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Характеристики длительной прочности сплавов ВДУ-1, ВДУ-2 и стареющего никелевого сплава

Марка сплава	Полуфабрикат	σ_{1000} , МПа, при температуре, °С			
		900	1000	1100	1200
ВДУ-1	Пруток	140	120	100	65
ВДУ-2	Пруток	95	80	65	40
ВДУ-3	Лист	105	85	65	40
ЖС-6	Пруток	170	70	20	–
ЭП-868	Лист	30	15	–	–

Пониженная жаропрочность сплава ВДУ-2 (а также сплава ВДУ-3) по сравнению с ВДУ-1 связана с меньшими размерами частиц оксида тория относительно частиц оксида гафния. Объемная доля частиц ThO, HfO₂ в сплавах не превышает 2 %.

Дисперсно-упрочненные сплавы ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3 целесообразно применять при рабочих температурах 1 100–1 200 °С.

Композиционные материалы ВДУ-1 и ВДУ-2 пластичны. Полуфабрикаты этих сплавов деформируются в широком интервале температур различными методами (ковка, штамповка, осадка, глубокая вытяжка и др.). Для соединения деталей из сплавов типа ВДУ применяют высокотемпературную пайку либо диффузионную сварку с тем, чтобы избежать расплавления. В зоне расплавления происходит агломерация частиц упрочняющей фазы и, как следствие, потеря сплавами жаропрочности.

Сплавы ВДУ-2, ВДУ-3 выпускают в виде труб, прутков, листов, проволоки, фольги. Их применяют, главным образом, в авиационном двигателестроении. Из композиций ВДУ-2 и ВДУ-3 изготавливают сопловые лопатки, стабилизаторы пламени, камеры сгорания, а также трубопроводы и сосуды, работающие при высоких температурах в агрессивных средах.

4.4. Композиционные материалы с одномерными наполнителями

В композиционных материалах данного типа упрочнителями являются одномерные элементы в форме нитевидных кристаллов, волокон (проволоки). Волокна и другие армирующие элементы скрепляются матрицей в единый монолит. Матрица защищает упрочняющие волокна от повреждений, служит средой, передающей нагрузку на волокна, и перераспределяет напряжения в случае разрыва отдельных волокон. Важно, чтобы прочные волокна были равномерно распределены в пластичной матрице.

На свойства волокнистой композиции помимо высокой прочности армирующих волокон и жесткости пластичной матрицы оказывает влияние прочность связи на границе матрица – волокно.

Для армирования композиционных материалов используют непрерывные дискретные волокна с размерами в поперечном сечении от долей до сотен микрометров.

Армирующие материалы и их свойства. Для упрочнения композиционных материалов используют высокопрочную проволоку из стали, молибдена, вольфрама и других металлов и их сплавов; волокна из бора, углерода, стекла, а также монокристаллы из оксидов, нитридов алюминия и кремния и других соединений.

В таблице 4.5 приведены свойства проволок, волокон и нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов.

Проволоки — наиболее экономичный и доступный армирующий материал. Стальные и бериллиевые проволоки используют в композиционных материалах, эксплуатируемых при низких и умеренных температурах, а вольфрамовые и молибденовые — при умеренных и высоких.

В настоящее время для упрочнения композиционных материалов применяют проволочные волокна из сталей аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов.

Волочение проволок из сталей аустенитного класса (X18H9, X18H10T и др.) проводят с обжатиями более 92 %, что резко увеличивает их прочность и значительно снижает пластичность. Такие повышенные обжатия в процессе изготовления проволок с аустенитной структурой выполняют при окончательном волочении. При производстве проволок с мартенситной структурой величина единичных

обжатию обычно ниже и определяется температурой в зоне деформации. Заданная температура и соответствующая степень пластической деформации обеспечивают протекание и завершение $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в процессе волочения на окончательный размер. Для интенсификации процесса превращения нестабильного аустенита в мартенсит заготовки охлаждают до отрицательных температур.

Таблица 4.5 – Свойства волокон, проволоки и нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов

Материал	Температура расплавления, °С	Плотность, г/м ³	Модуль упругости, МПа·10 ⁻³	Предел прочности, МПа·10 ⁻³	Удельная	
					Прочность, км	Жесткость, км·10 ⁻³
<i>Волокно:</i>						
Борное	2 040	2,63	380–420	2,5–3,5	95–133	14,4–15,9
Углеродное	3 000	1,7	196–296	1,96–2,96	117–176	11,7–17,4
Оксид алюминия	2 054	3,96	5000	2,1–2,6	52–65	12,6
<i>Проволока:</i>						
Бериллиевая	1 284	1,8	290	1,0–1,3	55–65	15,76
Вольфрамовая	3 400	19,3	400	4,2	21	2,07
Стальная	1 300	7,8	200	3,6–4,0	45–51	2,56
<i>Нитевидные кристаллы:</i>						
Нитрид алюминия	2 400	3,3	380	15	455	11,5
Карбид кремния	2 650	3,21	580	37	1 150	18
Нитрид кремния	1 900	3,18	495	15	472	15,6

Прочность проволок с мартенситной структурой превышает прочность проволок с аустенитной структурой на 40–50 %.

Из сталей 30X13, X17H2, 13X14H3ФА мартенситного класса получают высокопрочные проволоки закалкой с температур 950–1000 °С в воду или масло и отпуском. Например, проволока из стали 30X13 после закалки и отпуска при 200 °С имеет прочность 2 000 МПа.

Разупрочнение проволок из сталей аустенитного и мартенситного классов происходит после выдержки при 380–400 °С.

Сталь аустенитно-мартенситного класса 20X15H5AM3 сохраняет прочностные свойства до 480–500 °С. Она упрочняется в большей степени после холодного волочения с суммарным обжатием (80 %) и промежуточными отжигами при 450 °С, чем стали аустенитного класса. После такой обработки проволока из стали 20X15H5AM3 имеет прочность до 3 200 МПа.

Прочность проволок зависит от их диаметра и возрастает с его уменьшением.

Проволоки из вольфрама и молибдена. Высокопрочные проволоки из вольфрама и молибдена и их сплавов изготавливают, в основном, методами порошковой металлургии с последующим волочением. В качестве присадок, обеспечивающих требуемый уровень прочностных свойств, при производстве вольфрамовых проволок используют оксиды ThO₂, SiO₂, La₂O₃ и др. Волочению подвергают штабики диаметром 2,75 мм, полученные прессованием в стальных формах при давлении 400–600 МПа на гидравлических прессах и последующим спеканием при температурах до 3 000 °С. На начальных стадиях деформирования температура волочения составляет 1 000 °С, постепенно снижается до 400–600 °С на заключительных стадиях. В процессе изготовления вольфрамовую проволоку подвергают нескольким промежуточным отжигам. Первый проводят при 800 °С в газовой печи при диаметре проволоки 0,5 мм для того, чтобы придать поверхности некоторую шероховатость и увеличить смачиваемость ее смазкой. Последующие промежуточные отжиги проводят при 600–750 °С с одновременным волочением проволоки через фильеры с диаметром 0,3; 0,12 и 0,05 мм.

Молибденовую проволоку получают по такой же технологии, как и вольфрамовую. Молибден, отличающийся от вольфрама повышенной пластичностью, обрабатывают при более низких

температурах (на 100–200 °С), чем вольфрам. Молибден без присадок может деформироваться с диаметра 0,3 до 0,02 мм без нагрева.

Вольфрамовую и молибденовую проволоки целесообразно применять для армирования жаропрочных композиционных материалов.

Бериллиевая проволока. Бериллий обладает малой плотностью (1850 кг/м³) и (в сочетании с большой прочностью и модулем упругости Юнга) обеспечивает наиболее высокие значения удельных характеристик — прочности и жесткости.

Бериллиевая проволока диаметром 1,8 мм имеет при растяжении $\sigma_b = 1129$ МПа, модуль упругости $E = 320 \cdot 10^3$ МПа, что соответствует удельным прочности (60 км) и жесткости (17 300 км).

Бериллиевую проволоку применяют для упрочнения алюминиевой, магниевой и титановой матриц.

Углеродные волокна. Углеродные волокна получают из полиакрилонитрильного (ПАН) гидроцеллюлозного волокна или из волокон на основе нефтяных смол или пеков. Технологический процесс получения углеродных волокон основан на термическом разложении органических исходных волокон в контролируемых атмосферах.

Процесс производства углеродного волокна из полиакрилонитрильного волокна сводится к последовательному проведению операций окисления, карбонизации и графитизации. Окисление ПАН-волокон осуществляют при 200–300 °С. На этой стадии переработки создаются условия для формирования оптимальной структуры углерода. Карбонизация проходит при температурах выше 900 °С в атмосфере водорода. На этой стадии исходному волокну придается огнестойкость. При температуре обработки выше 2500 °С формируется структура углеродного волокна. Обработка проводится в вакууме или инертной среде — азоте, аргоне или гелии. Конечная температура обработки существенно влияет на свойства углеродных волокон. Изменяя температуру графитизации, можно управлять свойствами получаемых волокон (рисунок 4.4).

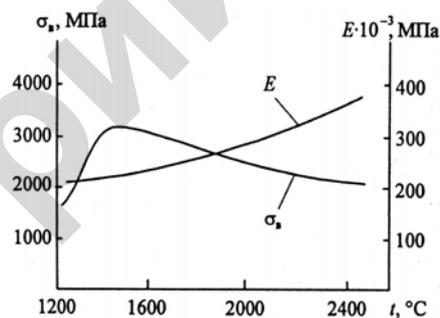


Рисунок 4.4. Влияние температуры графитизации на свойства углеродных волокон

В настоящее время освоено производство нескольких типов углеродных волокон, отличающихся уровнем механических свойств:

– высокопрочные волокна $\sigma_b = 2\,500\text{--}3\,200$ МПа; $E = (180\text{--}220) \cdot 10^3$ МПа;

– высокомодульные волокна $\sigma_b = 1\,400\text{--}2\,200$ МПа; $E = (350\text{--}550) \cdot 10^3$ МПа.

Промышленностью выпускаются углеродные волокна в виде крученого или некрученого жгута с диаметром волокон ~ 7 мкм и числом волокон в жгутов от 1 000 до 160 000. Из углеродных волокон делают ленты различной ширины.

К недостаткам углеродных волокон следует отнести их склонность к окислению на воздухе, химическую активность при взаимодействии с металлическими матрицами, слабую адгезию с полимерными матрицами. Улучшения показателей совместимости волокон с металлическими матрицами и защищенности их от окисления добиваются нанесением на углеродные волокна металлических и керамических покрытий.

Борные волокна. Борные волокна получают осаждением бора из газовой фазы ($\text{BCl}_2 + \text{H}_2$) при $1\,100\text{--}1\,200$ °С на предварительно нагретую и очищенную вольфрамовую проволоку диаметром 12 мкм. В результате осаждения образуется сердцевина из боридов вольфрама (WB , W_2B_5 , WB_4) диаметром 15–17 мкм, вокруг которой располагается слой поликристаллического бора. Диаметр полученных таким образом волокон бора — в пределах от 70 до 200 мкм.

Волокна бора обладают ценным сочетанием свойств: низкой плотностью ($2\,600$ кг/м³), достаточно высокой прочностью ($\sigma_b = 3\,500$ МПа при модуле Юнга $420\,000$ МПа) и температуре плавления $2\,300$ °С. Борное волокно интенсивно окисляется на воздухе при 400 °С, а при температурах выше 500 °С интенсивно взаимодействует с алюминиевой матрицей. Повышают жаростойкость и предотвращают взаимодействие борных волокон с алюминиевой матрицей нанесением на их поверхность покрытия из карбида кремния толщиной 3–5 мкм. Волокна бора, покрытые карбидом кремния, получили название борсик. При повышенных температурах на воздухе прочность волокон борсика и карбида кремния значительно выше прочности волокон бора.

Борные волокна выпускаются промышленностью в виде моноволокон на катушках, а также в виде полуфабрикатов — лент

полотняного плетения шириной от 5 до 50 см. Основу полотен образуют борные волокна, а уток — полиамидные или другие волокна.

Волокна бора применяют для производства композитов на основе полимерной и алюминиевой матриц.

Волокна карбида кремния. Волокна этого типа получают по технологии, аналогичной технологии получения волокон бора.

Карбидокремниевые волокна, полученные на углеродной подложке, более дешевые и характеризуются повышенной чувствительностью к поверхностным дефектам и пониженными характеристиками прочности.

Волокна карбида кремния применяют для армирования металлических матриц композитов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

Стекловолоконные волокна получают путем пропускания расплавленного стекла при 1 200–1 400 °С через фильеры диаметром 0,8–3 мм и дальнейшим быстрым вытягиванием его до диаметра в несколько микрометров. Непрерывные волокна диаметром 3–100 мкм, соединяясь в пряди, наматываются на вращающиеся с большой скоростью барабаны и имеют длину до 20 км. Штапельные волокна выпускают диаметром 0,5–20 мкм длиной 0,01–5 м.

Стекловолокна применяют для армирования композитов в виде жгутов, нитей, лент, тканей различного плетения, матов.

Нитевидные кристаллы

(усы). Нитевидные кристаллы карбидов и нитридов кремния, оксида и нитридов алюминия и других тугоплавких соединений получают осаждением из газовой фазы с использованием транспортных реакций, реакций пиролиза, восстановления летучих соединений по методу пар – жидкость – твердая фаза (ПЖТ).

Рост кристаллита карбида кремния (по схеме ПЖТ) происходит аналогично выращиванию кристалла кремния (рисунок 4.5).

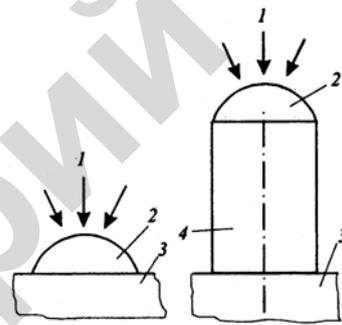


Рисунок 4.5. Схема роста кристалла кремния по механизму пар – жидкость – кристалл: 1 — пар; 2 — капелька расплава Au—Si; 3 — кремниевая подложка; 4 — кристалл кремния

На поверхности кремниевой подложки 3 находится частица золота при температуре, близкой к температуре плавления. В этих условиях золото растворяет кремний и превращается в капельку 2 расплава золото – кремний. Пары кремния, конденсируясь в капельке расплава, пересыщают ее атомами кремния. Это ведет к выделению кремния на границе раздела жидкость – подложка и росту нитевидного кристалла 4. Поперечные размеры кристалла определяются диаметром капли расплава, а скорость роста уса — скоростью кристаллизации поступающего к поверхности капли кремния.

Диаметр кристаллита кремния в зависимости от условий получения изменяется от долей до десятков микрон. Длина кристаллитов достигает 60–80 мкм. В условиях производства для получения нитевидных кристаллов используют периодические, полунепрерывные и непрерывные процессы. В первых двух процессах рост кристаллов происходит на массивных стационарных подложках. В непрерывном процессе роль подложки выполняют взвешенные в объеме газового потока микроскопические центры кристаллизации.

Непрерывные процессы получения нитевидных кристаллов более производительны, но в этом случае кристаллиты имеют длину меньшую, чем длина нитевидных кристаллов, полученных периодическими и полунепрерывными методами.

Промышленные методы производства усов других соединений (нитридов кремния, алюминия, бора, оксидов алюминия) имеют много общего и аналогичны технологии получения карбидов кремния.

Нитевидные кристаллы (усы) отличаются совершенством структуры и имеют прочностные свойства, близкие к теоретическим. Свойства наиболее изученных и практически используемых нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов приведены в таблице 4.6.

Усы графита, обладая высокими показателями удельной прочности и жесткости, неустойчивы в металлических матрицах при высоких температурах. Нитевидные кристаллы металлов из-за высокой плотности обнаруживают пониженную удельную жесткость по сравнению с соответствующими характеристиками усов тугоплавких соединений (SiC , B_4C и др.). Усы металлов склонны

к разупрочнению при переработке, несовместимы с металлическими матрицами и непригодны для армирования металлических матриц. Нитевидные кристаллы SiC, Al₂O₃ обладают лучшей совместимостью с металлами, стойки к воздействию влаги, истиранию при переработке. Обнаруживая лучшие высокотемпературные свойства, усы SiC, Al₂O₃ и других тугоплавких соединений являются хорошими упрочнителями композиционных материалов с металлической матрицей.

Таблица 4.6 – Свойства некоторых нитевидных кристаллов (усов)

Материал кристаллов	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, E·10 ⁴ МПа	Предел прочности, σ _в ·10 ³ МПа	Удельная прочность, км	Удельный модуль упругости, км
SiC	2 665	3 320	49	21	650	15 200
B ₄ C	2 450	2 490	45	14	550	20 000
Al ₂ O ₃	2 040	3 880	64	28	525	10 700
Si ₃ N ₄	1 675	3 320	31	14	425	12 000
Cr	1 665	7 500	23	9	125	3 200
Fe	1 540	6 370	20	13,3	200	3 200
Графит	3 640	1 660	71	19,9	1 075	42 500

Получение композиционных материалов на металлической основе, армированных волокнами. Выбор метода получения композиции из различных сочетаний матрицы и армирующего волокна определяется следующими факторами:

- размерами, профилем и природой исходных материалов матрицы и упрочнителя;
- возможностью создания прочной связи на границе раздела матрица – упрочнитель;
- получением равномерного распределения волокон в матрице;

- возможностью совмещения процессов получения композиционного материала и изготовления из него деталей;
- экономичностью процесса.

При производстве композиционных материалов с металлической матрицей наибольшее распространение получили твердофазные, жидкофазные, газопарофазные, химические и электрохимические процессы.

Твердофазный метод совмещения компонентов композиции предполагает использование материала матрицы в виде листов, фольги, проволоки или порошка. Композиционный материал получают одним из следующих приемов: диффузионной сваркой под давлением; сваркой взрывом; деформационной обработкой под давлением; прессованием с последующим спеканием (порошковой металлургией).

Жидкофазные процессы получения композиционных материалов заключаются в пропитке упрочняющих волокон или нитевидных кристаллов, расположенных в определенной последовательности или беспорядочно, расплавом материала матрицы.

Методы получения композиционного материала различаются между собой условиями пропитки волокон расплавом, проходящей:

- при нормальном давлении;
- в условиях вакуума (вакуумное всасывание);
- под давлением;
- в сочетании элементов вакуумной пропитки и литья под давлением.

К жидкофазному процессу следует отнести метод получения композиции направленной кристаллизацией из расплавов эвтектического состава. Важнейшим моментом получения качественного композиционного материала пропиткой является хорошая смачиваемость упрочняющих волокон расплавом матрицы. Возможности метода значительно ограничиваются высокой реакционной способностью материалов волокон в контакте с металлическими расплавами.

Газопарофазными способами наносят на армирующие волокна барьерные или технологические покрытия, обеспечивающие их защиту от разрушения при взаимодействии с материалом матрицы. Их фазовый состав (чаще всего нитриды, бориды, оксиды, карбиды) выбирают по показателям из физико-химической и термомеханической совместимости армирующих волокон и материала матрицы.

Покрyтия получают в результате либо разложения летучих карбонильных соединений металлов, либо испарения металлов и сплавов при термическом воздействии электронным лучом, ионными пучками. Низкая производительность данных методов не позволяет использовать их для прямого компактирования композиционных материалов.

Для этих целей используют метод газотермического плазменного напыления, обеспечивающий получение полуфабрикатов композиционных материалов. Плазменным напылением наносят покрyтия из матричного материала на армирующие волокна без существенного повышения их температуры. Прочность сцепления покрyтия с основой определяется механическим сцеплением частиц напыляемого металла или сплава с шероховатой поверхностью, силами адгезии и химическим взаимодействием. Прочность связи плазменных покрyтий значительно ниже, чем покрyтий, получаемых металлизацией, испарением или конденсацией в вакууме.

Электролитические методы позволяют получать композиционные материалы в результате осаждения матричного материала на нитевидные кристаллы и волокна, которые непрерывно находятся в контакте с катодом. Процесс протекает при низкой температуре и в отсутствие давления, что практически полностью исключает разрушение волокон и вредное влияние температурного фактора. Покрyтие получается плотным, беспористым в том случае, если оно равномерно покрывает поверхность волокон и пространство между ними. Пористость наблюдается при использовании волокон бора, карбида бора или металлических волокон диаметром более 100 мкм.

Химические методы позволяют осаждать металлические покрyтия на не проводящие ток упрочнители в виде нитевидных кристаллов (сапфир), а также на углеродные волокна (ленты, пряжи). Металлическая пленка точно воспроизводит профиль волокна, ее толщина легко контролируется параметрами технологического процесса. Сущность химического метода осаждения покрyтий заключается в восстановлении ионов металлов на поверхности покрываемого вещества.

Методом химического осаждения получают покрyтия толщиной до 30 мкм и более. Наиболее широко используют осаждения на упрочнители никеля, в меньшей степени — меди, хрома, кобальта.

Свойства композиции наиболее полно реализуются в деталях и узлах с непрерывным расположением волокон. Целесообразно изготавливать детали из композиционного материала непосредственно в процессе производства композиции. Изготовление деталей и элементов конструкций из полуфабрикатов композиционных материалов в виде прутков, листов, труб, лент и т. п. затруднено, в этом случае преимущества композиционных материалов по сравнению с обычными не реализуются до конца.

Композиционные материалы с алюминиевой матрицей. Технический алюминий и его сплавы (АМц, АМг6, АД1, Д16, САП и др.) используются в качестве матриц композиционных материалов. Армирование матриц выполняют высокопрочной стальной проволокой из сталей (08Х18Н9Т, 15Х15Н4АМЗ, ЭП322 и др.), бериллиевой проволокой и волокнами бора, карбида кремния, углерода.

Композиции, упрочненные стальными проволоками, получают прокаткой между валками прокатного стана до компактного состояния. Прокатке подвергают сэндвич из алюминиевой фольги и волокон. Режим прокатки определяется температурой, направлением и степенью деформации. Температура разупрочнения стальных волокон определяет температуру прокатки композиции алюминий – сталь. Температура прокатки для композиции алюминий – сталь при использовании в качестве упрочнителя проволоки из стали 08Х18Н9Т и 12Х18Н10Т составляет 380–400 °С; 420–450 °С — при использовании волокон из сталей 15Х15Н4АМЗ и ЭП322, имеющих более высокую температуру разупрочнения (400 и 450 °С соответственно). Направление деформации при прокатке выбирают под некоторым углом к направлению армирующих волокон для того, чтобы избежать обрыва волокон при деформации в ходе продольной прокатки и искривления волокон при поперечной прокатке.

Промышленностью освоен выпуск композита КАС-1. В качестве упрочнителя применяют проволоку 15Х15Н4АМЗ диаметром 0,15 мм. Матрицей в этих композициях служит сплав АВ или САП-1. Механические свойства листов композиционных материалов с алюминиевой матрицей, армированных стальной проволокой, приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Механические характеристики композиций с алюминиевой матрицей, армированной стальными проволоками

Материал матрицы	Наполнитель		Плотность, т/м ³	Прочность, МПа	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа
	Материал проволоки (предел прочности σ_b , МПа)	Количество, %			
АД1	X18H9T, (1 850)	7–24	3,1–3,9	160–465	100
АМг6	X18H9T, (2 000)	5–20	2,9–3,7	390–630	70–90
АМг6	ЭП322, (2 700)	5–25	2,9–4	420–1 000	80–101
САП1	15X15H4AM3, (4 200)	40	4,8	1 700	100

В результате армирования алюминиевой матрицы прочность композиции увеличивается в 10–12 раз при объемной доле упрочнителя до 25 %. При увеличении объемной доли армирующего волокна до 40 % временное сопротивление прочности композиции достигает 1 700 МПа.

Алюминиевая матрица, армированная стальной проволокой (25–40 %), по прочностным свойствам превосходит высокопрочные алюминиевые сплавы, приближается к уровню аналогичных свойств титановых сплавов.

Если матрицей служит алюминиевый сплав, упрочняемый термической обработкой, прочность алюминиево-стальной композиции можно повысить холодной пластической деформацией и закалкой с последующим старением.

При повышенных температурах прочность алюминиево-стальной композиции превышает прочность теплостойких алюминиевых сплавов. Для работы при высоких температурах рационально в качестве матрицы использовать дисперсионно-упрочненные материалы типа САП.

Введение стальной проволоки в матрицу из САП увеличивает прочностные свойства композиции. Предел прочности композиции САП-1 с 15 % проволоки X18H9 ($\sigma_b = 1 750$ МПа) при температуре

250 °С и 415–435 МПа в 2,3 раза больше, чем предел прочности САП-1 при тех же температурах, а при 350 °С — в 3,9 раза, при 500 °С — в 5,6 раза.

Композиция САП-1 – стальная проволока имеет удовлетворительную термическую стабильность микроструктуры при высоких температурах. На границе матрица – волокно при 450 °С в течение 150 ч под нагрузкой не происходит образования интерметаллических соединений.

Композиция А1 – волокно бора отличается высокой прочностью и жесткостью и способна работать при 400–500 °С, т. к. прочность бора не снижается с повышением температуры.

Основной проблемой при армировании алюминия волокнами бора является предотвращение взаимодействия бора с алюминием. Поэтому промышленный композиционный материал (ВКА-1), содержащий 50 % волокон бора, был получен диффузионной сваркой пакета, составленного из чередующихся листов алюминиевой фольги с закрепленными на них слоями борных волокон. Покрытие борных волокон нитридом бора или карбидом кремния (волокно борсик) снижает их взаимодействие с алюминиевой матрицей даже в расплавленном состоянии. В этом случае открывается возможность получения композиционного материала жидкофазными методами.

Увеличение объемного содержания бора увеличивает прочность и жесткость композиции А1 – В (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Прочность и жесткость композиции А1 – В в зависимости от содержания волокон бора

Содержание волокон бора, % (объемн.)	0	10	20	30	40	50
Прочность, МПа	70–140	300–380	500–650	700–900	900–1 140	1 100–1 400
Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа	70	105	135	180	190–200	200–257

Прочность и модуль упругости материала ВКА-1 до температуры 500 °С превосходят соответствующие характеристики высокопрочного сплава В95 и сплава АК4-1 (рисунок 4.6). Преимущество композиционного материала при 250–400 °С наиболее значительно. Модуль упругости материала ВКА-1 с повышением температуры меняется незначительно и составляет при содержании волокон бора 30 и 50 % соответственно 136 000 и 228 000 МПа. Плотность материала ВКА-1 — 2 650 кг/м³, а удельная прочность — 45 км.

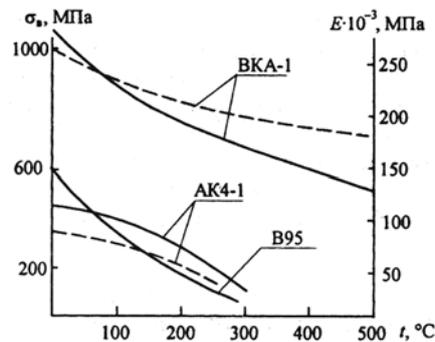


Рисунок 4.6. Изменение предела прочности (—) и модуля упругости (---) композиционного материала ВКА-1, сплавов В95 и АК4-1 в зависимости от температуры

Предел прочности алюминия, армированного волокнами борсика, при 500 °С составляет 600 МПа. Прочность такой композиции при объемном содержании борсика 65 % составляет 1 600 МПа и сохраняется после длительной выдержки (до 1 000 ч) материала при 300 и даже 500 °С.

Композиционные материалы на алюминиевой основе, армированные углеродными волокнами, уступают по удельной прочности (42 км) материалам, армированным борными волокнами, хотя они дешевле и легче последних.

Производство композиционного материала с углеродными волокнами связано с большими технологическими трудностями вследствие взаимодействия углерода с металлической матрицей (в том числе и алюминиевой) при нагреве. В результате отмечается понижение прочности материала. Композиции Al – углеродное волокно получают быстрым протягиванием пучка углеродных волокон через расплав алюминия.

Попытки получить композицию алюминий – углеродное волокно другими методами (диффузионная сварка, электроосаждение материала матрицы) не дали положительных результатов (из-за разрушения волокон при понижении давления).

Характеристики прочности алюминиево-углеродных композиций из-за большого разброса характеристик углеродных волокон, различия в технологических режимах процессов производства полуфабрикатов и изделий из этого материала проявляются в широком диапазоне значений. При объемной доле упрочнителя 18–53 % прочность композиции Al–углеродное волокно вдоль расположения волокон составляет от 150–400 до 500–1 000 МПа, а модуль Юнга — $(116–168) \cdot 10^3$ МПа.

Композиционные материалы на никелевой матрице. Для увеличения времени работы и рабочей температуры до 1 100–1 200 °С жаропрочные никелевые сплавы подвергаются армированию. Для их армирования применяют упрочнители: нитевидные кристаллы Al_2O_3 (усы), проволоки тугоплавких металлов и сплавов на основе W и Mo, волокна углерода и карбида кремния.

Армирование никеля и нихрома усами Al_2O_3 выполняют методами порошковой металлургии. Для улучшения прочности связи волокно – матрица в шихту вводят титан и хром. Прочность композиции при содержании усов 9 % Al_2O_3 достигает 1 800–2 100 МПа, а удельная прочность — 22–25 км.

Наиболее широкое распространение получило армирование жаропрочных никелевых сплавов вольфрамовой проволокой. Композиционный материал в этом случае получают способами пластического деформирования: прокаткой, сваркой взрывом.

Методом динамического горячего прессования в вакууме пакетов из чередующихся слоев жаропрочного никельхромовольфрамового сплава ХН60В и слоев проволоки ВТ15 диаметром 0,15–0,18 мм получают композицию, отличающуюся повышенной кратковременной прочностью при 1 100–1 200 °С по сравнению с неармированной матрицей (рисунок 4.7). Прочность вольфрамовой арматуры до конца не используется

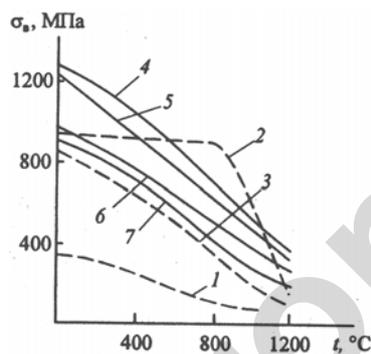


Рисунок 4.7. Зависимость предела прочности чистого никеля (1), сплава ЖС6К (2), сплава ХН60В (3) и сплава ХН60В, упрочненного проволокой ВТ15 в количестве 34 % (4), 28 % (5), 22 % (6), 15 % (7) от температуры

в связи с появлением дефектов в отдельных волокнах при ударном уплотнении. Модуль упругости композиции увеличивается с ростом содержания упрочнителя согласно закону аддитивности. При 34 % проволоки ВТ15 он составляет $265 \cdot 10^3$ МПа. Длительная прочность композиции ХН60В – ВТ15 (34 %) на базе 100 ч при 1 100 и 1 200 °С равна соответственно 104 и 55 МПа.

Длительная работа композиции приводит к разупрочнению арматуры в связи с развитием в проволоке ВТ15 рекристаллизационных процессов, ускоряемых действующей нагрузкой и диффузией никеля и хрома из матрицы в волокна.

Композиционный материал ВКН-1 (матрица – литейный жаропрочный сплав ЖС6К, упрочненный вольфрамовой проволокой ВА диаметром 0,5 мм) получают вакуумным всасыванием. Длительная прочность ВКН-1 выше прочности сплава ЖС6К. При одинаковых значениях нагрузки и долговечности он (по сравнению с неармированной матрицей) имеет резерв по температуре 100 °С (рисунок 4.8).

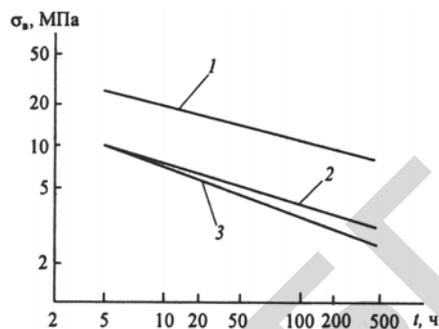


Рисунок 4.8. Длительная прочность сплава ВКН-1 при температурах 1 110 °С (1), 1 200 °С (3); сплава ЖС6К при температуре 1 100 °С (2)

Перспективными упрочнителями для жаропрочных матриц могут быть волокна карбида кремния и углеродные волокна, отличающиеся высокой температурой разупрочнения. Их использование в качестве армирующих элементов сдерживается совместимостью с жаропрочной матрицей. В настоящее время проблема решается путем разработки барьерных покрытий для этих видов упрочнителей.

4.5. Эвтектические композиционные материалы

Эвтектическими композиционными материалами (ЭКМ) называют сплавы эвтектического или близкого к эвтектическому состава, в которых упрочняющей фазой являются ориентированные

кристаллы, образующиеся в процессе направленной кристаллизации. Ориентированная структура в сплавах эвтектического состава получается методами направленной кристаллизации (методы Чохральского, Бриджмена, зонной плавки). В отличие от обычных композиционных материалов, получаемых путем последовательного выполнения нескольких трудоемких технологических операций, эвтектические композиционные материалы получают одной операцией. Направленная ориентированная структура может быть получена на уже готовых изделиях. Это существенное преимущество эвтектических композиций по сравнению с другими технологиями получения композиционных материалов.

Технология направленной кристаллизации. Для получения ЭКМ применимы лишь те методы направленной кристаллизации,

которые создают плоскую поверхность между жидкостью и кристаллизующимся телом, т. е. плоский фронт кристаллизации. Наиболее часто используются методы перемещения расплава в зоне с постоянным температурным градиентом (метод Бриджмена) и зонной плавки.

Методом Бриджмена (рисунок 4.9) эвтектический сплав 7, помещенный в тигель 3, сначала нагревают до температуры плавления с помощью неподвижного индуктора 2, а затем вытягивают с постоянной скоростью из зоны нагрева. Расплав последовательно затвердевает. При этом форма фронта кристаллизации 8 зависит от скорости вытягивания и условий теплообмена, регулируемых подбором материала кристаллизатора, системой экранов, а также охлаждения водой 12 нижней части тигля через охлаждаемый

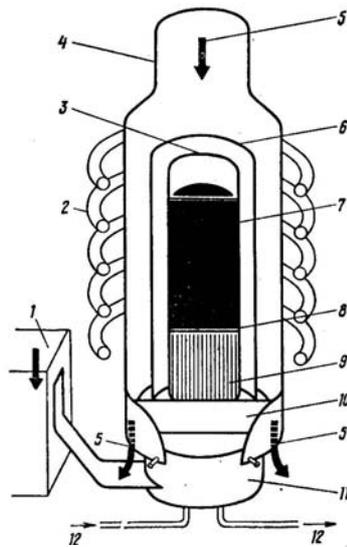


Рисунок 4.9. Схема получения ЭКМ методом Бриджмена:

- 1 — подвижная опока;
- 2 — неподвижный индуктор;
- 3 — тигель; 4 — кварцевый корпус;
- 5 — инертный газ;
- 6 — керамический кожух; 7 — сплав;
- 8 — фронт кристаллизации;
- 9 — слиток; 10 — основание;
- 11 — охлаждаемый блок; 12 — вода

блок 11 и основание 10. Скорость перемещения тигля с расплавом 7 изменяется от 5 до 1 000 мм/ч. Температурный градиент в таких установках обычно невысок и составляет 50–70 К/см, однако путем усовершенствования конструкции установки, в частности системы теплоотвода за счет применения водяного охлаждения с разбрызгиванием, его удается повысить до 350 К/см.

Существенным недостатком этой схемы является трудность поддержания постоянного температурного градиента в процессе всего цикла кристаллизации, что связано с повышением теплового сопротивления по вертикали вследствие роста закристаллизованной части слитка и увеличением влияния охлаждения излучением с боковых стенок тигля.

Более совершенная схема направленной кристаллизации ЭКМ основана на операции погружения формы в расплав легкоплавкого металла (рисунок 4.10). Здесь можно создать стационарные условия направленной кристаллизации с плоским фронтом. Форма с эвтектическим сплавом 7 нагревается излучением со стенок нагревателя 3, который отделен от расплавленного металла-охладителя, например, олова 6 экраном 4. Охлаждение происходит за счет отвода тепла от донной и боковых стенок формы. Вытесняемое формой олово переливается в подогреваемый резервуар, а его уровень в процессе кристаллизации остается постоянным. Преимущества этой схемы состоят в более эффективном способе охлаждения и в постоянстве температурного градиента, поскольку расстояние между расплавом охладителя и фронтом кристаллизации не изменяется.

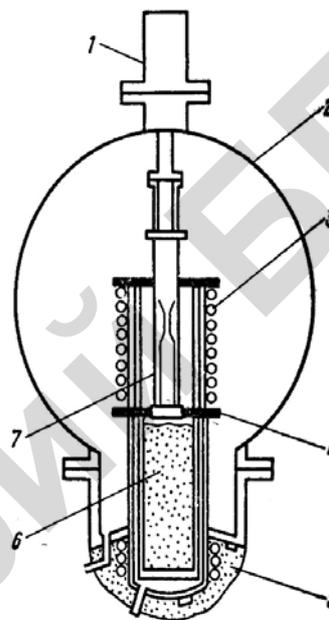


Рисунок 4.10. Схема получения ЭКМ методом охлаждения в расплавленном металле: 1 — шток; 2 — камера; 3 — нагреватель; 4 — экран; 5 — резервуар; 6 — расплавленное олово; 7 — заэвтектический сплав

Метод зонной плавки при получении ЭКМ заключается в локальном расплавлении и перемещении узкой зоны из сплава эвтектического состава по длине прутка-заготовки. Размеры прутков, которые удается направленно закристаллизовать, небольшие: диаметр 3–6 мм, длина 10–15 см. При зонной плавке применяют электронно-лучевой и локальный индукционный нагрев. Равномерность прогрева расплавленной области и ее перемешивание для выравнивания состава по объему достигается путем вращения одной части образца, отделенной зоной расплавленного металла, от другой.

При зонной плавке можно создать высокие термические градиенты на фронте кристаллизации: 150 К/см (локальный индукционный нагрев), до 500 К/см (электронно-лучевой нагрев).

Структура образующейся эвтектики в результате направленной кристаллизации состоит, как правило, из кристаллов твердой прочной фазы (карбидов, интерметаллидов), распределенных в матрице, представляющей собой твердый раствор.

Образующиеся кристаллы могут быть в форме волокон или пластин. При объемной доле упрочняющей фазы меньше 32 % они имеют форму стержня, а при большем содержании — пластинчатую.

Равновесные условия кристаллизации обеспечивают высокую термическую стабильность эвтектических композиционных материалов. Между фазами эвтектики, волокнами и матрицей отсутствует химическое взаимодействие, поскольку химические потенциалы фаз равны. Особенности строения эвтектических микроструктур, полукогерентные границы раздела фаз с минимальной поверхностной энергией определяют термическую стабильность эвтектической микроструктуры и, как следствие, высокие механические свойства при температурах, близких к температурам плавления эвтектики.

Способами направленной кристаллизации получают композиционные материалы на основе Al, Mg, Cu, Ni, Co, Ti, Nb, Ta и других элементов. Эвтектические композиционные материалы могут эксплуатироваться в широком интервале температур.

Эвтектические композиционные материалы на алюминиевой основе. Методом направленной кристаллизации получают композиции Al–Al₃Ni и Al–CuAl₂.

При затвердевании эвтектического сплава Al–Al₃Ni фаза Al₃Ni выделяется в виде сильно вытянутых частиц, объемное содержание

которых ~11 %. Направленность частиц Al_3Ni достигается кристаллизацией со скоростью 2–10 см/ч.

Прочность сплава, полученного без направленной кристаллизации, низкая (~90 МПа), в то время как при ориентации армирующих частиц Al_3Ni его прочность повышается до 330 МПа.

При растяжении композиции (из-за высокой прочности связи усов Al_3Ni с матрицей) разрушение начинается с волокон.

С повышением температуры прочность сплава $Al-Al_3Ni$ понижается (рисунок 4.11, кривая 1) и при 500 °С составляет 75 МПа. Композиция отличается высокой стабильностью структуры вплоть до температур плавления. Частицы Al_3Ni при этих условиях сохраняют прочную связь с матрицей, не укорачиваются и не подвергаются сфероидизации до 611 °С.

Композиция $Al-Al_3Ni$ обнаруживает высокий предел усталости. Например, на базе 10^8 циклов он в 4–5 раз выше предела усталости алюминия. Усталостная трещина в композиции $Al-Al_3Ni$, зарождаясь в матрице, огибает волокно Al_3Ni и не разрушает его. Предел прочности композиции $Al-Al_3Ni$ составляет 270 МПа.

В композиции $Al-CuAl_2$ при направленной кристаллизации эвтектика имеет пластинчатое строение. Объемная доля концентрации пластин $CuAl_2$ среди пластин твердого раствора меди в алюминии составляет ~50 %. Пластины $CuAl_2$, концентрация которых в композиции весьма высокая, имея меньшую прочность, чем Al_3Ni , упрочняют матрицу меньше, чем Al_3Ni . Сплав $Al-CuAl_2$ из-за пластинчатого строения эвтектики отличается высокой хрупкостью. Разрушение материала начинается с разрушения пластин, за которым следует разрушение матрицы.

С повышением температуры у композиции $Al-CuAl_2$ отмечается существенное возрастание относительного удлинения и падение предела прочности до 30 МПа (рисунок 4.11, кривая 2).

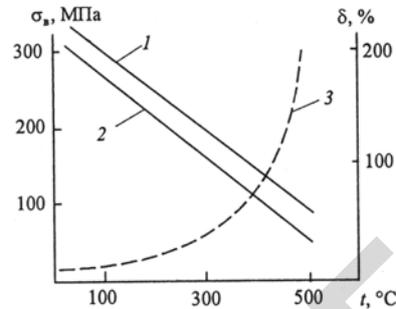


Рисунок 4.11. Зависимость прочности композиции $Al-Al_3Ni$ (1) и $Al-CuAl_2$ (2) и относительного удлинения композиции $CuAl_2$ (3) от температуры

Эвтектические композиционные материалы Al–Al₃Ni, Al–CuAl₂ хорошо свариваются методом диффузионной сварки и обрабатываются холодной пластической деформацией. Диффузионную сварку можно вести при 525 °С и получать листы с перекрестным армированием.

Степень обжатия листов при холодной прокатке поперек волокон не более 70–80 %, так как при больших степенях обжатия волокна разрушаются. В результате прочность композиции Al–Al₃Ni вдоль волокон становится меньше исходной.

Композиционные материалы Al–Al₃Ni и Al–CuAl₂ применяются как конструкционный материал, а также для изготовления высокопрочных электрических проводов и контактов электрических выключателей.

Эвтектические композиционные материалы на основе никеля. Композиционные материалы на основе никеля являются жаропрочными материалами. Физико-механические свойства некоторых композиционных материалов приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 — Физико-механические свойства эвтектических композиционных материалов на основе никеля

Матрица	Упрочнитель	Общая доля упрочнителя, %	$t_{пл}$, °С	ρ , г/см ³	σ_b , МПа	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	δ , %
<i>Волокнистые композиционные материалы</i>							
Ni	W	6	1500	–	830	–	45
Ni	NbC	11	1328	8,8	890	–	9,5
Ni–Co–Cu–Al	TaC	9	–	8,8	1650	–	5
<i>Пластинчатые композиционные материалы</i>							
Ni	NiBe	38–40	1157	–	918	215	9
Ni	Ni ₃ Nb	26	1270	8,8	745	–	12,4
Ni–Ni ₃ Al	Ni ₃ Nb	–	1270	–	1140	–	2,3
Ni ₃ Al	Ni ₃ Nb	44	1280	8,44	1240	24,2	0,8

Пластинчатые композиции, содержащие объемную долю упрочняющей фазы более 33–35 %, относятся к хрупким. К пластичным относятся композиции на основе никеля с содержанием объемной доли волокон 3–15 % из карбидов тантала, ниобия, гафния. Прочность карбидов близка к прочности усов, полученных из газовой фазы, и колеблется в пределах 600–1200 МПа.

Процесс деформирования эвтектических композиций никель – карбид (Ta, Nb, Hf) сопровождается интенсивным дроблением (фрагментацией) армирующих волокон. Фрагментация охватывает всю рабочую зону и происходит в произвольном сечении. Разрушение волокон тем не менее не приводит к разрушению всей композиции, поскольку деформирующаяся и вследствие этого упрочняющаяся матрица воспринимает нагрузку, которую несли разрушающиеся волокна. Разрушение композиции происходит при достижении волокнами (в результате фрагментации) критической длины. Легирование никелевой матрицы (например, Си, Al и другими элементами) повышает ее прочность вследствие образования твердого раствора и выделения из него при охлаждении дисперсных частиц. Повышение прочности матрицы в результате ее легирования неизбежно приводит к повышению прочности всей композиции.

Прочность пластинчатых эвтектик возрастает с уменьшением межпластинчатого расстояния, которое в свою очередь зависит от скорости охлаждения композиции (рисунок 4.12). Разрушение хрупких пластинчатых эвтектик происходит вслед за разрушением небольшого числа пластин.

При повышенных температурах пластичность волокнистых эвтектик понижается. С ростом температуры деформационное упрочнение матрицы не происходит, она не способна воспринимать напряжения, появляющиеся в результате фрагментации волокон. Дробление

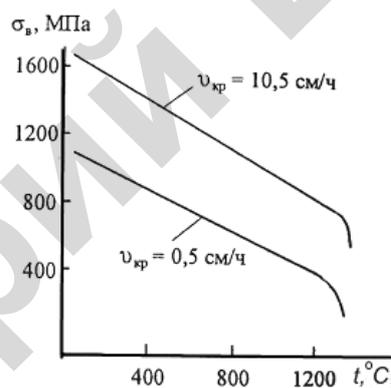


Рисунок 4.12. Зависимость σ_b пластинчатой эвтектики $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{Nb}$ от температуры и скорости кристаллизации

волокон при высоких температурах происходит в узкой области, прилегающей непосредственно к зоне разрушения.

Пределы длительной прочности эвтектических композиционных материалов превосходят пределы длительной прочности современных жаропрочных сплавов при рабочих температурах выше 900 °С (рисунок 4.13).

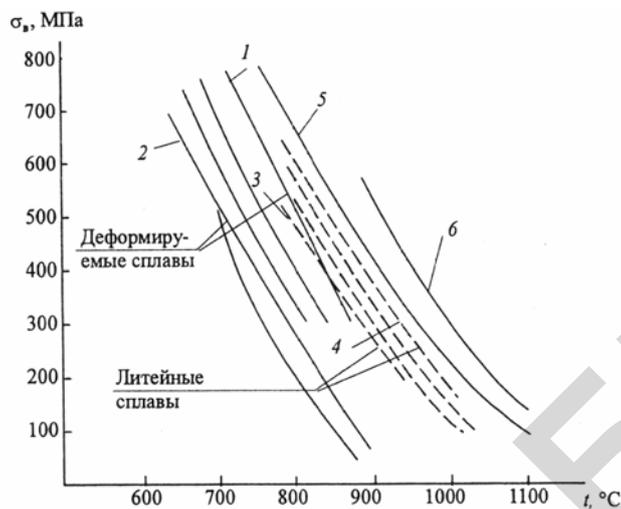


Рисунок 4.13. Влияние температуры на 100-часовую длительную прочность жаропрочных никелевых сплавов (1 — ЭИ741; 2 — ЭИ437Б; 3 — ЖС6; 4 — ЖС6Ф) и эвтектических композиционных материалов (5 — $(\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Al})-\text{Ni}_3\text{Nb}$; 6 — $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$)

Эвтектические композиционные материалы на основе никеля применяются, в основном, в космической и ракетной технике для изготовления сопловых рабочих лопаток и крепежных деталей газотурбинных двигателей.

ГЛАВА 5. АМОРФНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1. Историческая справка.

Общие сведения об аморфных материалах

В последние годы XX столетия внимание физиков и материаловедов привлечено к таким конденсированным средам, для которых характерно неупорядоченное расположение атомов в пространстве. Всеобщий интерес к неупорядоченному состоянию английский физик Дж. Займан выразил следующим образом: «Неупорядоченные фазы конденсированных сред — сталь и стекло, земля и вода, пусть и без остальных стихий, огня и воздуха, — встречаются несравненно чаще и в практическом отношении никак не менее важны, чем идеализированные монокристаллы, которыми не столь давно только и занималась физика твердого тела».

Среди твердых конденсированных сред особого внимания заслуживают так называемые металлические стекла — аморфные металлические сплавы (АМС) с неупорядоченным расположением атомов в пространстве. До недавнего времени понятие «металл» связывалось с понятием «кристалл», атомы которого расположены в пространстве строго упорядочено. Однако в начале 60-х гг. в научном мире распространилось сообщение о том, что получены металлические сплавы, не имеющие кристаллической структуры. Металлы и сплавы с беспорядочным расположением атомов стали называть аморфными металлическими стеклами, отдавая должное той аналогии, которая существует между неупорядоченной структурой металлического сплава и неорганическим стеклом.

Открытие аморфных металлов внесло большой вклад в науку о металлах, существенно изменив наши представления о них. Оказалось, что аморфные металлы разительно отличаются по своим свойствам от металлических кристаллов, для которых характерно упорядоченное расположение атомов.

АМС получают быстрой закалкой расплавов при скоростях охлаждения жидкого металла 10^4 – 10^6 °C/с и при условии, что сплав содержит достаточное количество элементов-аморфизаторов. Аморфи-

зоторами являются неметаллы: бор, фосфор, кремний, углерод. Соответственно аморфные металлические сплавы разделяются на сплавы «металл – неметалл» и «металл – металл».

Широкое промышленное применение имеют магнитомягкие сплавы системы «металл – неметалл». Их получают на основе ферромагнитных металлов — железа, никеля, кобальта, используя в качестве аморфизаторов различные сочетания неметаллов.

Структура аморфных сплавов подобна структуре замороженной жидкости. Затвердевание происходит настолько быстро, что атомы вещества оказываются замороженными в тех положениях, которые они занимали, будучи в жидком состоянии. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов (рисунок 5.1), благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

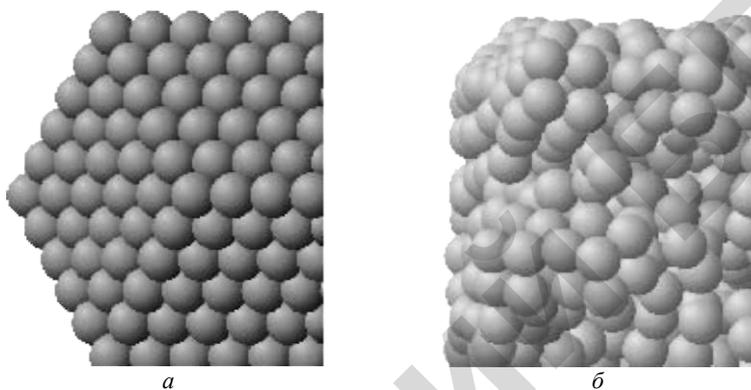


Рисунок 5.1. Компьютерные модели структуры дальнего (а) и ближнего (б) порядков

Следствием такой аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов. Наряду с высокой магнитной мягкостью (уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией оказывается существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах) эти материалы проявляют исключительно высокие механическую

твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а их удельное электросопротивление в три-четыре раза выше его значения для железа и его сплавов. Некоторые из аморфных сплавов характеризуются высокой коррозионной стойкостью.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др.), в которые для образования аморфной структуры добавляют аморфообразующие элементы типа B, C, Si, P, S. Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80 % (ат.) одного или нескольких переходных металлов и 20 % металлоидов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Состав аморфных сплавов близок по формуле $M_{80}X_{20}$, где M — один или несколько переходных металлов, а X — один или несколько аморфизаторов. Известны аморфные сплавы, состав которых отвечает приведенной формуле: $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$, $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$, $Fe_{80}P_{13}V_7$ и др. Аморфизаторы понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза. На термическую стабильность аморфных сплавов оказывают наибольшее влияние кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В силу своей аморфной природы металлические стекла имеют свойства, присущие неметаллическим стеклам: при нагреве в них проходят структурная релаксация, расстекловывание и кристаллизация. Поэтому для стабильной работы изделий из аморфных сплавов необходимо, чтобы их температура не превышала некоторой заданной для каждого сплава рабочей температуры.

5.2. Методы получения аморфных сплавов

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения аморфной структуры реализуются различными способами. Общим в них является обеспечение скорости охлаждения не ниже 10^6 °C/с.

Существуют различные методы получения аморфных сплавов: катапультирование капли на холодную пластину, распыление струи газом или жидкостью, центрифугирование капли или струи, расплавление тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла, сверхбыстрое охлаждение из газовой среды и др.

Использование этих методов позволяет получать ленту различной толщины, проволоку и порошки.

Получение ленты. Наиболее эффективными способами промышленного производства аморфной ленты являются охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхностях вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными валками, изготовленными из материалов с высокой теплопроводностью.

На рисунке 5.2 приведены принципиальные схемы этих методов. Расплав, полученный в индукционной печи, выдавливается нейтральным газом из сопла и затвердевает при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Различие состоит в том, что в методах центробежной закалки и закалки на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи. Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в используемом оборудовании. Если при центробежной закалке

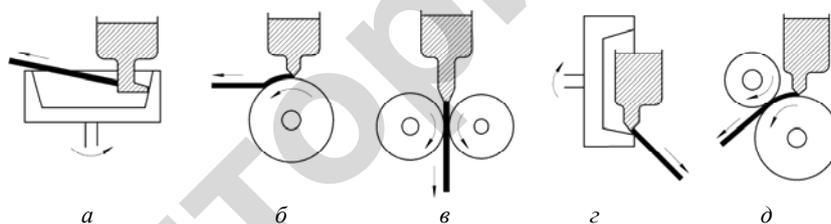


Рисунок 5.2. Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава: а — центробежная закалка; б — закалка на диске; в — прокатка расплава; г — центробежная закалка; д — планетарная закалка

ширина ленты составляет до 5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более. Метод закалки на диске, для которого требуется более простая аппаратура, позволяет в широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров плавильных тиглей. Данный метод позволяет изготавливать как узкие ленты шириной 0,1–0,2 мм, так и широкие — до 100 мм, причем точность ширины может быть ± 3 мкм. Разрабатываются установки с максимальной вместимостью тигля до 50 кг.

Во всех установках для закалки из жидкого состояния металл быстро затвердевает, растекаясь тонким слоем по поверхности вращающегося холодильника. При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристик холодильника. Толщина расплава на холодильнике определяется скоростью его вращения и скоростью истечения расплава, т. е. зависит от диаметра сопла и давления газа на расплав. Большое значение имеет правильный выбор угла подачи расплава на диск, позволяющий увеличить длительность контакта металла с холодильником. Скорость охлаждения зависит также от свойств самого расплава: теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности.

Получение проволоки. Для получения тонкой аморфной проволоки используются различные методы вытягивания волокон из расплава (рисунок 5.3).

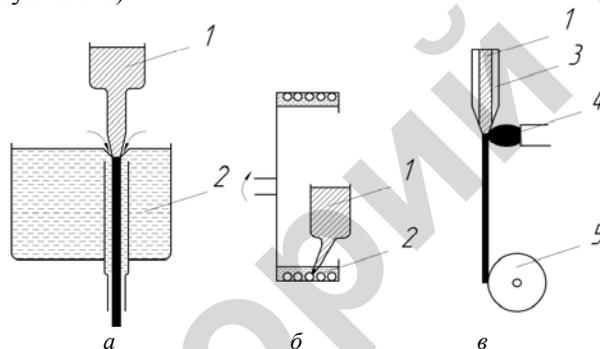


Рисунок 5.3. Методы получения тонкой проволоки, закаленной из расплава: *а* — протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); *б* — вытягивание нити из вращающегося барабана; *в* — вытягивание расплава в стеклянном капилляре; 1 — расплав; 2 — охлаждающая жидкость; 3 — стекло; 4 — форсунка; 5 — смотка проволоки

Первый метод (рисунок 5.3, *а*) — расплавленный металл протягивается в трубке круглого сечения через водный раствор солей. Второй метод (рисунок 5.3, *б*) — струя расплавленного металла падает в жидкость, удерживаемую центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана: затвердевшая нить сматывается затем из вращающейся жидкости. Известен метод, состоящий в получении аморфной проволоки путем максимально быстрого вытягивания расплава в стеклянном капилляре (рисунок 5.3, *в*). Этот метод называют методом Тейлора. Волокно получается при протягивании расплава одновременно со стеклянной трубкой, при этом диаметр волокна составляет 2–5 мкм. Главная трудность состоит в отделении волокна от покрывающего его стекла, что, естественно, ограничивает составы сплавов, аморфизируемых данным методом.

Получение порошков. Для производства порошков аморфных сплавов можно воспользоваться методами и оборудованием, применяемыми для изготовления обычных металлических порошков.

На рисунке 5.4 схематично показаны несколько методов, позволяющих в больших количествах получать аморфные порошки. Среди них следует отметить методы распыления (рисунок 5.4, *а*) хорошо зарекомендовавшие себя.

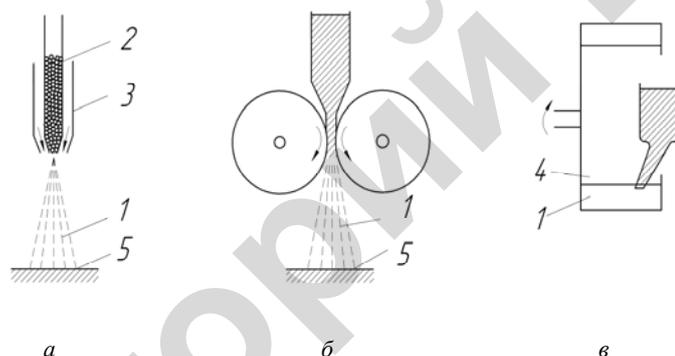


Рисунок 5.4. Методы получения аморфных порошков: *а* — метод распыления (спрей-метод); *б* — кавитационный метод; *в* — метод распыления расплава вращающимся диском; 1 — порошок; 2 — исходное сырье; 3 — форсунка; 4 — охлаждающая жидкость; 5 — охлаждаемая плита

Известно изготовление аморфных порошков кавитационным методом, который реализуется прокаткой расплава в валках, и методом распыления расплава вращающимся диском. В кавитационном методе (рисунок 5.4, б) расплавленный металл выдавливается в зазоре между двумя валками (0,2–0,5 мм), изготовленными, например, из графита или нитрида бора. Происходит кавитация — расплав выбрасывается валками в виде порошка, который попадает на охлажденную плиту или в охлаждающий водный раствор. Кавитация возникает в зазоре между валками, вследствие чего исчезают пузырьки газа, имеющиеся в металле. Метод распыления вращающимся диском (рисунок 5.4, в) в принципе аналогичен ранее описанному методу изготовления тонкой проволоки, но здесь расплавленный металл, попадая в жидкость, разбрызгивается за счет ее турбулентного движения. При помощи этого метода получается порошок в виде гранул диаметром около 100 мкм.

5.3. Маркировка, свойства и области применения аморфных сплавов

Маркировка аморфных сплавов осуществляется согласно ТУ 14-1-4972-91 с использованием буквенно-числовой системы обозначений. Элементы обозначаются буквами русского алфавита так же, как это предусмотрено для сталей. Числа перед буквенным обозначением элемента указывают его среднее содержание в сплаве. Содержание кремния и бора в марочном обозначении не указывается, их общее содержание, как элементов-аморфизаторов, равно 20–25 % (ат.).

Химический состав аморфных сплавов обозначают также символами химических элементов с цифровыми индексами, которые указывают содержание данного элемента (% (ат.)), например, $\text{Fe}_{31}\text{V}_{14}\text{Si}_4\text{C}_2$. Сплавы, производимые в промышленных масштабах, в США называются Metglas, в Германии — Vitrovac, в Японии — Amomet. К этим названиям добавляется кодовое число.

Вследствие металлического характера связи многие свойства металлических стекол значительно отличаются от свойств стекол неметаллических. К ним относятся вязкий характер разрушения, высокие электро- и теплопроводность, оптические характеристики.

Плотность аморфных сплавов лишь на 1–2 % меньше плотности соответствующих кристаллических тел. Металлические стекла имеют плотноупакованную структуру, сильно отличающуюся от более рыхлой структуры неметаллических стекол с направленными связями.

Аморфные металлы являются высокопрочными материалами. Наряду с высокой прочностью они характеризуются хорошей пластичностью при сжатии (до 50 %) и изгибе. При комнатной температуре аморфные сплавы подвергаются холодной прокатке в тонкую фольгу. Лента аморфного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{V}_6\text{A}_{12}$ толщиной 25 мкм без образования микротрещин может быть согнута вокруг острия бритвенного лезвия. Однако при растяжении их относительное удлинение составляет не более 1–2 %. Это объясняется тем, что пластическая деформация происходит в узко (10–40 нм) локализованных полосах сдвига, а за пределами этих полос деформация практически не имеет развития, что и приводит к низким значениям макроскопической пластичности при растяжении. Предел текучести аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{V}_{28}$ составляет, соответственно, 2 400, 3 600, 4 500 МПа, а предел текучести высокопрочных сталей обычно составляет не более 2 500 МПа.

Для аморфных сплавов характерна четкая линейная связь между твердостью и прочностью. Для сплавов на основе Fe, Ni, Co справедливо выражение $HV = 3,2 \sigma_t$, что позволяет с достаточной точностью использовать показания твердомера для определения прочностных характеристик. Энергия разрушения и ударная вязкость аморфных сплавов также значительно превышают эти характеристики обычных кристаллических материалов — сталей и сплавов, неорганических стекол тем более. Характер излома свидетельствует о вязком разрушении металлических стекол. Это может быть обусловлено их адиабатическим нагревом в результате пластической деформации.

Аморфные конструкционные сплавы. АМС обладают ценным комплексом механических свойств. Прежде всего, их особенностью является сочетание высокой твердости и прочности. Твердость HV может достигать значений более 1 000, а прочность — 4 000 МПа и выше. Например, сплав $\text{Fe}_{46}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{20}\text{C}_{18}$ имеет твердость HV 1 150 при прочности 4 000 МПа; сплав $\text{Co}_{34}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_{20}\text{C}_{18}$ — соответственно 1 400 и 4 100 МПа.

Аморфные конструкционные сплавы характеризуются высокой упругой деформацией — около 2 %, низким значением пластичности — $\delta = 0,03\text{--}0,3$ %. Однако сплавы нельзя отнести к категории хрупких материалов, так как их можно штамповать, резать и прокатывать. Сплавы хорошо поддаются холодной прокатке с обжатием 30–50 % и волочению с обжатием до 90 %.

Механические свойства некоторых аморфных сплавов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Механические свойства аморфных металлических сплавов

Сплав	HV	σ_b	$\sigma_{0,2}$	E, ГПа	E/ σ_b	δ , %
		МПа				
Fe ₈₀ B ₂₀	1 100	3 130	–	169	54	–
Fe ₇₈ Mo ₂ B ₂₀	1 015	2 600	–	144	55	–
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	640	1 710	–	144	84	–
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	760	3 040	2 300	121	40	0,03
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	890	3 300	2 180	85	26	0,3
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	860	2 650	2 160	103	39	0,14
Ni ₄₉ Fe ₂₉ P ₁₄ B ₆ Al ₂	–	1 960	–	103	53	0,02
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	1 330	850	67	50	0,11
Cu ₆₀ Zr ₄₀	540	1 960	1 350	76	38	0,2
Ti ₅₀ Be ₄₀ Zr ₁₀	730	1 860	–	106	57	–
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	129	1 810	1 000	82	45	0,3
La ₈₀ Al ₂₀ *	–	430	–	24	56	0,1–0,2
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	910	2 940	–	104	36	–

* При — 269 °С.

Наряду с высокими механическими свойствами аморфные конструкционные сплавы обладают хорошей коррозионной стойкостью. Возможность использования аморфных конструкционных сплавов ограничивается относительно низкой температурой ($T_{\text{крист}}$) их перехода при нагреве в кристаллическое состояние, наличием отпускной хрупкости, возникающей при кратковременном нагреве до температур существенно ниже $T_{\text{крист}}$, а также тем, что сортамент

выпускаемых материалов ограничен. Изготавливаются только тонкие ленты, фольга и нити. Получить массивные заготовки и изделия можно методами порошковой металлургии. Однако обычная технология — спекание порошковых заготовок — неприемлема из-за низкой термической стабильности аморфных материалов. В экспериментальном порядке образцы из аморфных порошков изготавливают взрывным прессованием.

Срок службы аморфного сплава зависит от температуры эксплуатации. Термическая стойкость аморфных сплавов невысока. Однако имеются материалы с $T_{\text{крист}}$ более 725 °С. К ним, в частности, относится сплав $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{20}$ с высокими механическими свойствами: $HV 1\ 070$, $\sigma_{\text{в}} = 3\ 450$ МПа и удельной прочностью $\sigma_{\text{в}}/(\rho g) = 58$ км (ρ — плотность; g — ускорение свободного падения).

Высокопрочные нити из АМС могут использоваться в композиционных материалах, а ленты — в виде намотки для упрочнения сосудов высокого давления.

Аморфные металлические сплавы — перспективный материал для изготовления упругих элементов. Заслуживает внимания сплав $\text{Ti}_{40}\text{V}_{40}\text{Zr}_{10}$, имеющий высокие релаксационную стойкость и запас упругой энергии. По эффективной силе $F_{\dot{\gamma}}$ ($F_{\dot{\gamma}} = \sigma_{\text{от}}^3 / \dot{A}^2$, $\sigma_{\text{уп}}$ — предел упругости; E — модуль упругости) пружины из этого сплава на порядок превосходят пружины из обычных поликристаллических металлов.

Отсутствие границ зерен, высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость аморфных сплавов позволяют изготавливать из них высококачественные тонколезвийные инструменты, например бритвенные лезвия.

Аморфизация поверхностных слоев изделий лазерной обработкой (с целью повышения их твердости) может составить конкуренцию традиционным методам поверхностного упрочнения. Данным методом, в частности, на порядок ($HV 1\ 050$) повышена поверхностная твердость монокристаллического сплава $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ и достигнута твердость $HV 1\ 200$ на поверхности изделий из чугуна состава: 3,20 % С; 2,60 % Si; 0,64 % Mn, 0,06 % Р.

Магнитомягкие и магнитотвердые аморфные сплавы. Аморфные магнитомягкие сплавы применяют в изделиях электронной техники. По химическому составу сплавы подразделяются

на три системы: на основе железа, железа и никеля, железа и кобальта. Разработано большое количество составов аморфных металлических материалов, однако опытными и опытно-промышленными партиями выпускаются сплавы ограниченной номенклатуры.

АМС на основе железа отличает высокая индукция насыщения (1,5–1,8 Тл). В этом отношении они уступают только электротехническим сталям и железокобальтовым сплавам. Использование АМС в силовых трансформаторах является перспективным. Однако для этого требуется изменение технологии изготовления трансформаторов (намотка ленты на катушки трансформаторов, отжиг в магнитном поле и в инертной среде, особые условия герметизации и пропитки сердечников). К этой группе АМС относятся сплавы: Metglas 2605 ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$), Amomet ($\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$), Amomet ($\text{Fe}_{82}\text{Si}_8\text{B}_{10}$), Amomet ($\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$), Metglas 26055C ($\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_{13,5}\text{C}_{1,5}$), 9ЖСР-А и др.

Железоникелевые АМС имеют высокую магнитную проницаемость; по индукции насыщения сравнимы с металлическими магнитными сплавами и ферритами, обладают малой коэрцитивной силой и высокой прямоугольностью петли гистерезиса. АМС используются для изготовления трансформаторов и электромагнитных устройств, работающих на повышенных частотах, что позволяет уменьшить габариты изделий. К этой группе АМС относятся сплавы: Metglas 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$), Metglas 2826 MB ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{19}$), Amomet ($\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{16}\text{Si}_{18}\text{B}_{14}$), Н25-А, 10НСР и др.

Высокопроницаемые железокобальтовые аморфные металлические сплавы могут заменить в радиоэлектронной аппаратуре пермаллой с высокой индукцией, превосходя последние по некоторым свойствам и по технологичности. Ленты из аморфных кобальтовых сплавов применяются в сердечниках малогабаритных высокочастотных трансформаторов различного назначения, в частности, для источников вторичного питания и магнитных усилителей. Их используют в детекторах утечки тока, системах телекоммуникаций и в качестве датчиков (в том числе типа феррозондовых), для магнитных экранов и температурно-чувствительных датчиков, а также высокочувствительных модуляционных магнитных преобразователей.

Сплавы используются для магнитных головок, применяемых для записи и воспроизведения информации. Благодаря повышенному сопротивлению истиранию, высоким магнитным свойствам

в полях низкой напряженности сплавы на основе кобальта по ряду параметров превосходят магнитомягкие материалы, которые традиционно использовались для этих целей. К этой группе АМС относятся сплавы: Amomet ($\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$), Amomet ($\text{Fe}_5\text{Co}_{60}\text{Cr}_9\text{Si}_5\text{B}_{15}$), К83-А, К25-А, 24КСР, 71КНСР, 45НПР-А и др.

Методом катодного распыления получены аморфные пленки из магнитотвердого сплава SmCo_5 с магнитной энергией 120 кТл·А/м, которые могут применяться для изготовления малогабаритных постоянных магнитов различного назначения.

Инвариные аморфные сплавы. Некоторые АМС на основе железа (93ЖХР-А, 96ЖР-А) в определенных температурных интервалах имеют низкий коэффициент линейного расширения $\alpha < 10^{-6}(\text{°C})^{-1}$. При комнатной температуре их свойства близки к свойствам поликристаллического сплава 36Н. Они сохраняют низкое значение α вплоть до температуры 250–300 °С, в то время как сплав 36Н — до 100 °С.

Резистивные аморфные сплавы имеют высокое электрическое сопротивление. Из них изготавливают микропровод в изоляции из стекла. АМС (системы Ni–Si–B) выгодно отличаются по свойствам от кристаллических сплавов. Они имеют на порядок ниже термический коэффициент электросопротивления и в 1,5 раза большее удельное электрическое сопротивление. Сплавы парамагнитные, коррозионно-стойкие, обладают линейной температурной зависимостью ЭДС и относительно высокой температурой кристаллизации. Отсутствие магнитокристаллической анизотропии в сочетании с довольно высоким электросопротивлением снижает потери на вихревые токи, особенно на высоких частотах. Потери в сердечниках из разработанного в Японии аморфного сплава $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ составляют 0,06 Вт/кг, т. е. примерно в двадцать раз ниже, чем потери в текстурованных листах трансформаторной стали. Экономия за счет снижения гистерезисных потерь энергии при использовании сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$ вместо трансформаторных сталей составляет только в США 300 млн долларов в год. Их можно использовать не только для изготовления прецизионных резисторов, но и для тензодатчиков при измерении деформаций и микросмещений и т. д. К сплавам этой группы относятся: $\text{Ni}_{68}\text{Si}_{15}\text{B}_{17}$, $\text{Ni}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$, $\text{Ni}_{67}\text{Si}_{14}\text{B}_{29}$, $\text{Ni}_{67}\text{Si}_7\text{B}_{26}$, $\text{Ni}_{68}\text{Si}_{12}\text{B}_{20}$, $\text{Cu}_{77}\text{Ag}_8\text{P}_{15}$, $\text{Cu}_{79}\text{Ag}_6\text{P}_{15}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_6\text{P}_{14}$ и др.

Перспективные области применения АМС. Сочетание высокой прочности, коррозионной стойкости и износостойкости, а также магнитомягких свойств указывает на возможность различных областей применения. Например, возможно использование таких стекол в качестве индукторов в устройствах магнитной сепарации. Изделия, сплетенные из ленты, использовали в качестве магнитных экранов. Преимущество этих материалов в том, что их можно разрезать и изгибать для получения необходимой формы, не снижая при этом их магнитных характеристик.

Известно применение аморфных сплавов в качестве катализаторов химических реакций. Например, аморфный сплав Pd–Rb оказался катализатором для реакции разложения NaCl (водн.) на NaOH и Cl₂, а сплавы на основе железа обеспечивают больший выход (около 80 %) по сравнению с порошком железа (около 15 %) в реакции синтеза $4\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку стекла представляют собой сильно переохлажденную жидкость, их кристаллизация при нагреве обычно происходит с сильным зародышеобразованием, что позволяет получать однородный, чрезвычайно мелкозернистый металл. Такая кристаллическая фаза не может быть получена обычными методами обработки. Это открывает возможность получения специальных припоев в виде тонкой ленты. Такая лента легко изгибается, ее можно резать и подвергать штамповке для получения оптимальной конфигурации. Весьма важным для пайки является то, что лента гомогенна по составу и обеспечивает надежный контакт во всех точках изделий, подвергаемых пайке. Припои имеют высокую коррозионную стойкость. Они используются в авиационной и космической технике.

В перспективе возможно получение сверхпроводящих кабелей путем кристаллизации исходной аморфной фазы.

Аморфные сплавы на основе железа и никеля, содержащие хром, обладают необычайно высоким сопротивлением коррозии в самых различных коррозионно-агрессивных средах.

На рисунке 5.5 представлены скорости коррозии кристаллических образцов хромистых сталей и аморфных сплавов Fe_{80-x}Cr_xP₁₃C₇, определенные по потере массы образцов, выдержанных в концентрированном растворе NaCl. Коррозионная стойкость сплавов с содержанием хрома выше 8 % (ат.) на несколько порядков превышает стойкость классических нержавеющей сталей.

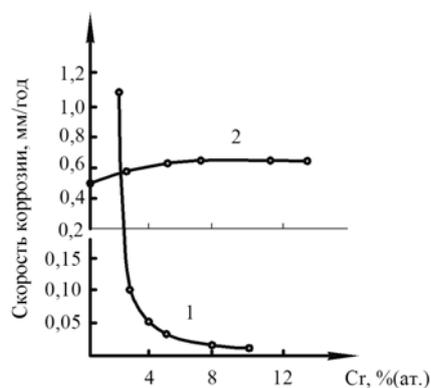


Рисунок 5.5. Влияние содержания хрома на скорость коррозии аморфного сплава $Fe_{80-x}Cr_xP_{13}C_7$ (1) и кристаллического Fe–Cr (2) и NaCl при 30 °C

Аморфный сплав, не содержащий хрома, подвергается коррозии быстрее, чем кристаллическое железо, однако (по мере увеличения содержания хрома) скорость коррозии аморфного сплава резко снижается и при содержании 8 % (ат.) Cr и более не фиксируется микровесами после выдержки в течение 168 ч.

Аморфные сплавы практически не подвержены питтинговой коррозии даже в случае анодной поляризации в соляной кислоте.

Высокая стойкость против коррозии обусловлена образованием на поверхности пассивирующих пленок, обладающих высокими защитными свойствами, высокой степенью однородности и быстротой образования. Помимо хрома повышению коррозионной стойкости способствует введение фосфора. В пленке высокохромистых кристаллических сталей всегда присутствуют микропоры, которые со временем преобразуются в очаги коррозии. На аморфных сплавах, содержащих определенное количество хрома и фосфора, пассивирующая пленка высокой степени однородности может образоваться даже в 1 н. раствора HCl. Образование однородной пассивирующей пленки обеспечивается химической и структурной однородностью аморфной фазы, лишенной кристаллических дефектов (выделения избыточной фазы, сегрегационные образования и границы зерен).

Сплав $Fe_{45}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$, пассивируясь даже в таком концентрированном растворе, как 12 н. раствора HCl при 60 °C, почти не корродирует. По своей коррозионной стойкости этот сплав превосходит металлический тантал.

Аморфные металлы часто называют материалами будущего, что обусловлено уникальностью их свойств, не встречающихся у обычных кристаллических металлов (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Свойства и основные области применения аморфных металлических материалов

Свойство	Применение	Состав сплава
Высокая прочность, высокая вязкость	Проволока, армирующие материалы, пружины, режущий инструмент	$Fe_{75}Si_{10}B_{15}$
Высокая коррозионная стойкость	Электродные материалы, фильтры для работы в растворах кислот, морской воде, сточных водах	$Fe_{45}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$
Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери	Сердечники трансформаторов, преобразователи, дроссели	$Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$
Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила	Магнитные головки и экраны, магнитометры, сигнальные устройства	$Fe_5Co_{70}Si_{10}B_{15}$
Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения	Инварные и элитарные материалы	$Fe_{83}B_{17}$

Широкому распространению аморфных металлов препятствует высокая себестоимость, сравнительно низкая термическая устойчивость, а также малые размеры получаемых лент, проволоки, гранул. Кроме того, применение аморфных сплавов в конструкциях ограничено из-за их низкой свариваемости.

ГЛАВА 6. МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

6.1. Историческая справка. Общие сведения о материалах с эффектом памяти формы

Эффект памяти формы (ЭПФ) в металлах, открытие которого по праву рассматривается как одно из самых значительных достижений материаловедения за последние годы, в настоящее время интенсивно исследуется и в ряде случаев успешно применяется в технике.

Научный интерес к этому явлению определяется стремлением познать физическую природу и механизм ЭПФ, что расширяет фундаментальные представления о неупругом поведении твердых тел. С практической точки зрения эти исследования стимулируются тем, что ЭПФ в металлах уже сейчас открывает широкие перспективы применения в технике, позволяя создавать элементы и устройства с принципиально новыми функциональными свойствами.

До недавнего времени неупругую деформацию рассматривали как пластическую и считали ее необратимой. Известно, что пластическая деформация кристаллов происходит за счет необратимого перемещения дефектов кристаллической решетки, в качестве которых выступают точечные дефекты и дислокации. Важно подчеркнуть, что положения дислокаций и точечных дефектов после снятия нагрузки в новых последеформационных позициях оказываются стабильными и устойчивыми. Следствием этого является практически полная необратимость неупругой деформации. Наблюдающееся на практике механическое последствие, связанное с некоторым обратным перемещением дефектов после разгрузки, не превышает 10^{-4} – 10^{-3} относительной деформации (им можно пренебречь).

Наряду с вышеуказанными механизмами пластическая деформация может быть вызвана механическим двойникованием кристалла.

Исследованиями последних десятилетий установлено, что существует обширный класс материалов (сплавы на основе никелида титана TiNi, латуни и бронзы сложных составов и др.), у которых

пластическая деформация осуществляется за счет обратимого мартенситного превращения, упругого двойникования и ряда других процессов, коренным образом отличаясь от классического неупругого деформирования. У этих сплавов наблюдается полная или частичная обратимость неупругой деформации, называемая эффектом памяти формы.

В основе ЭПФ большинства сплавов лежат так называемые термоупругие мартенситные превращения (ТУМП). Теория мартенситных превращений основывается на фундаментальных представлениях о закономерном характере перестройки кристаллической решетки и когерентности сосуществующих фаз аустенита (А) и мартенсита (М), сформулированных Г.В. Курдюмовым (высокотемпературную фазу принято называть аустенитом, а низкотемпературную — мартенситом).

Для сплавов с ТУМП характерна зависимость фазового состава от температуры (рисунок 6.1).

Из аустенитного состояния при охлаждении материала с некоторой температуры M_n начинает образовываться мартенсит. При дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается. Полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температуре M_k . Ниже этой температуры термодинамически устойчивой остается только мартенситная фаза. При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается с некоторой температуры A_n и полностью заканчивается при температуре A_k . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля. Ширина гистерезисной петли по температурной шкале A_k-M_n или A_n-M_k может быть различной для разных материалов: широкой или узкой

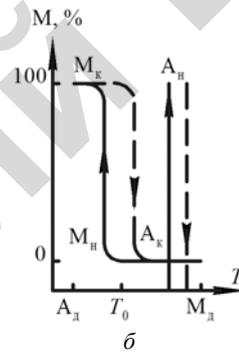
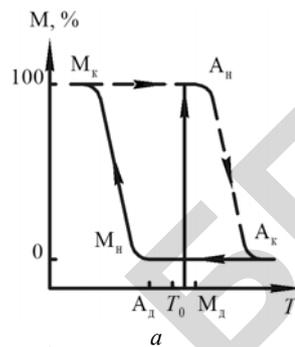


Рисунок 6.1. Зависимость фазового состава сплава от температуры:
a — широкий гистерезис;
б — узкий гистерезис

(рисунок 6.1, а, б). При наличии механических напряжений температуры M_n , M_k , A_n и A_k могут смещаться в сторону более высоких температур. В этом случае их обозначают как M_i^σ , M_ϵ^σ , A_i^σ , A_ϵ^σ .

Важно отметить, что при ТУМП (в отличие от обычных мартенситных превращений, например в сталях) межфазные границы между А и М сохраняют когерентность и являются легко подвижными. При охлаждении (прямое превращение) в интервале температур (M_n – M_k) зарождаются и растут кристаллы мартенсита, а при нагреве (обратное превращение) в интервале температур (A_n – A_k) кристаллы мартенсита исчезают (превращаются в аустенит) в обратной последовательности (рисунок 6.2).

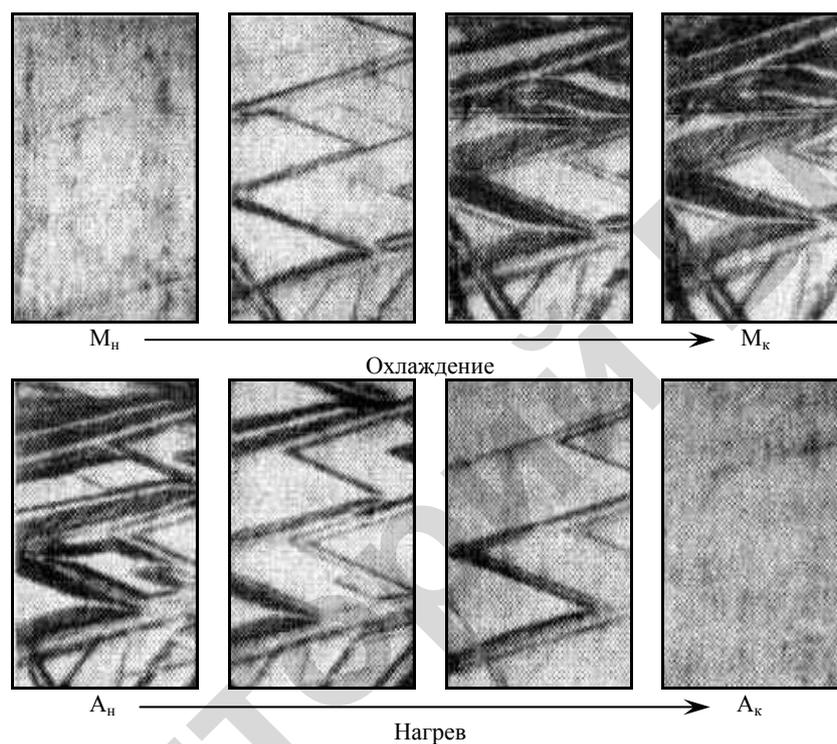


Рисунок 6.2. Рост и исчезновение кристаллов мартенсита при охлаждении и нагреве (сплав Cu–Al–Mn)

Для изотропного материала (при отсутствии внешних напряжений) мартенситные пластины, образующиеся при прямом превращении, не имеют преимущественной ориентировки, локальные сдвиговые деформации в среднем по объему компенсируются. В процессе обратного превращения ($M \rightarrow A$) перестройка решетки в исходную протекает строго в обратной последовательности. При этом не наблюдается макроскопического изменения формы материала, за исключением небольшого изменения объема (например, для сплава на основе TiNi изменение объема составляет около 0,34 %, что на порядок меньше, чем для сталей (≈ 4 %)).

В случае наличия в материале ориентированных напряжений (например, действия внешней нагрузки) мартенситные пластины приобретают преимущественную ориентировку, и локальные сдвиговые деформации приводят к макроскопическому изменению формы образца (принцип Ле Шателье-Брауна). В процессе обратного превращения ($M \rightarrow A$) перестройка решетки происходит по принципу «точно назад», при этом локальные сдвиговые деформации исчезают и, следовательно, устраняется макроскопическое изменение формы. Внешнее проявление такого поведения материала и называется ЭПФ.

Для полного восстановления формы необходимо, чтобы мартенситное превращение являлось кристаллографически обратимым. Кристаллографическая обратимость превращения предполагает не только восстановление кристаллической структуры, зависящей от обратного превращения, но и восстановление кристаллографической ориентировки исходной фазы перед превращением. Кроме того, необходимо, чтобы деформация осуществлялась без участия скольжения, т. к. скольжение является необратимым процессом и при нагреве деформация не устраняется.

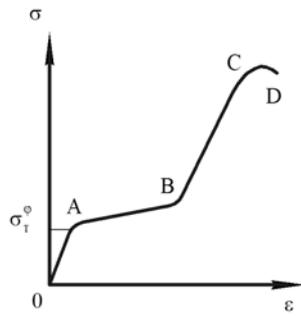
Мартенситное превращение может возникать не только при изменении температуры, но и при воздействии механическими усилиями. Соответственно, различают *термомартенсит* и *механомартенсит*. При анализе фазовых диаграмм (рисунок 6.1) вводят обычно еще три характеристические температуры: T_0 , M_d , A_d , где T_0 — температура термодинамического равновесия; M_d — температура, ниже которой мартенсит может возникнуть не только вследствие понижения температуры, но и под действием механического напряжения; A_d — температура, выше которой аустенит может

появиться не только вследствие нагревания, но и под действием механических напряжений.

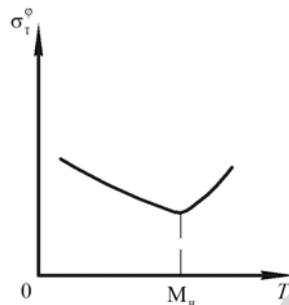
Расположение этих температур относительно петли гистерезиса оказывает влияние на поведение материала при термосиловом воздействии. В случае узкого гистерезиса (рисунок 6.1, б) температура M_d может оказаться правее температуры конца аустенитного превращения A_c , а при широком гистерезисе — левее этой температуры (рисунок 6.1, а).

В сплавах с узким гистерезисом наведенный механомартенсит, т. е. мартенсит, образованный под действием внешней нагрузки при температуре ниже M_d (но выше A_c), будет термодинамически неустойчивым, при разгрузке он должен исчезнуть. В таких материалах наблюдается так называемый эффект псевдоупругости, связанный с этими явлениями.

При широком гистерезисе наведенный механомартенсит является термодинамически устойчивым и сохраняется при разгрузке. Деформации в этом случае исчезнут только после нагрева, т. е. после завершения реакции $M \rightarrow A$.



а



б

Рисунок 6.3. Схема диаграммы деформирования (а) и зависимость фазового предела текучести σ_0^0 от температуры испытания (б) материала с ЭПФ

6.2. Основные эффекты термомеханического поведения материалов с ЭПФ

Диаграмма деформирования материалов с ЭПФ, испытывающих обратимые фазовые превращения (рисунок 6.3), существенно отличается от таковой для обычных материалов. После упругого деформирования (участок OA) материал испытывает значительную пластическую деформацию с очень малым деформационным упрочнением (участок AB), где пластичность обусловлена фазовым превращением. Дальнейшее деформирование

материала протекает как обычно (участок BCD). Напряжение, соответствующее началу пластической деформации (точка A), связанной с фазовыми превращениями, принято называть *фазовым пределом текучести* σ_0^{δ} (в отличие от обычного предела текучести σ_T).

Фазовый предел текучести зависит от температуры испытания (рисунок 6.3, б) и имеет минимальное значение при температуре, близкой к M_H .

Протекание обратимых фазовых превращений в сплавах с ЭПФ сопровождается рядом необычных термомеханических эффектов.

Эффект пластичности превращения (ЭПП). Этот эффект

можно проиллюстрировать следующим образом. Образец из сплава с ЭПФ при температуре выше A_{ϵ}^{σ} (в аустенитном состоянии) нагружается силой P (рисунок 6.4) и затем охлаждается. В интервале температур ($A_{\epsilon}^{\sigma} - A_{\sigma}^{\sigma}$) наблюдается интенсивное накопление деформации $\epsilon_{пп}$ в результате прямой мартенситной реакции. После снятия нагрузки деформация $\epsilon_{пп}$ сохраняется. При последующем нагревании деформированного образца в интервале температур ($A_{\sigma}^{\sigma} - A_{\epsilon}^{\sigma}$) деформация $\epsilon_{пп}$ устраняется, что является демонстрацией ЭПФ.

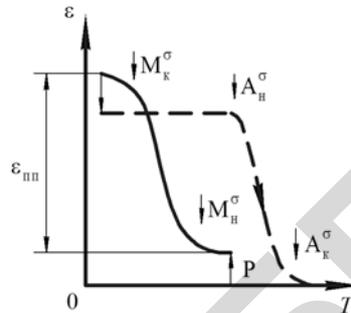


Рисунок 6.4. Накопление деформации под нагрузкой при охлаждении (сплошная линия) и устранение ее при нагреве без нагрузки (пунктирные линии)

Существует линейная зависимость между $\epsilon_{пп}$ и приложенными напряжениями до определенных значений, выше которых наблюдаются отклонения различного характера.

Эффект памяти формы. Феноменологию ЭПФ можно проиллюстрировать следующим образом. Образец деформируют (например, растяжением) при температуре ниже M_d (рисунок 6.5, а). При достижении напряжения σ_0^{δ} образец деформируется пластически (участок AB). Эту деформацию называют *фазовой* (ϵ^{ϕ}), т. к. она вызвана фазовыми превращениями «аустенит – мартенсит», или

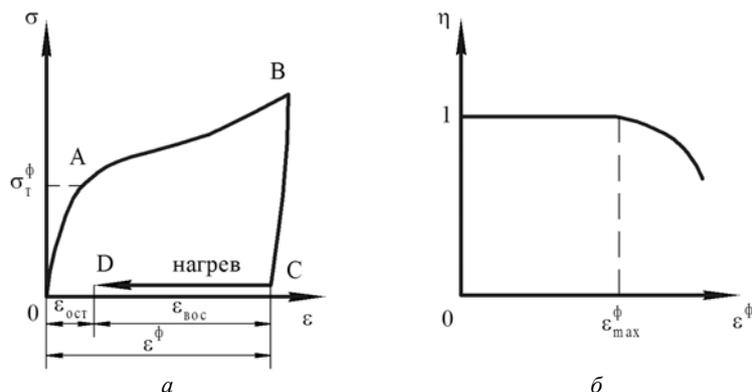


Рисунок 6.5. Схема реализации ЭПФ (а) и зависимость степени восстановления формы от предварительной деформации (б)

«мартенсит – мартенсит», или их комбинациями. В некоторых случаях фазовая пластическая деформация может протекать в несколько стадий, что определяется многостадийностью фазовых превращений (например, в Cu–Al–Ni).

После разгрузки (участок BC) фазовая деформация (ε^ϕ) сохраняется в образце. При нагреве образца в результате протекания обратного мартен-ситного превращения в интервале температур (A_H – A_K) фазовая деформация восстанавливается (участок CD). Это, собственно, и есть *эффект памяти формы*.

В случае, когда восстановленная деформация $\varepsilon_{вос} < \varepsilon^\phi$, в образце сохраняется некоторая остаточная деформация $\varepsilon_{ост}$.

Зависимость степени восстановления деформации η , определяемая как $\eta = (\varepsilon_{вос}/\varepsilon^\phi)$, представлена на рисунке 6.5, б. Максимальная фазовая деформация ε_{max}^ϕ , которая восстанавливается полностью ($\eta = 1$) при реализации ЭПФ, зависит от материала, его термомеханической обработки и условий деформирования (например, для сплавов на основе TiNi $\varepsilon_{max}^\phi = 6$ –12 %, для сплавов Cu–Al–Mn $\varepsilon_{max}^\phi = 4$ –10 %).

Наиболее эффективным способом деформирования является деформирование в режиме эффекта пластичности превращения, когда наиболее полно реализуются деформационные возможности

фазовых превращений. Технологически такой способ трудно осуществим. На практике используется схема активного деформирования при температуре, близкой к M_n , при которой деформирующие нагрузки минимальны (рисунок 6.3, б).

Генерация реактивных напряжений. Одной из особенностей деформационно-силового поведения материалов с ЭПФ является эффект генерации реактивных напряжений, физическая интерпретация которого приведена на рисунке 6.6. После деформирования (участок OAB) образца с ЭПФ при $T \approx M_n$ и разгрузки (BC) в нем сохранится фазовая деформация. Если при последующем нагреве воспрепятствовать свободному восстановлению деформации (заневолировать образец), то в нем возникнут внутренние напряжения, называемые *реактивными* σ_r (участок CD_1). Значение максимальных σ_r^{\max} зависит от деформации начала противодействия ϵ_{np} и жесткости противодействия $K = \operatorname{tg} \alpha$, с увеличением ϵ_{np} и K максимальные реактивные напряжения растут, что отражено на рисунке 6.6 (кривые 1, 2, 3).

У сплавов на основе TiNi σ_r^{\max} могут достигать 600–800 МПа, а в композиции Ti–Ni–Hf — до 1 300 МПа.

Необходимо отметить, что при последующем охлаждении в интервале температур прямого мартенситного превращения ($\dot{\epsilon}_i^\sigma - \dot{\epsilon}_e^\sigma$) реактивные напряжения σ_r релаксируют до нуля. Типичный гистерезис, демонстрирующий эффект генерации и релаксации реактивных напряжений в сплаве на основе TiNi, приведен на рисунке 6.7.

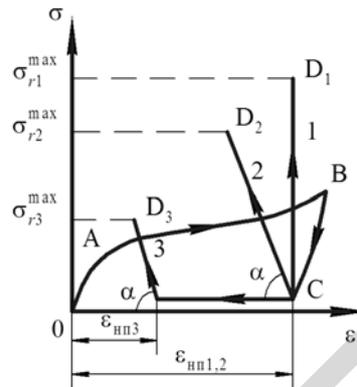


Рисунок 6.6. Схема генерации реактивных напряжений: OAB — деформирование при $T \approx M_n$; BC — разгрузка; CD_1 — генерация реактивных напряжений при нагреве в заневоленном состоянии (для 1 и 2 — $\epsilon_{np1} = \epsilon_{np2}$, $K_1 > K_2$; для 2 и 3 — $\epsilon_{np3} < \epsilon_{np2}$, $K_3 = K_2$)

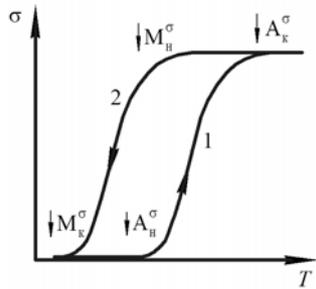


Рисунок 6.7. Эффект генерации (1) и релаксации (2) реактивных напряжений

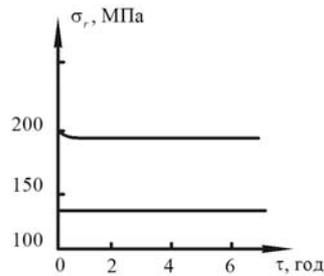


Рисунок 6.8. Изменение реактивных напряжений во времени. Сплав (Ti — 52,5 %, Ni — 2,5 % Fe), начальные значения $\sigma_p = 200$ МПа (1) и $\sigma_r = 130$ МПа (2)

Реактивные напряжения при температурах выше $\dot{\epsilon}_i^\sigma$ весьма стабильны во времени (рисунок 6.8), что обеспечивает длительную работоспособность деталей, в которых реализуются σ_r .

Псевдоупругость. Псевдоупругость — это способность материала с ЭПФ пластически деформироваться при определенных условиях и восстанавливать деформацию при снятии внешней деформирующей нагрузки (рисунок 6.9).

На участке *AB* пластическая деформация обусловлена протеканием реакции «аустенит→мартенсит», инициируемой механическим нагружением. Наведенный в данных условиях мартенсит термодинамически неустойчив и при снятии нагрузки превращается

Характерная особенность реактивного напряжения заключается в многократной воспроизводимости гистерезисной зависимости напряжения от температуры при повторяющихся нагревах и охлаждениях. Термомеханический гистерезис не обязательно бывает замкнутым, особенно в первых циклах, но после некоторого числа термоциклов гистерезисная петля стабилизируется (замыкается). Это весьма важно для практического использования материалов с ЭПФ в циклически действующих устройствах.

При генерации σ_r интервал ($\dot{\epsilon}_i^\sigma - \dot{\epsilon}_e^\sigma$) расширяется и смещается в сторону более высоких температур, причем $\dot{\epsilon}_i^\sigma$ возрастает незначительно, а $\dot{\epsilon}_e^\sigma$ повышается довольно сильно, например, в сплавах на основе TiNi на сто и более градусов.

в аустенит, что сопровождается исчезновением пластической деформации (участок BC).

Значение псевдоупругой деформации может составлять для разных сплавов от 2 до 8 %, что позволяет изготавливать из сплавов с ЭПФ упругие элементы с существенно более высокими деформационными способностями (например, суперпружины).

Эффект псевдоупругости может реализовываться и при других условиях деформирования (например, при $T < M_k$, с задействованием других механизмов обратимой деформации). Однако внешнее его проявление аналогично рассмотренному.

Обратимая память формы.

У многих материалов в процессе термоциклирования в ненагруженном состоянии через интервалы прямого и обратного мартенситных превращений при охлаждении деформация накапливается 1, а при нагреве 2 восстанавливается (рисунок 6.10).

Это свойство называют *обратимой (двухсторонней) памятью формы* (ОПФ), которое имеет способность практически не исчезать после любого числа теплосмен. Данный эффект может быть инициирован только за счет деформационного воздействия на металл: во-первых, активным пластическим деформированием мартенсита или аустенита в изотермических условиях; во-вторых, термоциклированием материала под нагрузкой через интервал фазовых превращений.

Эффект обратимой памяти формы резко расширяет возможности применения сплавов с ЭПФ в приборах и конструкциях многократного циклического действия.

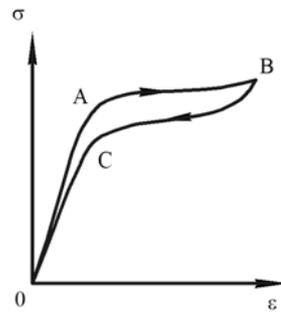


Рисунок 6.9. Псевдоупругое механическое поведение на основе сплава TiNi при $\dot{\epsilon}^\sigma < T < M_d$

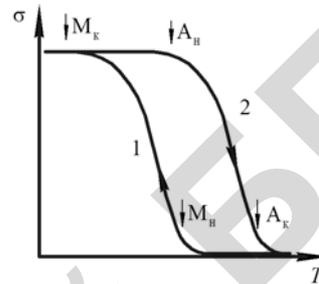


Рисунок 6.10. Накопление (1) деформации при охлаждении и ее восстановление (2) при нагреве в сплаве с ЭПФ в ненагруженном состоянии после предварительного термоциклирования под нагрузкой через интервал $M_k - A_k$

6.3. Основные типовые сплавы с ЭПФ

Из большого числа сплавов с ЭПФ наиболее перспективными для практического применения являются сплавы на основе TiNi эквиатомного состава (примерно 50:50 % (ат.)), называемые никелидом титана или нитинолом, а также сплавы, дополнительно легированные медью (Ti–Ni–Cu), железом (Ti–Ni–Fe) и др. Более дешевые сплавы на основе меди: (Cu–Al–Ni), (Cu–Al–Zn) и (Cu–Al–Mn) используют реже.

Сплавы на основе TiNi. Никелид титана (TiNi) — химическое соединение с интервалом гомогенности от 2 до 5 %. Основные физико-механические свойства TiNi приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Физико-механические свойства сплава на основе TiNi

Свойства сплава	Значение
Плотность ρ , 10^3 кг/м ³	6,45–6,50
Температура плавления $T_{пл}$, °C	1 250–1 310
Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹	6,0*–14
Удельное электросопротивление, 10^{-8} Ом · м	65*–76
Коэффициент Пуассона μ	0,48*–0,33
Модуль нормальной упругости E , ГПа	68*–74
Модуль сдвига G , ГПа	23*–25
Временное сопротивление при растяжении σ_b , МПа	600–900
Предел текучести σ_t , МПа	400–600
Фазовый предел текучести σ_δ^δ , МПа	150–200
Относительное удлинение δ , %	20–40
Эффект памяти формы:	
предельная деформация, при которой происходит полное восстановление формы ε_{max}^δ , %	6–8
реактивное напряжение σ_r , МПа	300–500

* Данные относятся к мартенситному состоянию сплава.

Никелид титана и сплавы на его основе характеризуются большой прочностью, хорошей пластичностью, высокой коррозионной стойкостью и удовлетворительной технологичностью, что в сочетании с уникальными характеристиками ЭПФ определяет их приоритет при использовании в технике, особенно ответственного назначения.

Характеристические температуры мартенситных превращений сплавов на основе TiNi

существенно зависят от содержания никеля (рисунок 6.11).

Легирование никелида титана железом, марганцем, хромом, ванадием, кобальтом приводит к снижению M_H и M_K до $-196\text{ }^\circ\text{C}$, а введение Zr, Ta, Nb — к их повышению (до $+100\text{ }^\circ\text{C}$). Медь и кремний в довольно широком интервале концентраций слабо влияют на температуры превращений, что позволяет регулировать в широких пределах температуры реализации ЭПФ.

В Российской Федерации промышленностью освоен выпуск нескольких сплавов на основе никелида титана, химический состав и механические свойства которых приведены в таблицах 6.2 и 6.3 соответственно.

Из сплавов на основе никелида титана изготавливают листы толщиной до 10 мм, проволоку, прессованные прутки диаметром до 110 мм и трубы с наружным диаметром до 50 мм.

Термическая обработка. Сплавы на основе никелида титана подвергаются следующим видам термообработки.

Гомогенизирующий отжиг проводится для более полного выравнивания химического состава слитков при температурах $950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ в среде инертной атмосферы с выдержкой, зависящей от сечения слитка (1,5–2 мин на 1 мм толщины).

Закалка проводится (при необходимости) с целью предотвращения выделения вторичных фаз и получения гомогенной структуры путем нагрева до температур $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждения в воде.

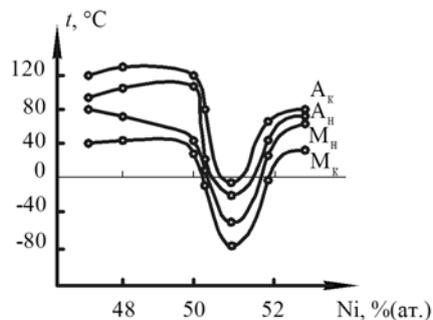


Рисунок 6.11. Зависимость температур прямого и обратного мартенситного превращения от состава сплава на основе TiNi

Таблица 6.2 – Марки и химический состав сплавов на основе никелида титана

Марка сплава	Основные элементы, %					Примеси, не более, %					
	Ni	Ti	Fe	Cu	Si	C	N	O	H	Co	Другие
ТН1	53,5–56,5	Остальное	0,3	–	0,15	0,10	0,05	0,2	0,013	–	0,30
ТН1К	50,5–53,5	Остальное	2,0–4,5	–	0,15	0,10	0,05	0,2	0,030	0,2	0,30
ТНМ3	48,0–52,5	Остальное	0,3	3,0–6,0	0,15	0,10	0,05	0,2	0,015	–	0,30

Таблица 6.3 – Механические свойства сплавов на основе никелида титана

Марка сплава	σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	$KCU, \text{МДж/м}^2$	HV	Температура восстановления формы, °C	Реактивные напряжения, σ_r^* , МПа
	МПа		%					
ТН1	600–900	150–200	15–20	15–20	0,3–0,4	150–200	(–10)–90	150–200
ТН1К	500–900	100–250	15–20	15–20	0,3–0,5	200–250	(–160)–80	200–250
ТНМ3	600–700	150–250	15–20	15–20	0,4–0,6	150–250	80	200

* Приведенные данные являются усредненными.

Отжиг проводится для устранения внутренних напряжений (закалочных или механических), а также для уменьшения разориентации зерен на начальных стадиях рекристаллизации (это увеличивает деформационные возможности при ЭПФ) при температурах 500–600 °С.

Старение проводят при температурах 400–500 °С с целью регулирования состава и дисперсности выделяющихся вторичных фаз, которые могут существенно влиять на характер мартенситных превращений и термомеханическое поведение сплавов (например, псевдоупругость). Рекомендуется для сплавов с повышенным содержанием никеля.

Весьма эффективно применение ВТМО и НТМО, позволяющих сформировать благоприятные (с точки зрения ЭПФ) текстуры.

На практике выбор термообработок и их режимов проводится конкретно для данных изделий с учетом обеспечения требуемого комплекса механических характеристик и свойств, связанных с ЭПФ.

Технологические свойства. Сплавы удовлетворительно обрабатываются давлением как в горячем, так и в холодном состояниях. Горячую обработку давлением необходимо проводить при температурах 700–950 °С с пониженными скоростями деформирования, не допуская перегрева металла. Например, оптимальным режимом деформирования методом прессования является температура 900–950 °С с коэффициентом вытяжки не более 8 и со скоростью деформирования не выше 50 мм/с.

Холодную обработку давлением необходимо проводить при температурах выше интервала мартенситных превращений с промежуточными отжигами при 500 °С через каждые 20–25 % обжатия.

Волочение проволоки ведут с применением смазки (аквадаг) и проведением промежуточных отжигов после деформации на каждые 10–25 %. После отжига необходимо применять фильеры, имеющие диаметр отверстия на 8–12 % больший, чем в последнем (до отжига) проходе. Это связано с увеличением диаметра проволоки в процессе отжига и последующего охлаждения вследствие фазовой дилатации.

Особенно важную роль играет технологическая операция термофиксации. Сложность этой операции обусловлена проявлением эффекта памяти после придания заготовке из никелида титана требуемой формы. Заготовку деформируют при комнатной температуре.

Для сохранения формы и размеров производят жесткое фиксирование по всем степеням свободы (заневоливание) с последующим нагревом в вакууме до 650–700 °С. В результате такой операции достигается стабильное состояние структуры и формы, которые объект «запоминает».

Сплавы на основе никелида титана плохо обрабатываются резанием, особенно сплавы типа ТН1, в которых интервал прямого мартенситного превращения (M_n-M_k) находится вблизи комнатной температуры. В процессе резания происходят структурные превращения в поверхностном слое, приводящие к появлению эффекта памяти и резкому изменению механических свойств. Для механической обработки следует применять твердосплавные резцы группы ВК с оптимальной геометрией (таблица 6.4) и специальные смазывающе-охлаждающие жидкости (эмульсия из 5–8 % эмульсола РЗ-СОЖ). Режимы резания приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.4 – Геометрические параметры резцов и сверл

Параметр	Значение параметра
<i>Резец</i>	
Передний угол γ	0–6°
Задний угол α	8–2°
Угол в плане φ	45°
Вспомогательный угол в плане φ_1	15°
Угол наклона режущей кромки λ	0°
Угол фаски γ_f	5°
Размер фаски f_f , мм	0,3–0,5
Радиус при вершине R , мм	0,5
<i>Сверло</i>	
Угол при вершине 2φ	125–130°
Передний угол γ	0°
Задний угол α	12–14°
Угол фаски γ_f	10–15°

Примечания. Передняя и задняя поверхности режущего инструмента должны быть тщательно доведены. Шероховатость поверхности — не менее $R_z = 32$ мкм. Заточка сверл вручную не допускается.

Таблица 6.5 – Рекомендуемые режимы резания при обработке никелида титана

Вид обработки	Скорость резания v , м/мин	Подача S , мм/об	Глубина резания t , мм
Черновое точение	от 20 до 25	от 0,05 до 0,15	до 2
Чистовое точение	от 30 до 40	от 0,05 до 0,07	от 0,5 до 1,5
Сверление	от 3 до 9	от 0,03 до 0,08	–

Примечание. При растачивании в зависимости от диаметра вводится поправочный коэффициент $K = 0,5-0,7$.

Для повышения триботехнических характеристик проводится химико-термическая обработка, состоящая из оксидирования и азотирования трущихся поверхностей. Сплавы никелида титана свариваются теми же способами, что и другие титановые сплавы: аргонодуговым, электроннолучевым и др.

Сплавы на основе меди. Сплавы на основе TiNi, обладая высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, являются дорогостоящими, их применение оправдано в изделиях ответственного назначения, например, в медицине и т. п. Помимо никелида титана ЭПФ обнаружен во многих других сплавах. Однако, как показали исследования, практическое применение имеют только сплавы на основе меди (тройные сплавы Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al и Cu–Al–Mn). Эти сплавы привлекли внимание в связи с резким расширением сферы применения сплавов с ЭПФ и необходимостью обеспечения экономичности их производства. Стоимость сплавов на основе меди не превышает 10 % от стоимости сплавов на основе никелида титана.

Для практического применения рекомендованы сплавы на медной основе, состав которых и характеристики ЭПФ приведены в таблице 6.6.

Температурные интервалы проявления ЭПФ в рассматриваемых сплавах могут регулироваться в широких пределах (от –150 до 100 °С) путем изменения химического состава и режимами термообработки.

Таблица 6.6 – Состав, режимы термической обработки и характеристики ЭПФ сплавов на медной основе

Сплав *	σ_a , МПа	σ_r^{\max} , МПа	ϵ_{\max}^{δ} , %	Термическая обработка
Cu – 13,5 % Al – 4 % Ni – 0,03 % В (модифицированный)	400– 500	230	5,0	Гомогенизирующий отжиг при $T = 800–900$ °С, $\tau = 0,5$ ч + закалка в воде
Cu – 18,8 % Zn – 6,7 % Al	400– 700	300– 350	5,5– 6,2	Закалка: $T_3 = 800–850$ °С, $\tau = 10$ мин, охлаждение в воде или 10 % р-р КОН (температура среды $T > A_c$) + старение при 130 °С в течение 5–10 ч
Cu – 12,5 % Al– 4,5 % Mn – 0,05 % В (модифицированный)	600– 800	400– 450	4,0– 5,0	Нормализация: $T = 800–$ 900 °С, $\tau = 0,5–1,0$ ч, охлаждение на воздухе. Закалка: $T_3 = 800–850$ °С, $\tau = 10–20$ мин, охлаждение в воде

* Химический состав может варьироваться по требованию заказчика для обеспечения необходимых прочностных и специальных свойств.

Основным недостатком сплавов Cu–Al–Ni и Cu–Al–Mn является их высокая хрупкость. Сплав на основе TiNi может быть деформирован до разрушения приблизительно на 50 %. Разрушение происходит с образованием шейки и ямочным рельефом излома, т. е. наблюдается типично вязкое разрушение. Поликристаллические образцы из сплавов на основе меди являются чрезвычайно хрупкими, после деформации на 2–3 % происходит интеркристаллитное разрушение.

Частично эта проблема решена за счет измельчения зерна сплава путем модифицирования. В модифицированных сплавах наблюдается увеличение пластичности (на 30 %) и прочности (на 40 %), а характер разрушения становится, в основном, транскристаллитным. При этом характеристики ЭПФ несколько возрастают. Тем не менее, холодная обработка давлением сплавов с ЭПФ на основе меди чрезвычайно затруднена.

Кроме того, для сплавов на основе меди характерна нестабильность температур превращения и свойств ЭПФ в результате старения при температурах близких к эксплуатационным. Для стабилизации свойств эффективно применение предварительного старения (при температурах несколько выше эксплуатационных) и термомеханического тренинга через интервал мартенситных превращений. Сплавы на основе меди характеризуются более низким сопротивлением усталости.

Технологические свойства. Сплавы удовлетворительно обрабатываются давлением в горячем состоянии, что позволяет получать разнообразные полуфабрикаты (листы, прутки, трубы, проволоку). Деформирование проводят при температурах 800–900 °С.

Холодная деформация применяется ограниченно, при этом степень деформации за один проход не должна превышать 10 %, после чего необходимо проводить отжиг.

Важно отметить, что из медных сплавов с ЭПФ можно получать тонкие быстрозакаленные ленты методом спиннингования, которые также обладают ЭПФ.

Обрабатываемость сплавов резанием хорошая (как у бронз).

Операция термофиксации проводится аналогично сплавам на основе TiNi.

6.4. Применение материалов с ЭПФ

Сплавы с ЭПФ в настоящее время используются для решения многочисленных практических задач: в силовом оборудовании и самоосуществляющихся трансформируемых конструкциях, в мартенситных преобразователях энергии (мартенситные приводы и мартенситные двигатели), в системах автоматического регулирования расхода и температуры, в устройствах тепловой, электрической и пожарной защиты, в элементах робототехники, при создании неразъемных соединений, в медицине и др.

Термомеханические соединения (ТМС) труб и стержней. Принцип создания ТМС (рисунок 6.12, а) заключается в следующем. Трубы 1 соединяются муфтой 2 из сплава с ЭПФ, внутренний диаметр которой в аустенитном состоянии меньше наружного диаметра труб. Муфту вначале охлаждают ниже M_n и расширяют

(дорнуют) так, чтобы она могла быть свободно надета на трубы. Затем муфта надевается на концы труб и нагревается до температуры выше A_k . При этом муфта, пытаясь восстановить свой первоначальный размер в условиях противодействия со стороны труб, генерирует значительные реактивные напряжения, которые обеспечивают прочное (а при необходимости и герметичное) соединение труб. Описанный способ применим для соединения деталей из любых материалов, например, металла, стекла, пластмассы и др.

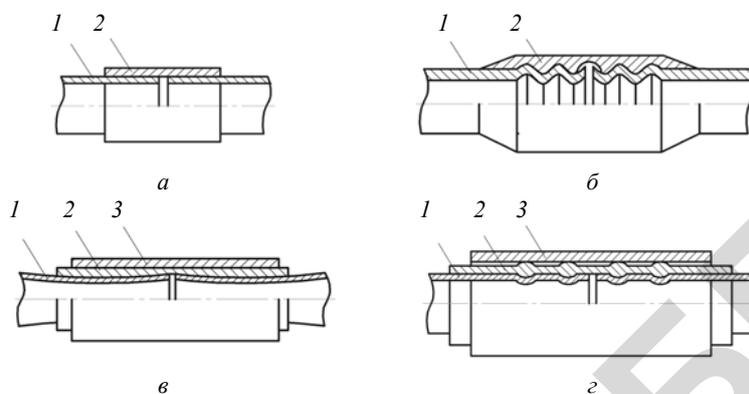


Рисунок 6.12. Различные типы термомеханических соединений

Более надежная сборка достигается за счет уступов или выточек на муфтах или трубах (рисунок 6.12, б). В некоторых случаях, например при коррозионной несовместимости соединяемых деталей, применяют промежуточную втулку 3 (рисунок 6.12, в, г), которая может содержать конусность или выступы. Заметим, что при наличии промежуточной втулки муфту иногда целесообразно использовать лишь в качестве обсадного инструмента.

ТМС, разработанные в США (соединение «Cryofit» фирмы «Raychem Corporation») и России, прошли опытную эксплуатацию, подтвердили высокую надежность и рекомендованы к широкому применению.

Термомеханический крепеж. Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки и болты. Однако, (при невозможности доступа к противоположной стороне скрепляемых деталей) может быть использован термомеханический крепеж.

Принцип его применения заключается в следующем. Заклепка (рисунок 6.13, а), изготовленная из сплава с ЭПФ, в исходном состоянии имеет раскрытый конец 1.

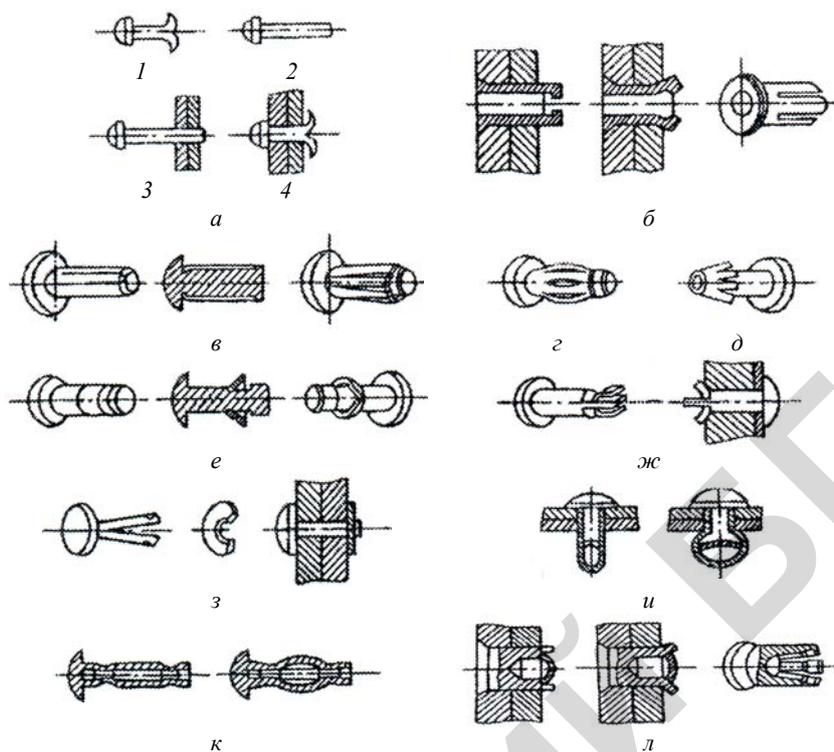


Рисунок 6.13. Примеры конструктивного исполнения термомеханического крепежа

Перед применением заклепка захлаживается (например, погружением в сухой лед или жидкий азот) до температуры ниже M_n , и раскрытый конец выпрямляется 2. Затем заклепка вводится в отверстие 3, и при нагреве до комнатной температуры (выше A_k) происходит восстановление формы заклепки 4, что обеспечивает соединение деталей. На рисунке 6.13, б–л приведены варианты реализации этой идеи. Отгибаемые участки крепежа можно располагать на конце (рисунок 6.13, б, д, ж) и в средней его части

(рисунок 6.13, в, з, е). Можно использовать два элемента с ЭПФ, например, штифт и разрезную шайбу (рисунок 6.13, з). Иногда необходимо заклепку изготовить из обычного металла, а затем деформировать ее с помощью дополнительного элемента с ЭПФ (рисунок 6.13, и, к, л).

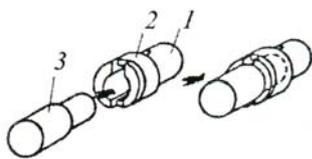


Рисунок 6.14. Электрический соединитель из сплава с ЭПФ:
а — введение штекера (3) в гнездо (1) после охлаждения;
б — обжатие соединения кольцом (2) при комнатной температуре

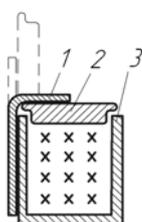


Рисунок 6.15. Схема устройства с автоматической крышкой

Термомеханический привод. Принцип действия основан на способности материалов с ЭПФ производить перемещения и создавать значительные усилия. Эти приводы могут быть как одно-, так и многоразового срабатывания. На рисунке 6.15 дан пример термомеханического привода 1 одноразового срабатывания, который при нагреве выше температуры A_k открывает крышку 2 аппарата 3.

Термомеханическое соединение электрических проводников.

Конструкции такого соединения (рисунок 6.14) включают выполненное из бериллиевой бронзы гнездо 1 с торцевой щелью (концы разрезанной части частично разогнуты), на которое с небольшим натягом надето кольцо 2 из сплава с ЭПФ, имеющего температуру $A_k = -20^\circ\text{C}$ и обладающего обратимой памятью формы.

При захолаживании торцевая часть расширяется, в гнездо вводится штекер 3. При последующем отогреве до комнатной температуры кольцо обжимает гнездо и штекер, обеспечивая надежный электрический контакт.

Такая конструкция соединения надежна, не требует пайки и обеспечивает разборность при повторном захолаживании, которое на практике обеспечивается обдувом охлаждающим газом.

Работа мартенситного привода многоразового действия может быть основана на использовании эффекта обратимой памяти формы (ОПФ) для приводов с незначительными усилиями и перемещениями или на использовании однократного ЭПФ для конструкций, в которых должен быть предусмотрен специальный элемент возвратного деформирования привода, например, контрпружина.

В качестве примера первого варианта приведен тепловой диод (рисунок 6.16), который содержит входной теплопровод 1, выполненный из сплава с ЭПФ, и выходной теплопровод 2. Функционирование диода связано с реализацией ОПФ входного теплопровода, форма которого при нагревании обеспечивает, а при охлаждении — исключает тепловой контакт с выходным теплопроводом.



Рисунок 6.16. Схема теплового диода

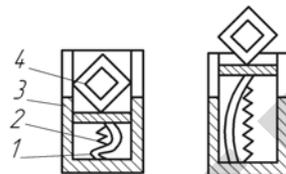


Рисунок 6.17. Схема устройства для выдвигания рамки из корпуса

Пример второго варианта приведен на рисунке 6.17, где термомеханический привод 1 при нагревании выпрямляется и выдвигает рамку 4 из корпуса 3, при этом привод растягивает пружину 2. При охлаждении реактивные усилия в приводе падают, пружина деформирует привод в обратном направлении и втягивает рамку в корпус. Устройство может срабатывать многократно.

Роботы-манипуляторы. Термомеханические приводы могут эффективно использоваться в робототехнике. Адаптивные захватные устройства предназначены для робототехнических систем и технологического оборудования и способны длительное время удерживать объекты различной формы и разной плотности, например, тяжелые стальные или хрупкие стеклянные объекты неопределенной формы (рисунок 6.18). Такие устройства, используемые в качестве движителей со сплавами с ЭПФ, не требуют использования электромеханических, гидравлических или пневматических силовых приводов, просты по конструкции, эффективны при работе в экстремальных условиях, например, в зонах повышенной радиации, в вакууме, в агрессивных средах.

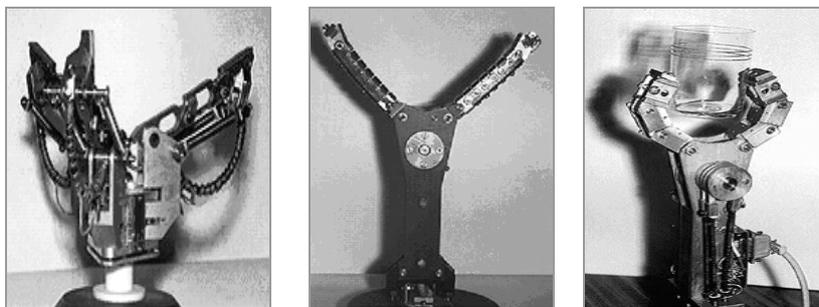


Рисунок 6.18. Примеры робототехнических системы с адаптивными захватными устройствами на основе сплавов с ЭПФ

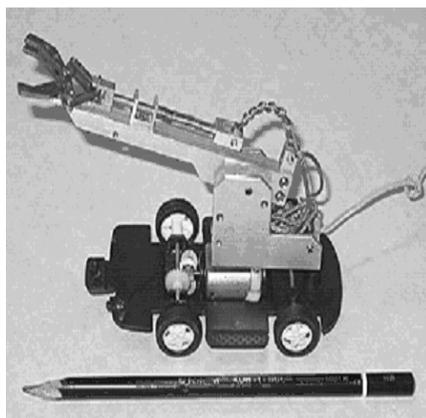


Рисунок 6.19. Миниробот с приводом на основе материалов с ЭПФ

Комплексный подход в использовании традиционных приводов и приводов на основе материалов с ЭПФ позволяет создавать уникальные робототехнические системы, которые особенно эффективны с области миниразмеров. Разработан миниробот (рисунок 6.19) весом 80 г, имеющий габаритные размеры $80 \times 40 \times 50$ мм, с манипулятором на базе материалов с эффектом памяти формы, который способен оперировать объектами различной формы весом до 100 г.

Плавность действия роботов обусловлена тем, что заданная величина усилия (силы восстановления формы) определяется регулируемой температурой и не зависит от положения элементов, что приближает действие робота к действию мускульного механизма.

Трансформирующиеся конструкции. Освоение космического пространства связано с созданием орбитальных станций и крупным космическим строительством. Доставка в космос крупногабаритных конструкций технически возможна либо в сложенном виде с последующим раскрытием, либо по частям с последующей сбор-

кой. Для решения этих технических задач использование функциональных возможностей материалов с ЭПФ является весьма перспективным. Опыт их применения в космонавтике подтвердил их высокую эффективность.

Эксперимент «Краб». В 1998 г. на корабле «Прогресс-40» после отстыковки от станции «Мир» было проведено развертывание двух крупногабаритных трансформируемых конструкций (два кольцевых каркаса диаметром 20 м). Каждый каркас состоял из отдельных элементов, шарнирно соединенных между собой и компактно уложенных в транспортном положении на внешней поверхности космического аппарата. Для развертывания каркасов использовались проволочные приводы, изготовленные из сплава на основе TiNi, которые при нагревании пропусканием электрического тока создавали раскрывающие моменты сил в шар-

Эксперимент «Рапана». В рамках этого эксперимента была сконструирована и в 1993 г. реально развернута в космосе на станции «Мир» трансформируемая ферма длиной 5 м с поперечным сечением 0,3×0,4 м и массой 13 кг. Она состояла из пяти ячеек, каждая из которых содержала четыре углепластиковые панели, шарнирно соединенные между собой. Диагональные элементы ячеек представляли собой «ломающиеся» звенья с проволочными приводами из сплава на основе TiNi. В транспортном положении ферма была компактно уложена, а при нагреве приводов пропусканием тока ферма трансформировалась в рабочее положение.

Эти эксперименты убедительно показали, что приводы из материалов с ЭПФ надежно работают, отличаются простотой исполнения, малой массой и высокой надежностью. Применение материалов с ЭПФ рекомендуется для решения аналогичных «земных» задач (в освоении мирового океана, для использования МЧС, армией и др.).

Эксперимент «Софора». На основе ТМС в России создана уникальная технология соединения элементов с помощью муфт из сплава ТН-1, которая была успешно реализована в открытом космосе на станции «Мир» в 1991 г. (эксперимент «Софора») при сборке ферменной конструкции из алюминиевых сплавов общей длиной 14,5 м и поперечным сечением в виде квадрата со стороной 0,5 м.

Ферма состояла из отдельных трубчатых деталей ($\varnothing 28$ мм), которые соединялись между собой с помощью муфт из сплава ТН-1 (рисунок 6.20).

Муфты были предварительно продорнованы (таким образом, что их внутренний диаметр стал больше наружного диаметра соединяемых элементов) и установлены на этих элементах. В процессе сборки, которую космонавты осуществляли вручную, трубчатые элементы состыковывались, проводился нагрев муфт до требуемой температуры (выше A_k). При этом генерировались значительные обжигающие реактивные усилия, которые пластически деформировали соединяемые элементы, что обеспечивало их прочное соединение. Сборка фермы была произведена за четыре выхода космонавтов в открытый космос и заняла в общей сложности около суток.

Эти же принципы строительства могут быть использованы для монтажа на больших глубинах морских подводных конструкций, в шахтах и др.

Компания «Дженерал моторс» получила 175 патентов на материалы с ЭПФ. Конструкции из таких материалов работают без внешних приводов, например, дефлектор (рисунок 6.21), шторки которого меняют положение при изменении температуры: при повышении температуры — шторки раскрываются (рисунок 6.21, *а*), а с ее понижением — закрываются (рисунок 6.21, *б*).

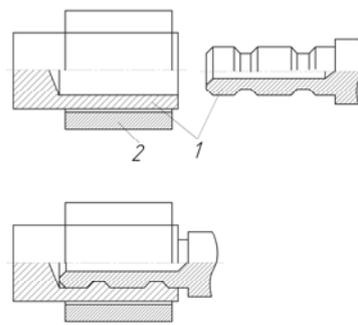


Рисунок 6.20. Соединение трубчатых элементов (1) с помощью муфты (2) из сплава ТН-1: *а* — до сборки; *б* — после сборки

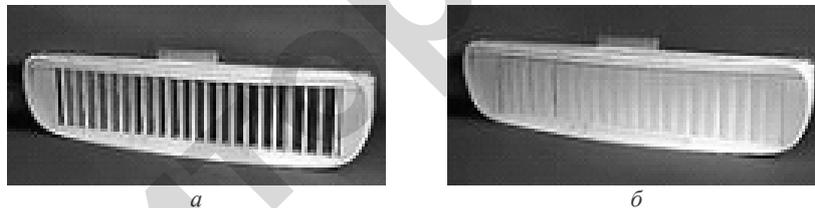


Рисунок 6.21. Дефлектор в различных рабочих положениях: *а* — «открыто»; *б* — «закрыто»

Мартенситные двигатели. Материалы с ЭПФ могут использоваться в тепловых двигателях, использующих разность температур горячей и холодной воды или горячей воды и холодного воздуха. Такие двигатели привлекательны тем, что работают за счет преобразования в механическую энергию низкотемпературной бросовой тепловой энергии, например, энергии отходящей воды, геотермальной или солнечной энергии.

В качестве иллюстрации представлен простейший мартенситный роторный двигатель, который устроен следующим образом (рисунок 6.22). Два обода малого 1 и большого 2 диаметров насажены на параллельные оси O_1 и O_2 . Ободы равномерно по окружности соединены термочувствительными элементами 3, выполненными из материала с ЭПФ.

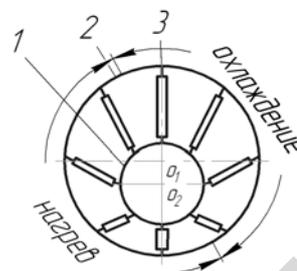


Рисунок 6.22. Схема роторного мартенситного двигателя

Двигатель начинает вращаться, если одна группа элементов поддерживается при пониженной температуре, а другая — при повышенной. Термочувствительные элементы, изготовленные, например, в виде спиральных пружин, входя в холодную зону, испытывают фазовую пластическую деформацию. При входе в горячую зону элементы восстанавливают свои размеры, создавая вращающий момент, достаточный и для формоизменения элементов, находящихся в холодной зоне, и для производства полезной работы.

В настоящее время разработано большое количество конструкций мартенситных двигателей, которые работают в непрерывном и шаговом режимах, имеют роторное и линейное исполнение, в виде бегущей ленты и т. д. Мощность действующих аппаратов уже давно превысила 10 кВт, а скорость вращения — 2 500 об/мин.

Медицина. Использование сплавов с ЭПФ в медицине открывает широкие возможности создания новых эффективных методов лечения. Сплавы на основе TiNi имеют биологическую совместимость на уровне и даже выше применяемых обычно коррозионно-стойких сталей и кобальтохромовых сплавов и могут быть использованы в качестве функциональных материалов в биологических организмах.

В настоящее время разработано и успешно применяется в клинической практике большое количество различных медицинских

устройств, в которых используются материалы с ЭПФ, некоторые из которых приведены ниже.

Коррекция позвоночника. При ортопедической хирургической операции коррекцию позвоночника обычно осуществляют с помощью стержня Харингтона, изготовленного из коррозионно-стойкой стали. Недостатком этого метода является уменьшение со временем корректирующего усилия. Дополнительная корректировка силы требует повторных операций.

Если стержень Харингтона изготовить из сплава с ЭПФ, то его можно установить один раз (необходимость повторных операций отпадает). Эффективными для этой цели являются сплавы на основе TiNi с добавками Cu, Fe, Mo, проявляющие после восстановления формы высокую эластичность в интервале температур от 35 до 41 °С. Корректирующие стержни с такими сплавами создают постоянное по величине напряжение воздействия на позвоночник в течение всего периода лечения независимо от смещения точек опоры.

Сотрудниками МАТИ (Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского) и сотрудниками Центрального Института травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова разработан оригинальный фиксатор грудно-реберного комплекса «М-образная пластина» (рисунок 6.23), который изготавливается из металла с «эффектом памяти формы» (никелид титана). Пластина охлаждается, приобретая необходимую форму, и вводится в грудную клетку (рисунок 6.23, а), а затем (благодаря эффекту памяти формы) после нагревания до температуры тела принимает прежнюю форму (рисунок 6.23, б).

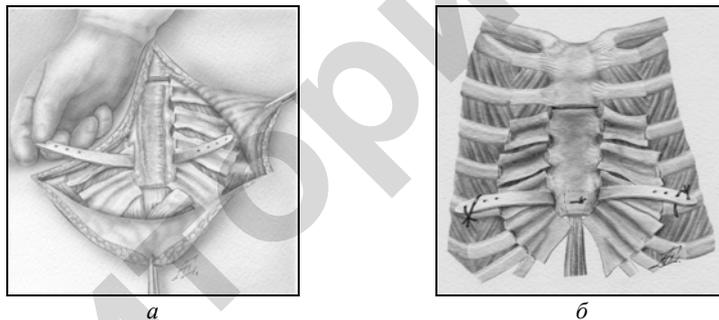


Рисунок 6.23. Фиксатор грудно-реберного комплекса «М-образная пластина»: а — имплантация пластины; б — результат торакопластики

Исправление положения зубов. Для исправления положения зубов применяют проволоку из коррозионно-стойкой стали, создающую упругие усилия. Ее недостаток состоит в снижении упругих усилий в процессе лечения и необходимости периодической коррекции. При изготовлении проволоки брекет-системы (рисунок 6.24) из сплава на основе TiNi в состоянии псевдоупругости оптимальная корректирующая сила сохраняется в течение всего периода лечения.

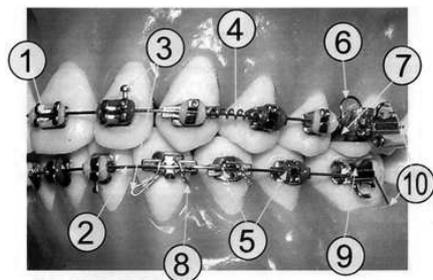


Рисунок 6.24. Устройство брекет-системы: 1 — брекеты; 2 — проволочная дуга из сплава TiNi; 3 — лигатурный крючок; 4 — пружина; 5 — металлическая и эластичная лигатуры; 6 — петля; 7 — кольцо; 8 — кончик лигатуры; 9 — замок; 10 — конец проволочной дуги

Каркасы для восстановления кровотока в сосудах. В случаях местного сужения кровеносных сосудов является эффективным применение спиральных проволочных каркасов, выполненных их сплава на основе TiNi в псевдоупругом состоянии. Такой каркас в специальном устройстве выпрямляется и фиксируется. Затем этим же устройством вводится в сосуд через прокол в месте сужения, фиксация снимается. Каркас псевдоупруго восстанавливает первоначальную спиральную форму и расширяет местное сужение сосуда.

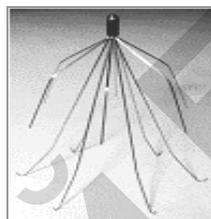


Рисунок 6.25. Фильтры-тромболовушки на основе TiNi

У людей больных тромбозом существует опасность отрыва тромбов и закупорки ими сосудов. Поэтому больным в вены вставляются фильтры-тромболовушки (рисунок 6.25), изготовленные из никелида титана, которые под действием температуры крови расправляются и надежно крепятся в кровеносном сосуде.

ГЛАВА 7. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

7.1. Историческая справка. Общие сведения о наноматериалах

В последние годы наметился заметный интерес к новому классу материалов, обладающих необычной атомно-кристаллической решеткой и уникальными свойствами. К этому новому классу материалов — *наноматериалов* — относят материалы с размером элементов менее 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). По геометрическим признакам эти элементы можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двумерные мультислои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы.

Наноматериалы — природные или намеренно сконструированные материалы, в которых один или более размеров лежат в диапазоне нанометров. К данной категории относят также так называемые «нано-нано» композиты, которые содержат более чем одну фазу, но все фазы менее 100 нм. В настоящее время уже широко используются нанопорошки (ультрадисперсные порошки), занимающие в США более 90 % рынка наноматериалов, нановолокна и нанопроволоки, нанопленки и нанопокрyтия. Начинают получать все большее применение объемные наноматериалы — нанокристаллические и нанозернистые (с размером зерен менее 100 нм).

Актуальность проблемы производства наноматериалов определяется особенностями их физико-химических свойств, позволяющими создавать материалы с качественно и количественно новыми характеристиками. Это связано с тем, что для материала таких малых размеров (по сравнению с обычными) существенным образом изменяются следующие фундаментальные характеристики: удельная теплоемкость, модуль упругости, коэффициент диффузии, магнитные свойства и др., что, в свою очередь, приводит к изменению механических, оптических и электрических свойств исходного вещества. Поэтому наноструктурное состояние твердых тел принципиально отличается от обычного кристаллического или аморфного.

В последние годы вошло в обиход понятие «нанотехнология». Этим понятием обозначают процессы получения наноматериалов, а также технологические процессы получения приборов, устройств, конструкций с использованием наноматериалов.

Отцом нанотехнологии можно считать греческого философа Демокрита. Примерно в 400 г. до н.э. он впервые использовал слово «атом» (в переводе с греческого означает «нераскалываемый») для описания самой малой частицы вещества.

Один нанометр (от греческого «нано» — карлик) равен одной миллиардной части метра. На этом расстоянии можно вплотную расположить примерно 10 атомов. Первым ученым, использовавшим эту единицу измерения, был Альберт Эйнштейн, который в 1905 г. теоретически доказал, что размер молекулы сахара равен одному нанометру.

В 1931 г. немецкие физики Эрнст Руска, получивший Нобелевскую премию в 1986 г., и Макс Кнолл создали электронный микроскоп, который стал прообразом нового поколения подобных устройств, позволивших заглянуть в наномир.

Днем рождения нанотехнологий считается 29 декабря 1959 г. Профессор Калифорнийского технологического института Ричард Фейман, выступая на ежегодной встрече Американского физического общества в Калифорнийском технологическом институте с докладом «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики», акцентировал внимание на важность работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учетом особенностей биологических объектов. Большие надежды возлагались на химический синтез, причем отмечалось, что законы физики не запрещают конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне.

В 1974 г. японский физик Норио Танигучи, работавший в Токийском университете, предложил термин «нанотехнология» — процесс разделения, сборки и изменения материалов путем воздействия на них атомами или молекулами. Это определение быстро завоевало популярность в научных кругах.

В 1982 г. в Цюрихском исследовательском центре IBM физики Герд Бинниг и Генрих Рорер (Нобелевские лауреаты 1986 г. вместе с Эрнстом Руской) создали сканирующий туннельный микроскоп

(СТМ), а в 1986 г. Герд Бинниг разработал сканирующий атомно-силовой зондовый микроскоп. Новые микроскопы позволили наблюдать атомно-молекулярную структуру поверхности монокристаллов в нанометровом диапазоне размеров. Наилучшее пространственное разрешение приборов составляет сотую долю нанометра по нормали к поверхности.

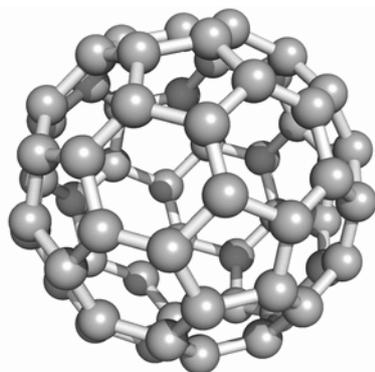


Рисунок 7.1. Модель классического фуллера C_{60}

В 1989 г. ученые Дональд Эйглер и Эрхард Швецер из Калифорнийского научного центра IBM сумели выложить 35 атомами ксенона на кристалле никеля название своей компании (рисунок 7.2). Для первого в мире целевого переноса отдельных атомов в новое место они использовали СТМ производства IBM. Однако, такая надпись просуществовала недолго — атомы быстро разбежались с поверхности.

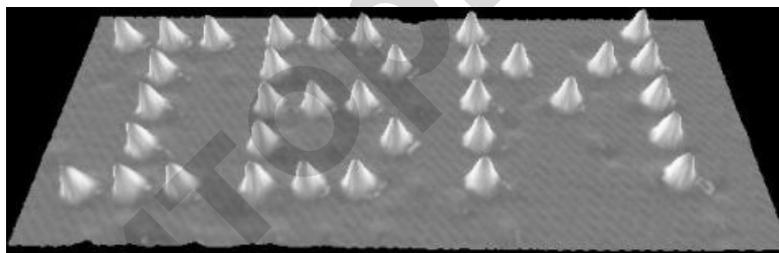


Рисунок 7.2. Логотип фирмы IBM (Xe/Ni)

В 1991 г. японский профессор Сумио Лиджима, работавший в компании NEC, использовал фуллерены для создания углеродных нанотрубок диаметром 0,8 нм. Нанотрубки — протяженные цилиндрические структуры диаметром в считанные нанометры (рисунок 7.3). Их можно описать как свернутые в тонкую трубочку плоские листы графита мономолекулярной толщины. В плоскости графитового слоя атомы углерода соединены в характерную гексагональную (шестиугольную) решетку, обладающую высокой прочностью, которую унаследовали и нанотрубки. По своей прочности при растяжении они более чем на порядок превосходят сталь и при этом имеют в шесть раз меньшую плотность. Нитка миллиметрового диаметра, состоящая из нанотрубок, теоретически могла бы выдержать груз в 60 тонн ($\sigma_{\text{в}} = 60$ ГПа) и даже больше (наибольшая приводимая в специальной литературе цифра составляет $\sigma_{\text{в}} = 300$ ГПа).

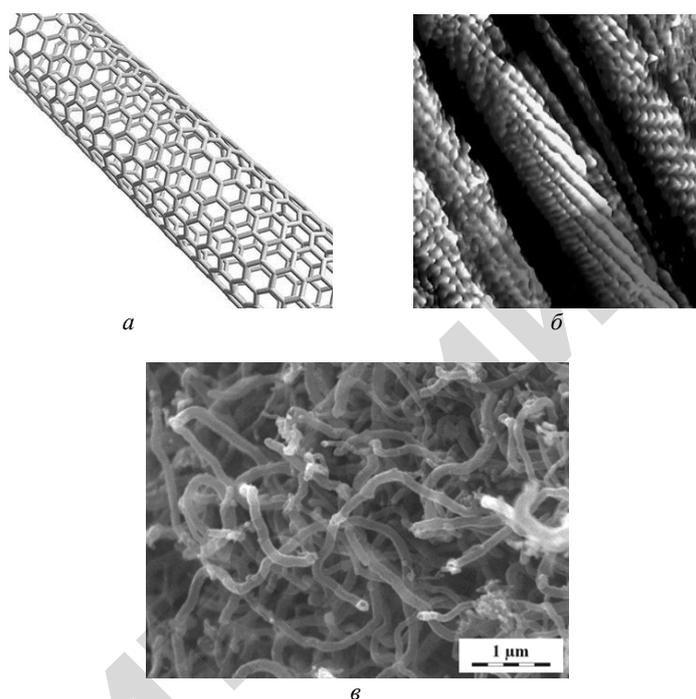


Рисунок 7.3. Модель углеродной нанотрубки (а); электронно-микроскопические снимки углеродных нанотрубок (б, в)

23 августа 2004 г. в Стенфордском университете (Stanford University) удалось создать транзистор из одностенных углеродных нанотрубок и некоторых органических материалов. Нанотрубки играли роль электродов, а помещенный между ними органический материал — полупроводника. Это устройство имело длину 3 нм и ширину 2 нм.

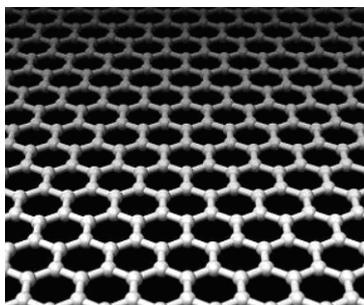


Рисунок 7.4. Структура графена

В 2004 г. в Манчестерском университете (The University Of Manchester) был получен *графен* — монослой атомов углерода, собранных в гексагональную решетку (рисунок 7.4). Графен можно использовать как детектор молекул (NO_2), позволяющий детектировать приход и уход единичных молекул. Его также считают перспективным материалом, который заменит кремний в интегральных микросхемах.

В начале 2005 г. компания Altair Nanotechnologies (США) объявила о создании инновационного нанотехнологического материала для электродов литий-ионных аккумуляторов. Аккумуляторы с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ электродами (рисунок 7.5) имеют время зарядки 10–15 мин. В феврале 2006 г. компания начала производство аккумуляторов на своем заводе в Индиане. В марте 2006 г. Altairnano и компания Boshart Engineering заключили соглашение о совместном создании электромобиля. В мае 2006 г. успешно завершились испытания автомобильных наноаккумуляторов. В июле 2006 г. Altair Nanotechnologies получила первый заказ на поставку литий-ионных аккумуляторов для электромобилей. Заказ поступил от компании Phoenix Motorcars (США). Phoenix Motorcars планировала произвести 10 электромобилей в 2006 г., 500 — в 2007 г., 5000 — в 2008 г., 20 000 — в 2009 г., 50 000 — в 2010 г. и 100 000 — в 2011 г.

В 2005 г. на сайте news.com появилось сообщение, что компания Intel создала прототип процессора, содержащего наименьший структурный элемент размерами примерно 65 нм. В дальнейшем компания намерена достичь размеров структурных элементов до 5 нм. Данный прототип использует комплементарные металл-оксидные полупроводники. В дальнейшем компания намерена

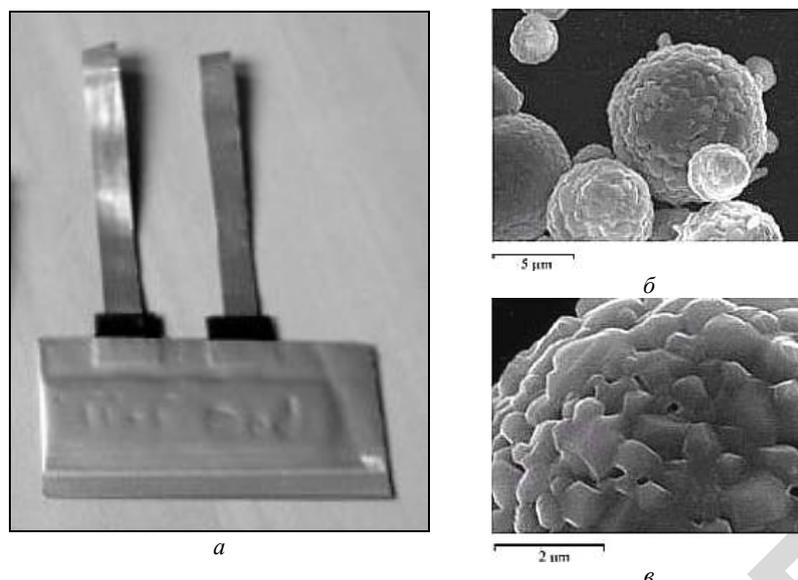


Рисунок 7.5. Пластина аккумулятора (а) и электронно-микроскопические снимки порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (б, в)

перейти на новые материалы: квантовые точки, полимерные пленки и нанотрубки.

В настоящее время многие исследователи ведут работу над созданием нанокomпьютера.

Последние годы ознаменовались бурным ростом интереса к нанотехнологиям и ростом инвестиций в них во всем мире, потому что они обеспечивают высокий потенциал экономического роста, от которого зависят качество жизни населения, технологическая и оборонная безопасность, ресурсо- и энергосбережение. В настоящее время во всех развитых странах действуют национальные программы в области нанотехнологий. Они имеют долговременный характер, а их финансирование осуществляется за счет средств, выделяемых из государственных источников и других фондов.

Можно считать, что резкий рост нанотехнологических исследований начался лет 10 назад, когда в США стали готовить государственную программу National Nanotechnology Initiative (Национальная Нанотехнологическая Инициатива), одобренную

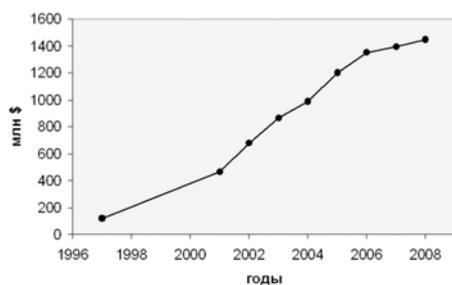


Рисунок 7.6. Годовые затраты из госбюджета США на развитие нанотехнологий

конгрессом США в 2000 г. С тех пор средства, выделяемые правительством США на развитие нанотехнологий, постоянно растут (рисунок 7.6).

В США за период с 2001 по 2008 гг. расходы на развитие нанотехнологий со стороны государства составили около 9 млрд долларов, причем частные инвестиции в

нанотехнологии примерно в 10 раз превысили правительственные, а число ученых, участвующих в нанотехнологических исследованиях, превысило 100 000 человек. Таким образом, за прошедшие десять лет государственное финансирование нанотехнологического проекта в США выросло в 10 раз. В 2008 г. государственное финансирование нанотехнологических исследований в США составило 1,4 млрд долларов, из которых около 1/3 — на научные исследования, столько же на оборону и чуть меньше на энергетические проекты.

В Японии с 1999 г. действует японская «Национальная программа работ по нанотехнологиям». В Китае пятилетним планом 2001–2005 гг. было предусмотрено выделение 300 млн долларов на развитие этого направления, что позволило стране выйти на мировой уровень разработок. В Европейском Союзе программа развития нанотехнологий включает множество проектов, направленных на установление лидирующих позиций по некоторым критическим направлениям, начиная с разработки наноантенн и наноустройств, и заканчивая разработкой нанороботов, способных восстанавливать больные человеческие органы. В 2007 г. на тематическое направление «Нанонауки, наноматериалы и новые технологии» в ЕС было выделено 3,5 млрд евро.

В течение следующих 10 лет (по прогнозам) на развитие нанотехнологий в мире будет потрачено 3 триллиона долларов. Лидерами по объему инвестиций в нанотехнологии в период с 2006 по 2010 гг. станут Япония (6 млрд долларов), США (5,6 млрд долларов) и страны Евросоюза (4,6 млрд долларов).

В 2007 г. объем рынка товаров, изготовленных с применением нанотехнологий, составил около 700 млрд долларов. По прогнозам к 2014 г. объем рынка наноиндустрии может увеличиться до 3 триллионов долларов, эти товары составят около 20 % всех товаров, имеющих на рынке.

Россия планирует инвестировать в развитие нанотехнологий около 8 млрд долларов до 2011 г. Для этого была создана «Российская корпорация нанотехнологий» (РосНаноТех), которая до конца 2008 г. планировала инвестировать в нанотехнологические проекты около 15 млрд руб. Эксперты полагают, что уже в самые ближайшие годы специалист по нанотехнологиям станет одной из десяти самых востребованных профессий в России.

В Республике Беларусь развитию нанотехнологий уделяется особое внимание. Работы в этом направлении выполняются в рамках программ фундаментальных, ориентированных и прикладных научных исследований.

7.2. Методы получения нанопорошков

Ресурсо-, энергосберегающий и высокотехнологичный характер порошковых технологий делает их весьма перспективными при производстве наноматериалов. Для их изготовления в качестве исходного сырья используют нанопорошки, т. е. частицы размером не более 100 нм, а также более крупные порошки, полученные в условиях интенсивного измельчения и состоящие из мелких кристаллитов размером, подобным указанным выше.

Методы получения нанопорошков весьма разнообразны. Их условно можно разделить на химические и физические. В таблице 7.1 представлены основные методы и их разновидности получения нанопорошков из различных материалов.

Разделение на химические и физические методы весьма условно. С одной стороны, химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов, а с другой — многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы, как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче

осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных. Рассмотрим некоторые методы получения нанопорошков, получивших наибольшее распространение.

Таблица 7.1 – Основные методы получения порошков для изготовления наноматериалов

Метод	Вариант метода	Материалы
<i>Физические методы</i>		
Испарение и конденсация	В вакууме или в инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Высокоэнергетическое разрушение	Механическое измельчение	Fe–Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, TiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
<i>Химические методы</i>		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W
	Лазерный	Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ –SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC-Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi ₂ , AlN, TaC
	Механохимический	TiC, TiN, NiAl, TiB ₂ , Fe–Cu, W–Cu
	Электрохимический	WC, CeO ₂ , ZrO ₂ , WB ₄
	Осаждение из коллоидных растворов	Mo ₂ C, BN, TiB ₂ , SiC
	Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd
Восстановление и термическое разложение	Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN, TiB ₂ , ZrB ₂ , BN	

Метод испарения и конденсации является самым простым способом получения нанопорошков. Изолированные наночастицы получают испарением металла или сплава при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления или в вакууме с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или на ней. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют сегрегации (кластеры).

Первые работы в этом направлении были выполнены в 1912 г. При изучении испарения Zn, Cd, Se и As в вакууме, а также в водороде, азоте и углекислом газе было определено, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомной массы газа. При испарении золота с нагретой вольфрамовой нити в атмосфере азота при давлении 40 Па в конденсате были получены сферические частицы диаметром от 1,5 до 10 нм. Конденсация паров алюминия в атмосфере H_2 , He и Ag при различном давлении газов позволила получить частицы размером от 100 до 20 нм. Позднее методом совместной конденсации паров металлов в Ag и He удалось получить высокодисперсные сплавы Au–Cu и Fe–Cu, образованные сферическими частицами диаметром 16–50 нм.

Установки, использующие принципы испарения и конденсации, различаются по способам ввода испаряемого материала, подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Испарение металла может осуществляться из тигля, расположенного в зоне нагрева. Кроме того, металл может подаваться в эту зону в виде проволоки или порошка, а также путем впрыска жидкой струей.

Подвод энергии в зону испарения может осуществляться электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом или непосредственным нагревом пропусканием электрического тока через проволоку. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы. Конденсация парогазовой смеси с температурой 5 000–10 000 °С происходит при ее поступлении в камеру, заполненную холодным инертным газом. Существуют установки, в которых в камеру конденсации коаксиально поступают

две струи — парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешения газов температура паров металла понижается и происходит быстрая конденсация.

При использовании метода испарения и конденсации основными особенностями получения нанопорошков, которые необходимо учитывать, являются:

- размеры зоны конденсации тем больше, чем меньше давление газа;

- с увеличением давления газа размер частиц возрастает;

- увеличение плотности инертного газа, например, использование ксенона вместо гелия, приводит к росту размера частиц в несколько раз.

- при одинаковых режимах испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера;

- в зависимости от условий испарения (давление газа, температура подложки и место ее расположения) конденсация металла может происходить как в объеме реакционной камеры, так и на ее поверхности, причем для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, а для поверхностных — частицы с огранкой.

При использовании этого метода самостоятельной задачей является сбор нанопорошка. Это связано с тем, что отдельные его частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых нанопорошков используются специальные фильтры, центробежное осаждение, а также улавливание с помощью жидкой пленки.

Метод испарения и конденсации был использован в установке Глейтера (рисунок 7.7), в которой получение нанопорошков в атмосфере разреженного инертного газа совмещается с их прессованием в вакууме. В установке конденсируемые на поверхности охлаждаемого вращающегося цилиндра наночастицы снимаются специальным скребком и собираются в пресс-форме 2 для предварительного прессования (давление до 1 ГПа). Затем в специальной пресс-форме 1 при более высоких (до 3–5 ГПа) давлениях проводится окончательное компактирование. Производительность уста-

новки Глейтера невелика, т. к. она ограничена невысокими скоростями испарения металла.

На рисунке 7.8 показана схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов и других соединений (нитридов, карбидов и т. д.) методом конденсации с использованием в качестве прекурсоров (исходных веществ) металлоорганических соединений. В этой установке малопродуктивное испарение компактных металлов заменяется разложением термически малопрочных газовых металлоорганических соединений типа тетраизопропилтитана или тетратетрабутилциркония. В качестве испарителя здесь применяется обогреваемый трубчатый реактор, в который подается газовая смесь прекурсора и нейтрального газа (носителя) и где происходит формирование наночастиц. Из испарителя смесь подается в рабочую камеру, где на вращающемся охлаждаемом цилиндре происходит процесс конденсации. Образовавшийся нанопорошок счищается скребком и попадает в специальный коллектор. Установки такого типа используются в промышленных масштабах, например, американской фир-

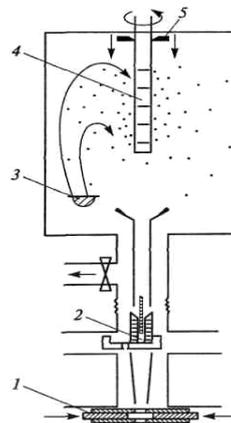


Рисунок 7.7. Схема установки Глейтера: 1 — узел компактирования при высоком давлении; 2 — узел предварительного прессования; 3 — испаритель; 4 — вращающийся коллектор, охлаждаемый жидким азотом; 5 — скребок

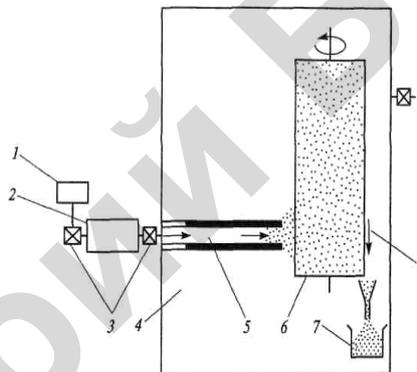


Рисунок 7.8. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов: 1 — подвод газа-носителя; 2 — источник прекурсора; 3 — регулирующие клапаны; 4 — рабочая камера (давление газа 1–50 Па); 5 — нагреваемый трубчатый реактор; 6 — охлаждаемый вращающийся цилиндр; 7 — коллектор; 8 — скребок

мой «Nanophase Technologies Corporation», для получения ультрадисперсных порошков Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , Y_2O_3 и ZrO_2 с производительностью до 20 г/ч. При этом по желанию потребителей на поверхность порошка наносят тонкие полимерные пленки, предотвращающие их агломерацию и окисление.

Методы испарения и конденсации позволяют получать нанопорошки с размером частиц до нескольких нанометров, но длительность процесса их получения, соответственно, и стоимость, довольно велики.

Методы высокоэнергетического разрушения включают в себя механическое измельчение, измельчение детонационной обработкой и измельчение взрывом металлических проволок.

Получение нанопорошков методом *механического измельчения* осуществляется в мельницах различного типа — шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, атриторах, симолойерах. В этих устройствах разрушение более крупных объектов происходит за счет их раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинаций этих воздействий. Атриторы и симолойеры — это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом-барабаном и вращающимися мешалками, передающими движение шарам и измельчаемой шихте в барабане. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры — горизонтальное.

На рисунке 7.9 показаны схема и внешний вид рабочей камеры атритора, а на рисунке 7.10 — внешний вид симолойера.

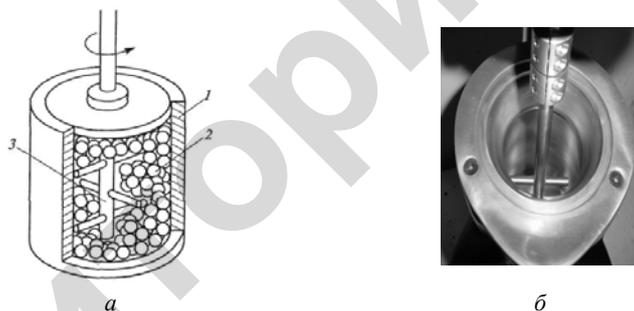


Рисунок 7.9. Атритор: *а* — схема установки; *б* — внешний вид рабочей камеры; 1 — корпус; 2 — шары; 3 — вращающаяся крыльчатка

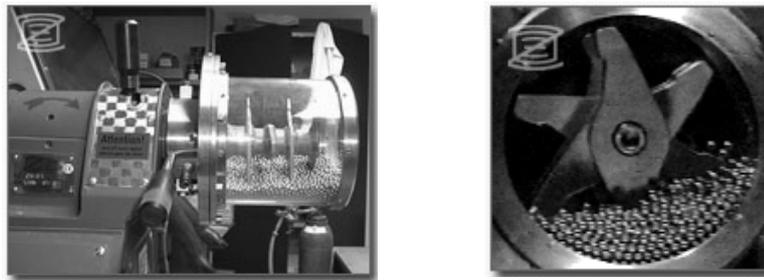


Рисунок 7.10. Силолойер: *a* — внешний вид; *б* — рабочая камера

Схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов приведена на рисунке 7.11.

В этих установках при вращении измельчаемой шихты и шаров совмещаются процессы ударного и истирающего воздействия. Для активации разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1.

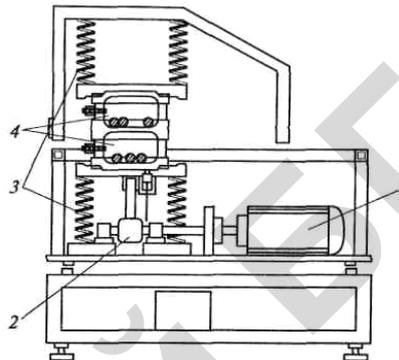


Рисунок 7.11. Схема вибрационной мельницы:
 1 — двигатель, 2 — вибратор,
 3 — пружины, 4 — барабаны с шарами и измельчаемой шихтой

Методами механического измельчения получают нанопорошки металлов, оксидов, нитридов, боридов, а также полимеров и др. При этом степень измельчения зависит от вида измельчаемого материала. Таким методом получают нанопорошки оксидов вольфрама и молибдена размером порядка 5 нм, а железа — порядка 10–20 нм.

Разновидностью механического измельчения является механический синтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения реализуется процесс взаимодействия измельчаемых

материалов друг с другом с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размерами частиц 5–15 нм. Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии здесь возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых слишком мала и для их получения невозможно использование традиционных жидкофазных методов.

Достоинствами механических способов измельчения является сравнительная простота самих установок и технологии, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также материалы в большом количестве.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, трудность получения порошков с узким распределением частиц по размерам, а также сложность регулирования состава порошка в процессе измельчения.

Детонационная обработка основана на использовании ударной волны для получения нанопорошков. Детонационный процесс характеризуется давлениями в сотни тысяч атмосфер и температурами до нескольких тысяч градусов. Этим методом с помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа получают алмазные нанопорошки со средним размером частиц 4 нм. Алмазные нанопорошки получают также путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким кислорода. Данная разновидность детонационной обработки считается более технологичной.

Впервые детонационный синтез алмазов был осуществлен в 1961 г. путем ударно-волнового нагружения ромбоэдрического графита при давлениях 30 ГПа. В 1971 г. ударно-волновой обработкой смесей графита с металлами были получены алмазные порошки. Длительность ударной волны была 10–20 мкс, а создаваемое ею давление — 20–40 ГПа. Позднее выяснилось, что полученный в этих условиях алмазный порошок содержит одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм и более, состоящие из отдельных кристаллов с размерами 1–4 и 10–160 нм.

Для достижения заметного выхода алмазного порошка при детонации используются более мощные составы взрывчатых веществ, благодаря чему удается повысить создаваемые ударной волной давление и температуру. Для получения алмазных нанопорошков используют смеси тринитротолуола и гексогена в соотношении по массе 50:50 или 60:40. Для этих смесей давление и температура в детонационной волне составляют $P \geq 15$ ГПа и $T \geq 3\ 000$ °С. Процесс синтеза проводят в специальных взрывных камерах, заполненных инертным или углекислым газом, который предотвращает окисление алмазных частиц и их превращение в графит. После взрыва конденсированные продукты синтеза собирают и для удаления сажи и других примесей обрабатывают под давлением в горячих хлорной HClO_4 и минеральных кислотах, затем многократно промывают в воде и сушат. Выход алмазного порошка в различных устройствах этого типа может меняться от десятков грамм до нескольких килограмм и составляет 8–9 % от исходной массы взрывчатых веществ.

В промышленных условиях освоен конверсионный способ получения алмазного нанопорошка путем взрыва боеприпасов в специальных камерах. При взрыве в результате развивающихся высоких давлений и температур происходит синтез алмаза из углеродсодержащих взрывчатых веществ. В этом случае катализаторами процесса служат частицы и пары металла оболочек боеприпасов.

Характерной особенностью алмазных нанопорошков, получаемых детонационным синтезом, является чрезвычайно малая дисперсия размеров наночастиц: основная доля частиц имеет размер 4–5 нм. Узкий диапазон размеров нанокристаллов алмаза является следствием того, что при малых размерах частиц термодинамически стабильной формой углерода является именно алмаз, а не графит.

Электрический взрыв. Быстро развивающимся методом получения нанопорошков является метод, основанный на электрическом взрыве проводника при прохождении по нему кратковременного и мощного импульса тока: длительность импульса — 10^{-5} – 10^{-7} с и плотность тока — 10^4 – 10^6 А/мм². Для этой цели в качестве проводника используется проволока диаметром 0,1–1,0 мм. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ °С/с до высоких температур $T > 10^4$ °С.

На начальной стадии джоулев нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1–3 м/с. На стадии взрыва расширение проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с и металл нагревается выше температуры плавления. В результате этого перегретый металл взрывообразно диспергируется. Давление и температура на фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен МПа и порядка 10^4 °С соответственно. Образовавшиеся пары металла, находящиеся в холодной зоне, конденсируются в виде частиц очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а при введении в реактор дополнительных реагентов (воздуха, смеси кислорода и инертного газа, азота, дистиллированной воды, декана $C_{10}H_{22}$, парафина, технического масла) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Нанопорошки, получаемые методом электровзрыва проволок различных металлов и в различных средах

Материал проволоки	Среда					
	Вакуум $< 1,3 \cdot 10^{-6}$, Па	Воздух	Азот N_2	Вода H_2O	Декан $C_{10}H_{22}$	Парафин
Al	<i>n</i> -Al	<i>n</i> -Al, покрытый оксидом	<i>n</i> -AlN	<i>n</i> -Al(OH) ₃ или γ -Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Al ₄ C ₃	Карбиды
Fe	<i>n</i> -Fe	<i>n</i> -Fe, покрытый оксидом	–	<i>n</i> -FeO	<i>n</i> -FeC	Смесь карбидов
Ti	<i>n</i> -Ti	<i>n</i> -Ti, покрытый оксидом	<i>n</i> -TiN	<i>n</i> -Ti ₂ O ₃	<i>n</i> -TiC _{<i>y</i>}	Смесь карбидов
W	<i>n</i> -W	<i>n</i> -W, покрытый оксидом	–	<i>n</i> -WO ₂	<i>n</i> -WC _{<i>y</i>}	<i>n</i> -WC
Cu	<i>n</i> -Cu	<i>n</i> -Cu, покрытый оксидом	–	<i>n</i> -Cu ₂ O	–	–

Порошки меди со средним размером частиц 20 нм и порошки алюминия — 50 нм получают электровзрывом в инертном газе при давлении 200 Па. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

Внешний вид установки, принцип действия которой основан на технологии электрического взрыва проводников в газовых средах, представлен на рисунке 7.12. После каждого взрыва проводника образующийся аэрозоль подвергается фракционированию. Затем нанопорошки пассивируют путем медленного окисления или поверхность частиц защищают пленкообразующими веществами. Технологический процесс осуществляется в замкнутом объеме без использования вредных химических веществ и при очень малом расходе инертных газов.

Основные технические характеристики установки: производительность установки — 150 г/ч; рабочее напряжение — 20–50 кВ; потребляемая мощность — 2,5 кВт; КПД — 75 %; масса установки — 700 кг.

Номенклатура выпускаемых порошков при использовании данной установки: Ag, Al, Cu, Fe, Ni, W, Mo, Ni–Cr, Al–Cu, Al–B, W–Al.

Химический синтез порошков. Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является *плазмохимический синтез*. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 °С) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. В качестве исходного сырья используют чис-

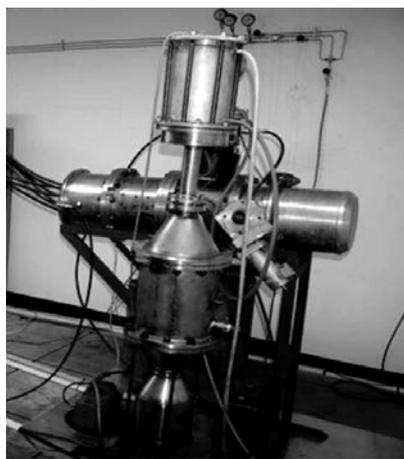


Рисунок 7.12. Внешний вид установки для получения нанопорошков методом взрыва проводников в газовых средах

тые химические элементы, а также их галогениды и другие соединения. Характеристики порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Для реализации процесса используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые плазмотроны более производительные и доступные, однако, СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и чистых порошков. В качестве примера на рисунке 7.13 приведена схема СВЧ-установки для получения плазмохимическим синтезом нанопорошков нитридов, оксидов и других соединений.

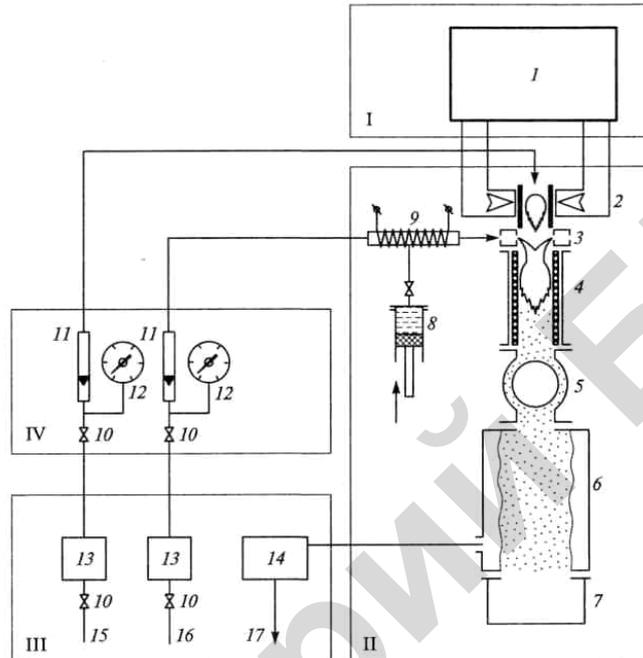


Рисунок 7.13. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза: силовое оборудование (I); основное технологическое оборудование (II); соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (III, IV); 1 — микроволновый генератор; 2 — плазмотрон; 3 — устройство ввода реагентов; 4 — реактор; 5 — теплообменник; 6 — фильтр; 7 — сборник порошка; 8 — дозатор реагентов; 9 — испаритель; 10 — вентили; 11 — ротаметры; 12 — манометры; 13 — система очистки газов; 14 — скруббер; 15 — ввод плазмообразующего газа; 16 — ввод газа-носителя; 17 — вывод газов

Процесс плазмохимического синтеза протекает в несколько этапов. На первом этапе в плазме дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронов происходит образование активных частиц. На следующем этапе в результате химических реакций происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости протекания реакций позволяет получить порошки с заданными химическим составом, формой и размером частиц. Получаемые в результате плазмохимического синтеза нанопорошки являются монокристаллами, имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более.

К настоящему времени плазмохимическим методом получают нанопорошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия.

Плазмохимический метод используется для получения порошков чистых металлов. Например, ультрадисперсные порошки меди с размером частиц менее 100 нм получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 2 010 °С.

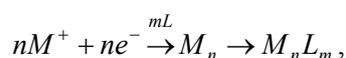
К плазмохимическому синтезу достаточно близок *газофазный синтез с использованием лазерного нагрева* реагирующей газовой смеси, в котором лазерное излучение является источником для создания и поддержания плазмы. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование частиц и исключает возможность их загрязнения. Размер частиц нанопорошка уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Этим методом из газовой смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 получают нитрид кремния Si_3N_4 с размером частиц 10–20 нм.

Плазмохимический синтез с разными способами создания плазмы является одним из наиболее перспективных методов получения разнообразных наноструктурных материалов.

Осаждение из коллоидных растворов. Способ получения нанопорошков с помощью коллоидных растворов заключается в их синтезе из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое.

Среди всех методов получения нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением частиц по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники.

Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов заключается в том, как избежать коалесценции наночастиц. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда. Лиганд (от лат. *ligo* — связываю) — атом, ион или молекула, непосредственно связанная с одним или несколькими центральными атомами металла в комплексном соединении. При присоединении лигандов к центральному атому химические свойства комплексообразователя и самих лигандов часто претерпевают значительные изменения. В качестве лигандов используют различные полимеры. Схематическая реакция получения стабилизированного лигандом металлического кластера M_n имеет следующий вид:



где L — молекула лиганда.

Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия могут содержать от 300 до 2 000 атомов. Металлические кластеры имеют кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. В них центральный атом окружен несколькими оболочками, число атомов в которых равно $10k^2 + 2$ (k — номер оболочки), т. е. первая оболочка содержит 12, вторая — 42, третья — 92 атома и т. д. В кластерах, стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро, в котором ближайшими соседями атома металла являются только металлические атомы, и внешнюю оболочку из металлических атомов, частично связанных с молекулами лиганда.

Реакцию гидролиза солей металлов используют для получения коллоидных частиц оксидов. Например, нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоридов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанил-

сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 800–1 100 °С. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы. Высокодисперсный порошок карбида кремния с размерами частиц 40 нм получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокаливанием в аргоне при 1 500 °С.

Методом осаждения из коллоидных растворов получают нанокристаллические композиции из карбида вольфрама и кобальта, предназначенные для изготовления твердых сплавов. Коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта высушивают распылением, затем полученный порошок подвергают низкотемпературному карбо-термическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохраняется высокая дисперсность. Для торможения роста зерен и уменьшения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляют нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 % (по массе). Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый сплав отличается оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности.

Восстановление и термическое разложение — операции получения в растворе нанопорошков оксидов или гидроксидов и последующего осаждения и сушки. В качестве восстановителей используют газообразные восстановители — как правило, водород, оксид углерода или твердые восстановители — углерод.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов.

Таким способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц находится в пределах 10–30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов (обычно гидрид кальция). С его помощью получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb.

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов (соли муравьиной кислоты), карбонатов (соли угольной кислоты), карбониллов (химические соединения оксида углерода CO с металлами), оксалатов (соли щавелевой кислоты), ацетатов (соли уксусной кислоты) металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. За счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Нанопорошки

металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиатов металлов. Таким способом получают порошки металлов, в том числе Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

При получении нанопорошков любым методом проявляется еще одна их особенность — склонность к образованию объединений частиц. Такие объединения называют агрегатами и агломератами. Различие между агрегатами и агломератами не является четко определенным. Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

В этой связи при разработке методов получения нанопорошков продолжают поиски мер для исключения или уменьшения степени образования объединений наночастиц. При получении нанопорошков методом испарения и конденсации целесообразно точно регулировать и поддерживать температуру, при которой происходит образование наночастиц. В химических методах для уменьшения степени агломерирования эффективно исключение воды из некоторых стадий синтеза. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования), которое удаляется перед компактированием.

Тем не менее, агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение компактных материалов. Требуются большие механические усилия или повышение температуры (при спекании), чтобы преодолеть силы агломерирования.

7.3. Получение объемных наноструктурных материалов

В настоящее время существуют три направления получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование нанопорошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным размером зерна.

Контролируемая кристаллизация аморфных материалов. Многие из элементов, металлических сплавов и соединений (например, Si, Se, сплавы Fe, Ni, Al, Zr и др.) могут находиться в аморфном состоянии, т. е. характеризуются только ближним порядком при отсутствии дальнего порядка в расположении атомов.

Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера — 10–20 нм и менее (рисунок 7.14).

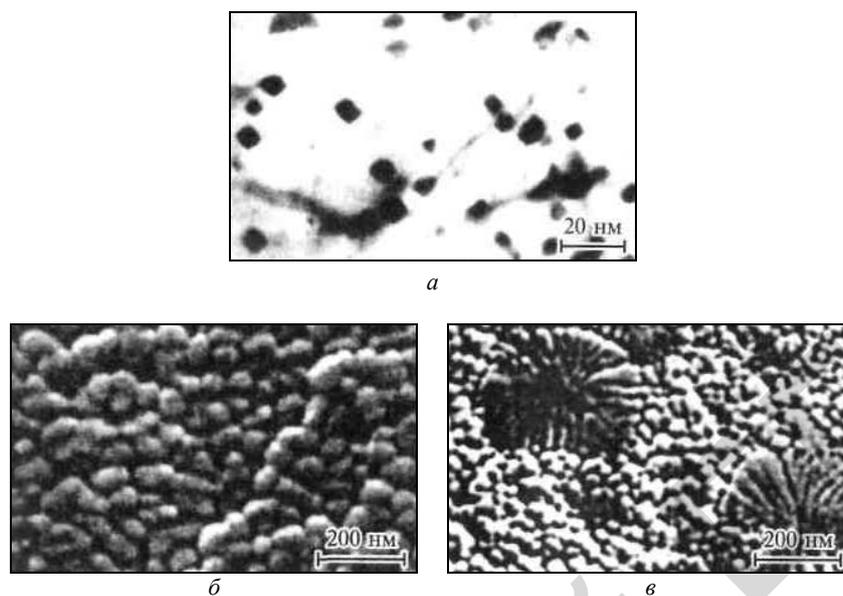


Рисунок 7.14. Микрофотографии наноструктур: *a* — закаленный из жидкого состояния сплав Al-Pd (10 %); *б, в* — соответственно ячеистая и дендритно-ячеистая структура сплава Fe-Si, закаленного из жидкого состояния

По этой технологии получают уникальный магнитомягкий материал — сплав Finemet (сплав Fe-Si-B с небольшими добавками Nb и Cu). На рисунке 7.15 приведены изображения этого сплава в аморфном и нанокристаллическом (после отжига) состояниях. Заметно, что в аморфном состоянии (рисунок 7.15, *a*) имеет место так называемый «запутанный» контраст, а в нанокристаллическом состоянии (рисунок 7.15, *б*) появляется характерная для кристаллов полосчатая структура. Стрелками обозначены границы зерен с аморфной структурой, которая также наблюдается на отдельных участках нанокристаллического образца.

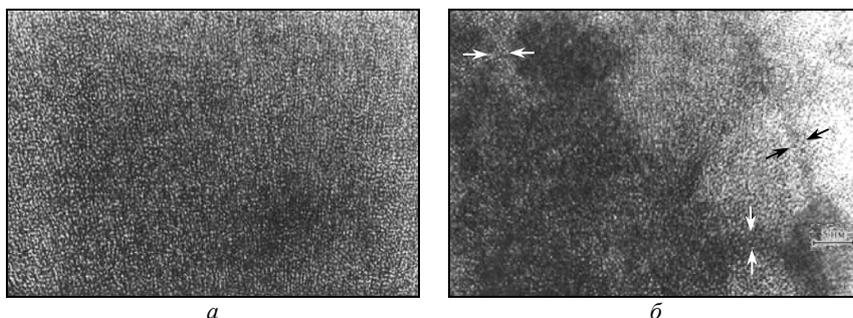


Рисунок 7.15. Изображения сплава Finemet: *a* — аморфное состояние закаленных образцов; *б* — отжиг при температуре 500 °С в течение 1 ч

Технология контролируемой кристаллизации аморфных материалов перспективна для получения материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких, коррозионно-стойких и т. д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток данного метода состоит в том, что во многих случаях достижение нанокристаллического состояния менее вероятно, чем микрокристаллического.

Компактирование нанопорошков. Все известные в порошковой технологии методы (прессование и спекание, различные варианты горячего прессования и т.п.) применимы к компактированию нанопорошков. В установке Глейтера (рисунок 7.7), совмещающей операции получения и прессования порошков, при высоких давлениях (до 2–5 ГПа) в вакууме получают небольшой высоты образцы с пористостью не менее 10–15 %.

Для нанопорошков характерна низкая уплотняемость при прессовании, связанная с высокими значениями сил межчастичного трения. Поэтому при их прессовании применяют ультразвуковые колебания, которые способствуют уменьшению упругого последействия после снятия нагрузки при прессовании и несколько повышают относительную плотность спрессованных изделий, используют гидростатическое прессование вместо прессования в стальной пресс-форме.

В таблице 7.3 приведены данные об относительной плотности брикетов Ni и Si₃N₄ из порошков различной дисперсности, спрессованных при давлении 1 ГПа.

Таблица 7.3 – Относительная плотность брикетов, спрессованных из порошков Ni и Si₃N₄ различной дисперсности при давлении 1 ГПа в стальной пресс-форме и гидростате

Размер частиц, мкм	Прессование в стальной пресс-форме		Гидростатическое прессование	
	Ni	Si ₃ N ₄	Ni	Si ₃ N ₄
50	0,82	–	0,86	–
5	0,73	–	0,77	–
1,1	–	0,64	–	0,69
0,05	0,58	0,54	0,68	0,60
0,015–0,017	0,49	0,47	0,61	0,50

Переход к нанопорошкам оказывает влияние на уплотнение, особенно в случае обычного прессования, когда роль трения порошков о стенки стальной пресс-формы весьма значительна. Порошки пластичного никеля и хрупкого нитрида кремния, несмотря на значительные различия в физико-механических свойствах, в наносостоянии прессуются практически одинаково.

Последующая операция после формования — спекание нанопорошков — имеет свои особенности. Обычные режимы спекания порошковых объектов не позволяют сохранить исходную наноструктуру. Это связано с тем, что процессы роста зерен (рекристаллизация) и усадка при спекании идут параллельно и накладываются друг на друга. Это приводит к выходу размеров зерен материала из диапазона наноразмеров.

Применение высоких статических и динамических давлений и невысоких температур спекания позволяет несколько степени задержать рост зерен наноматериалов.

На рисунке 7.16 показано влияние температуры обработки на относительную плотность нанопорошка TiN (средний размер частиц ≈ 60 нм) в случае обычного спекания и спекания под давлением 4 и 7,7 ГПа. Только при спекании под давлением 4,4 ГПа удается получить образцы с низкой остаточной пористостью (менее 3–5 %) и сохранить наноструктуру. При обычном спекании и спекании

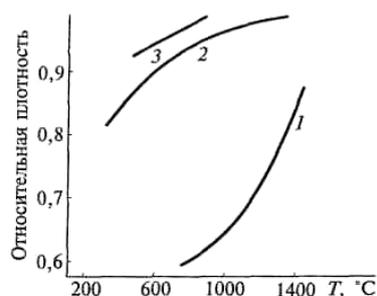


Рисунок 7.16. Зависимость от температуры относительной плотности ультрадисперсного порошка TiN, полученного обычным спеканием (1), а также спеканием под давлением 4 (2) и 7,7 (3) ГПа

при низком давлении (4 ГПа) наблюдается высокая остаточная пористость (более 10–12 %) при низких температурах, а при высоких температурах спекания значительные рекристаллизационные процессы приводят к исчезновению наноструктуры.

Поэтому обычные режимы прессования и спекания нанопорошков могут использоваться для получения пористых наноструктурных полуфабрикатов, которые для полной консолидации подвер-

гаются дополнительным операциям обработки давлением. Например, медные порошки, полученные конденсационным методом, с размером частиц ~ 35 нм с оксидной (Cu_2O) пленкой толщиной 3,5 нм после прессования при давлении 400 МПа и неизотермического спекания в водороде до 230 °C (скорость нагрева 0,5 °C/мин) приобретают относительную плотность 90 % с размером зерен 50 нм. Последующая гидростатическая экструзия приводит к получению беспористых макрообразцов, обладающих высокой прочностью и пластичностью (предел текучести при сжатии 605 МПа, относительное удлинение 18 %).

Для задержки роста зерен вместо обычного спекания используют спекание со специальными неизотермическими режимами нагрева. В этом случае при одновременном протекании процессов усадки и роста зерен удастся в значительной степени исключить рекристаллизационные явления и оптимизировать процессы уплотнения.

Затормозить процессы рекристаллизации для получения наноматериалов можно путем использования электроразрядного спекания (пропускания тока через спекаемый образец) и горячей обработки давлением порошковых объектов (например,ковка или экструзия). Для получения керамических наноматериалов спекание осуществляется в условиях микроволнового нагрева, приводящего к равномерному распределению температуры по сечению образцов

и сохранению наноструктуры. Однако размер кристаллитов в перечисленных вариантах консолидации обычно на уровне верхнего предела размера зерен наноструктуры, т. е. обычно не ниже 50–100 нм.

Интенсивная пластическая деформация. Большой интерес вызывает получение наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД), характеризующимися одновременно большими степенями деформации и значениями прилагаемых давлений. Получение наноструктурных материалов методами ИПД основано на измельчении микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций. При разработке этих методов существует несколько требований, предъявляемых к технологии ИПД для получения объемных наноматериалов. Во-первых, при реализации процесса необходимо обеспечить формирование ультрамелкозернистых структур, имеющих большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае качественно изменяются свойства материалов. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений несмотря на их интенсивное деформирование.

К методам интенсивной пластической деформации относятся методы ИПД-кручения под высоким давлением и равноканальное угловое прессование.

Конструкция установки деформации кручением (рисунок 7.17) под высоким давлением основана на принципе наковален Бриджмена, где образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением P в несколько ГПа, а затем прилагается деформация кручения с очень большими степенями (10 и более). Пуансон вращается, силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться со сдвигом. При этом деформация образца осуществ-



Рисунок 7.17. Схема ИПД методом кручения под высоким давлением

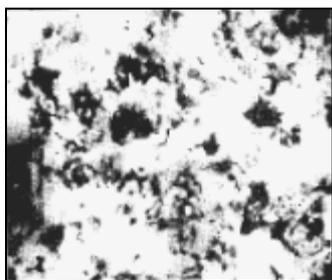


Рисунок 7.18. Электронно-микроскопические изображения наноструктуры меди, полученной методом кручения под высоким давлением

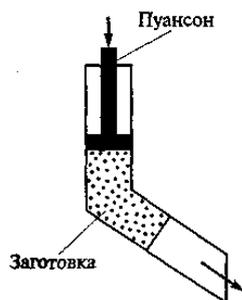


Рисунок 7.19. Схема ИПД методом равноканального углового прессования

ляется в условиях гидростатического сжатия, в результате чего он не разрушается. Полученные таким методом образцы имеют форму дисков диаметром 10–20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм. Хотя их структура измельчается уже после деформации на пол-оборота, для формирования однородной наноструктуры необходима деформация в несколько оборотов. При этом средний размер зерен в полученных образцах, как правило, составляет 100–200 нм. Для меди, подвергнутой 2, 3 и 4 оборотам, средний размер зерен составляет (162 ± 19) нм, (149 ± 12) нм и (85 ± 8) нм соответственно (рисунок 7.18). Однако конечный размер зерен в структуре зависит от условий интенсивной деформации — величины приложенного давления, температуры, скорости деформации, а также вида обрабатываемого материала.

Метод равноканального углового прессования, также основанный на деформации сдвигом, позволяет получать массивные наноструктурные материалы. При реализации этого

метода заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями (рисунок 7.19). В зависимости от деформируемости исходного материала процесс может протекать при комнатных или повышенных температурах. Наиболее часто метод равноканального углового прессования осуществляется при угле пересечения каналов, равном 90° . Для формирования наноструктур в этом случае важными являются не только число проходов, но и направления прохода через каналы. Различные варианты маршрутов для этого случая равноканального углового прессования представлены на рисунке 7.20.

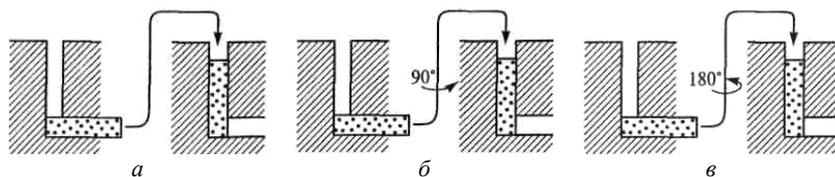


Рисунок 7.20. Варианты равноканального углового прессования: неизменная ориентация заготовки (а), поворот заготовки на 90° (б) и на 180° (в)

Реализация данного метода может обеспечить формирование структуры со средним размером зерен от 200 нм до 500 нм (рисунок 7.21).

Достоинствами методов, основанных на интенсивной пластической деформации, являются в возможность получения беспористых наноматериалов, сохранение целостности получаемых образцов даже для малопластичных материалов, а в случае равноканального углового прессования — возможность получения образцов довольно значительных размеров.

Схемы интенсивной пластической деформации могут быть использованы также для прессования металлических порошков. Металлические многослойные наноконпозиты типа Cu–Nb и Cu–Ag изготавливаются многоступенчатой обработкой давлением (холодное волочение с экструзией, горячая прокатка или экструзия с последующими операциями холодной прокатки и др.). Толщина волокон или слоев в наноконпозитах Cu–Nb может составлять 10–100 нм.

Последние разработки методов ИПД направлены на увеличение геометрических размеров образцов и заготовок диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рисунок 7.22), получение длинномерных заготовок, формиро-



Рисунок 7.21. Электронно-микроскопические изображения наноструктуры меди, полученной методом равноканального углового прессования

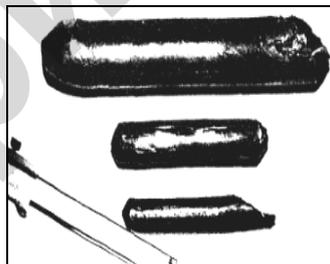


Рисунок 7.22. Объемные заготовки наноструктурного титана

вание наноструктур в труднодеформируемых и малопластичных металлах и сплавах. С целью повышения эффективности процесса большое внимание уделяется развитию других методов интенсивной пластической деформации — всесторонней ковке, специальной прокатке и др.

7.4. Получение нанопленок и нанопокровов

Технологии получения нанопленок и нанопокровов основываются на физических (Physical Vapor Deposition (PVD)) и химических (Chemical Vapor Deposition (CVD)) методах осаждения. Разделение это условно, поскольку многие физические приемы включают химические реакции, а химические методы активируются физическими воздействиями.

В таблице 7.4 приведены основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений: карбидов, нитридов, боридов.

Таблица 7.4 – Основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	Нитриды и карбиды
	Магнетронное распыление	Нитриды, карбиды, бориды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
Напыление нанопорошков	Газотермическое напыление	Нитриды и карбиды

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопровождаемые и плазмоактивируемые CVD-процессы	Нитриды, карбиды, бориды
	Импульсное электроосаждение	Тоже
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды
Осаждение из коллоидных растворов		Карбиды и оксиды

Термическое испарение. Метод термического испарения основан на нагреве металла в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере. Пары металлов или образовавшихся соединений (оксиды, нитриды и др.) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов. Для интенсификации процесса используют *электронно-лучевой нагрев* или *лазерную обработку*. Пленку из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10–30 нм получают с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку, нагретую до температуры 100–530 °С.

Ионное осаждение. Технология *ионно-дугового распыления* является одним из наиболее распространенных методов получения нанопленок. Она основана на возбуждении дугового разряда в азотной или углеродсодержащей атмосфере. В качестве источника ионов металлов используют металлические катоды. Этот метод производителен, но сопровождается образованием металлической капельной фазы, освобождение от которой требует специальных конструктивных решений.

Этот недостаток исключает метод *магнетронного распыления*. В этом случае мишень (катод) распыляется за счет бомбардировки ионами плазмы газового разряда низкого давления, которая форми-

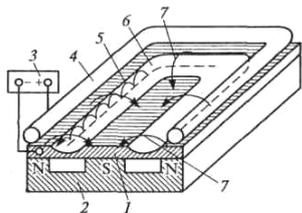


Рисунок 7.23. Схема установки магнетронного распыления:
 1 — катод-мишень; 2 — постоянный магнит; 3 — источник питания; 4 — анод; 5 — траектории движения электронов; 6 — зона (дорожка) распыления; 7 — силовые линии напряженности магнитного поля

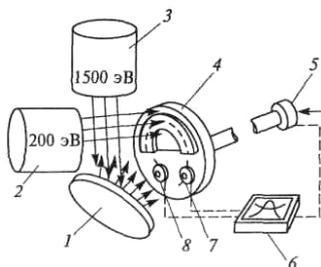


Рисунок 7.24. Схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок:
 1 — мишень (Ti, Zr, Hf); 2 — источник ионов аргона, ксенона, неона или азота для подложки; 3 — источник тех же ионов для мишени; 4 — подложка; 5 — механизм вращения; 6 — фиксатор координат; 7 — счетчик плотности тока; 8 — счетчик скорости осаждения

нок. Однако скорости распыления по сравнению с ионно-дуговым осаждением в несколько раз ниже.

При *ионно-лучевой обработке* выбивание атомов мишени происходит за счет бомбардировки ее поверхности ионными пучками. На рисунке 7.24 приведена схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок. Металлические ионы образуются при бомбардировке металлической мишени ио-

руется между катодом и анодом. Поперечное постоянное магнитное поле локализует плазму у распыляемой поверхности мишени и повышает эффективность распыления.

На рисунке 7.23 показана схема магнетронного распыления с мишенью прямоугольной формы, на поверхности которой в районе выхода и входа магнитных силовых линий возникает «дорожка распыления». Напыляемые подложки располагаются над мишенью и для достижения равномерности пленок по составу и структуре подвергаются вращению.

Магнетронное распыление является универсальным методом и позволяет получать не только металлические, но и неметаллические нанопленки, за счет использования соответствующего химического состава мишеней. При магнетронном распылении температуры подложек невелики (менее 100–200 °С), что расширяет возможности получения наноструктурных пленок с небольшим размером зерен и аморфных пленок.

нами инертных газов или азота из источника 3, а источник 2 используется для бомбардировки непосредственно пленки (в случае ионов азота пленки синтезируемых нитридов могут быть сверхстехиометричными).

Напыление нанопорошков. Для получения наноструктурных покрытий используют метод газотермического напыления. В качестве сырья используются различные оксидные (Al_2O_3 – TiO_2 , Al_2O_3 – ZrO_2 , CrO_3 – TiO_2 , ZrO_2 – Y_2O_3 и др.) и карбидные (WC – Co , Cr_3C_2 – Ni и др.) композиционные нанопорошки.

Схема установки для газотермического напыления твердосплавных порошков с использованием кислород-углеводородных газовых смесей показана на рисунке 7.25. Перед напылением исходные порошки обрабатывают в высокоэнергетических измельчающих агрегатах, а затем для улучшения сыпучести подвергают агломерации (смешиванию с пластификатором и обкатке). В результате получают округлые частицы размером 10–50 мкм. Последняя операция обеспечивает достаточную скорость поступления агломерированных сфероидов в плазменную струю. Хотя температура последней достаточно высокая (примерно 3 000 °С и выше), высокие скорости газового потока (около 2 000 м/с) приводят к кратковременному пребыванию наноструктурных частиц в высокотемпературном интервале. Размер нанокристаллитов обычно увеличивается от 30–40 нм до 200 нм, но показатели твердости и износостойкости таких покрытий превосходят таковые для обычных покрытий в 1,3–2 раза.

Осаждение из газовой фазы. При использовании метода CVD газовая смесь вводится в реакционное пространство, образует за счет химической реакции при повышенной температуре твердое вещество и осаждается под каталитическим действием поверхности подложки на материал подложки. Существует несколько вариантов этого метода. Среди прочих различают термические CVD-

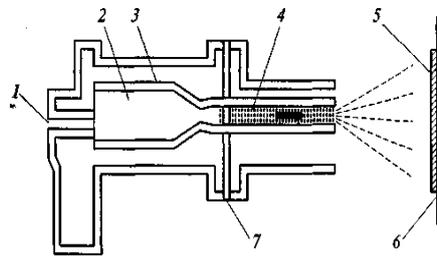
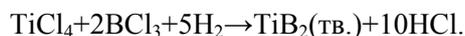
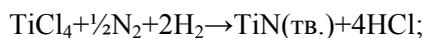


Рисунок 7.25. Схема установки газотермического напыления:

- 1 — ввод газовых смесей; 2 — смеситель;
- 3 — система охлаждения; 4 — плазменный ствол; 5 — покрытие; 6 — подложка;
- 7 — ввод порошка

процессы и активированные плазмой CVD-процессы (РА-CVD). Важнейшими типами реакций для первого упомянутого метода являются хемосинтез, пиролиз и диспропорционирование. Для процесса РА-CVD химические реакции активируются плазмой.

Высокотемпературные газовые реакции, протекающие при CVD-технологии, имеют вид:



Недостатком методов CVD является то, что температурный интервал осаждения обычно составляет 900–1100 °С, что затрудняет получение наноструктурных покрытий. Однако, применение плазмы для активирования химических реакций способствует получению наноматериалов, например, двухфазных покрытий типа $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$.

Для получения наноматериалов из некоторых металлов и сплавов (Ni, Cu, Ni–P, Ni–Mo, Ni–W и др.) используется метод *импульсного электроосаждения*, при котором реализуются высокая скорость зарождения и низкая скорость роста кристаллитов. Этим методом получают нанопокртия толщиной 1–100 мкм, а также наноструктурные никелевые ленты толщиной 100 мкм–2 мм.

Термическое разложение. В последние годы при осаждении из газовой фазы часто применяются *металлоорганические прекурсоры* типа тетрадиметил(этил)амидов $M[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ и $M[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, имеющие высокое давление пара. В этом случае разложение прекурсора и активация газа-реагента (N_2 , NH_3) производится с помощью электронного циклотронного резонанса. Для пленок нитридов переходных металлов, полученных различными методами осаждения, характерно сверхстехиометрическое содержание азота, например, Zr_3N_4 , HfN_4 , Nb_4N_5 , Ta_3N_5 и т. д.

Осаждение из коллоидных растворов. Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку наночастиц из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя следующие операции: подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов получены полупроводниковые пленки ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 . Наноструктури-

рованные пленки, содержащие наночастицы различных полупроводников, можно получать методом соосаждения (например, получение нанокристаллических пленок ZrO).

7.5. Применение наноматериалов

К началу 21 столетия всемирный рынок продуктов нанотехнологии оценивался в 300 млрд долларов США. Этот показатель отражает широкое применение уже существующих материалов.

Различные отрасли промышленности и сферы человеческой деятельности являются потребителями наноматериалов и нанотехнологий. Они находят широкое применение в машиностроении, химической промышленности, электротехнике, энергетике, электронике, информационных и компьютерных технологиях, биологии и медицине, в областях, связанных с охраной окружающей среды и др. На рисунке 7.26 представлена доля потребления наноматериалов различными отраслями и сферами человеческой деятельности.

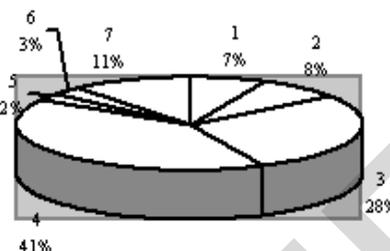


Рисунок 7.26. Диаграмма потребления наноматериалов различными отраслями:
1 — медицина и косметика; 2 — энергетика и охрана окружающей среды;
3 — машиностроение; 4 — электроника;
5 — аэрокосмическая промышленность;
6 — металлургия; 7 — прочие

Применение наноматериалов в промышленности

На основе наноматериалов создаются новые конструкционные и инструментальные материалы с повышенными механическими свойствами.

Одним из направлений широкого практического применения наноматериалов в качестве конструкционных является изготовление высокопрочных резьбовых изделий из титана и его сплавов методом ИПД для авиа- и автомобилестроения. Наличие наноструктуры приводит к повышению долговечности изделий в 1,5 раза, кроме того, уменьшается трудоемкость изготовления резьбы.

Наноматериалы из алюминиевых сплавов, полученные методом ИПД, используются для получения легких изделий сложной формы. Этим методом получены поршни сложной формы, которые перспективны для использования в малогабаритных двигателях внутреннего сгорания.

Наноструктурная никелевая лента, полученная методом импульсного электроосаждения (благодаря высокой прочности и пластичности, усталостным и антикоррозионным свойствам) широко применяется для плакирования поверхностей парогенераторов на атомных станциях. Она используется при изготовлении различных изделий добывающих отраслей промышленности и в военном деле.

Нанопорошки карбида вольфрама в количестве 5–8 % вводят в состав традиционной шихты, используемой при производстве твердых сплавов. Введение нанопорошков способствует повышению однородности структуры и снижению разброса значений прочности в готовых изделиях. Высокие показатели твердости ($HV = 22\text{--}24$ ГПа) и трещиностойкости (~ 10 МПа \cdot м^{1/2}) нанокристаллических твердых сплавов обеспечили их использование при изготовлении ответственного бурового инструмента, предназначенного для проведения глубоководной морской нефтеразведки.

Наноматериалы на основе сплавов Fe–Si–B с небольшими добавками Nb, Cu, Zr и некоторых других переходных металлов, полученных методом контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, явились представителями нового класса магнитомягких материалов. После закалки из расплава эти сплавы аморфны. Их оптимальные магнитные свойства достигаются после частичной кристаллизации при температуре 530–550 °С, в результате которой в аморфной матрице выделяется упорядоченная нанокристаллическая фаза Fe–Si (18–20 %) с размером зерен около 10 нм. Объемная доля нанозерен составляет 60–80 %. Сплавы обладают низкой коэрцитивной силой (5–10 А/м) и высокой начальной магнитной проницаемостью при обычных и высоких частотах при малых потерях (200 кВт/м³) на перемагничивание. Такие свойства обеспечивают их широкое применение в электротехнике и электронике в качестве трансформаторных сердечников, магнитных усилителей и импульсных источников питания. Они используются в устройствах магнитной записи и воспроизведения и т. д., обеспечивая значительную миниатюризацию этих устройств и ста-

бильную работу в широком диапазоне частот и температур. Мировой выпуск новых магнитомягких сплавов в настоящее время составляет 1 000 т в год.

Для производства головок высокоплотной магнитной записи использование нанокристаллических железных пленок с добавками тугоплавких соединений (ZrN, AlN и др.) является перспективным. Пленки получают магнетронным распылением мишеней из сплавов Fe в азотной плазме. Благодаря наличию наноструктуры индукция насыщения у таких сплавов составляет 1,6–1,8 Тл, а коэрцитивная сила — 4–6 А/м. Наличие в структуре тугоплавких наночастиц обеспечивает термическую стабильность записывающих устройств и их высокую износостойкость.

Широкое применения находят нанокристаллические магнитотвердые материалы на основе нанопорошков сплавов Fe–Nd–B и Fe–Sm–N, получаемых методами механохимического синтеза. Их эффективное применение обеспечивается высокими значениями коэрцитивной силы, которая составляет 2 000 А/м и магнитной энергии — $(BH)_{\max} = 175$ кДж/м³. Эти магнитотвердые материалы используются для изготовления постоянных магнитов небольших размеров, что важно при необходимости миниатюризации объектов во многих областях техники.

Гигантский магниторезистивный эффект, проявляющийся в многослойных магнито/немагнитных нанопленках типа Fe–Cr, Co–Cu и т. д., оказался очень полезным для их использования в устройствах для записи информации (головки, носители, диски и т. д.). Этот эффект используется при регистрации очень слабых магнитных полей в считывающих головках дисководов магнитных дисков, что позволяет значительно повысить плотность записи информации и увеличить скорость считывания. Не случайно уже в 1998 г. фирма IBM довела выпуск жестких магнитных дисков ЭВМ и головок, изготовленных на основе нанотехнологий, до 34 млрд долларов, практически полностью вытеснив старые технологии. Плотность хранения информации благодаря использованию этих материалов ежегодно удваивается.

Для крупных магнитных систем, создающих большую напряженность магнитного поля, необходимы материалы с высокой электропроводностью и прочностью одновременно. Перспективными в этом плане считаются проволочные нанокомпозиты типа

Cu–Nb, технология изготовления которых заключается в совместном холодном волочении медных и ниобиевых проволок. В конечной структуре композита Cu–Nb (18 % (по массе)) средний поперечный размер ниобиевых волокон составляет около 100 нм, его предел прочности при растяжении достигает 1,25 МПа, а электропроводность составляет 70 % от электропроводности чистой меди. По достигнутым параметрам разработанные наноконпозиционные провода были признаны одними из лучших в мире. Они изготавливаются в опытно-промышленном объеме во ВНИИ неорганических материалов им. А.А. Бочвара (Россия).

Для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин и режущих инструментов нашли применение керамические материалы, получаемые компактированием нанопорошков легированных нитридных керамик. Эти материалы обладают высокими твердостью, прочностью, износостойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью.

Керамические наноконпозиты на основе Al_2O_3 с добавками Fe и FeCr (размер кристаллитов 40–60 нм), изготовленные из нанопорошков, полученных механохимическим синтезом методом горячего изостатического прессования, рассматриваются как перспективные для изготовления низко- и высокотемпературных узлов трения. Они обладают твердостью 10–15 ГПа и трещиностойкостью $7–9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Многофазные оксидные и безоксидные наноконпозиты рассматриваются как перспективные жаропрочные материалы. Эвтектические композиты типа $Al_2O_3-(Y_3Al_5O_{12})-ZrO_2$ с размером зерен менее 100 нм характеризуются высокой стабильностью механических свойств: при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ — $\sigma_b = 1,2 \text{ ГПа}$, при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ — $\sigma_b = 1 \text{ ГПа}$. Высокая температурная прочность наноконпозитов на основе SiC с различными добавками позволяет использовать их для создания газотурбинной техники.

Из керамических наноматериалов изготавливают огнеупоры, которые используются в металлургическом производстве в качестве футеровки доменных и электросталеплавильных печей, конвертеров, пода нагревательных печей, сталеразливочного оборудования, цементных вращающихся печей, а также печей для плавки цветных металлов.

Агломерированные нанопорошки $Al_2O_3-TiO_2$, WC–Co, Cr_3C_2-Ni и др. используются в промышленных масштабах для нанесения из-

носостойких покрытий и восстановления изношенных поверхностей деталей методом газотермического напыления. Этот метод весьма производителен. При этом твердость и износостойкость рабочих поверхностей повышаются в 1,3–2 раза.

Нанопорошки используются в качестве многофункциональных присадок к моторным, трансмиссионным и индустриальным маслам. Их вводят в состав пластических и технологических смазок при обработке металлов давлением, в смазочно-охлаждающие жидкости, используемые при обработке металлов резанием, в состав доводочно-притирочных паст и суспензий, применяют в качестве объемно-модифицирующих добавок к литейным сплавам.

Введение нанопорошков в состав масел и паст в процессе обработки пар трения позволяет заполнить впадины и микротрещины частицами дисперсной фазы, что способствует снижению шероховатости трущихся поверхностей, приводит к залечиванию дефектов, а также обеспечивает разделение поверхностей трения прослойкой из высокодисперсных частиц, препятствуя их молекулярному схватыванию. Например, введение в смазки алмазных нанопорошков снижает коэффициент трения в шарикоподшипниках в 10 раз при одновременном увеличении допустимой предельной нагрузки в 6 раз.

В промышленности уже давно эффективно используются противоизносные препараты на основе нанопорошков, например, на основе бронзы. Их вводят в составе смазки в зоны трения машин и различных механизмов, что значительно повышает ресурс их работы и улучшает многие технико-экономические показатели. На поверхности пар трения в процессе эксплуатации формируется противоизносный слой, образующийся при взаимодействии продуктов износа и вводимых в смазку наночастиц.

Пасты из алмазных нанопорошков с размером частиц до 10 нм эффективно используются в качестве полирующего материала для финишного полирования: при доводочных операциях в процессе изготовления особо точных деталей из различных материалов и сплавов, при изготовлении оптических стекол, лазерных кристаллов и зеркал специального назначения, при обработке полупроводниковых пластин кремния и германия, а также ювелирных изделий.

Абразивные ферромагнитные порошки нанокompозитов Fe–TiC, Fe–Co–TiC используются в качестве рабочих материалов в процессах магнитоабразивной обработки поверхностей деталей.

Ферромагнитные нанопорошки используются для создания сухих смазочных материалов, твердосмазочных покрытий, карандашей твердой смазки и т.п. Такие сухие смазки обладают низким коэффициентом трения, высокими магнитными свойствами и дисперсностью, и, следовательно, практически не оказывают абразивного воздействия на герметизируемую деталь (вал, шток и др.). В качестве герметизаторов используются магнитные жидкости, которые удерживаются в рабочем зазоре магнитным полем, выполняя в этом случае функцию уплотнительных прокладок. Сухие смазки и магнитные жидкости содержат в своем составе нанопорошки железа, никеля, а также могут содержать алмазосодержащие добавки.

Магнитные свойства нанопорошков используются в ферромагнитных жидкостях, применяемых в качестве вакуумных уплотнений, глушителей колебаний и в других областях.

Применение смазочно-охлаждающих жидкостей, содержащих нанопорошки, при обработке металлов резанием приводит к снижению коэффициента трения, способствует появлению на ювенильных поверхностях (свежеобразованных поверхностях металла, свободных от окислов и других загрязнений) оксидных и прочных маслянистых пленок. При этом их применение обеспечивает уменьшение силы резания на 10–20 % и износ инструмента в 1,5–2,5 раза.

Использование при литье нанопорошков тугоплавких соединений Al_2O_3 , SiC, TiN, TiCN, WC и др. в качестве объемно-модифицирующих литейных добавок (до 0,01 %) положительно сказывается на качестве получаемых отливок из сплавов на основе железа и алюминия: повышаются износостойкость, прочность, трещиностойкость и предел текучести.

Нанопорошки Zn, Al, TiO_2 , ZnO и другие применяются в лакокрасочной промышленности при производстве красок, а также в косметике. Относительно новая эффективная область их применения — создание чернил для принтеров. Нанопорошки на основе ZrO_2 оказались перспективными для этого.

В порошковой металлургии при спекании промышленных порошков в качестве активаторов используются нанопорошки алюминия, никеля, железа, оксида и нитрида алюминия и др., добавляемые в количестве 0,5–5 % (по массе). Их применение позволяет снизить температуру спекания на 400–800 °C и сократить

времени спекания в несколько раз. Одновременно при этом повышается твердость и ударная вязкость спеченных изделий. При подшихтовке 0,1–0,5 % нанопорошка никеля к обычным порошкам железа и никеля одновременно на 150–200 °С снижается температура спекания и на 4–7 % — пористость порошковых изделий. При получении порошковой никель-молибденовой стали замена карбонильного никеля на нанопорошок оксалата никеля обеспечила повышение прочности изделий в 1,5 раза, а их пластических свойств — в 4 раза. Добавка нанопорошков в составе Ni (0,5 %), Cu (0,5–1,0 %), C (0,3 %) к порошку коррозионно-стойкой ПХ17Н2 позволяет получать изделия с ударной вязкостью 1,1–1,15 МДж/м², что в 1,5 раза превышает уровень ударной вязкости для ковальной стали Х17Н2. Пористость стали снижается при введении такой добавки с 10–11 до 5–6 %, а твердость возрастает в 1,5 раза, достигая значения 1,2–1,6 ГПа.

Нанопорошки используются в качестве пластификаторов (связующих) при получении керамических изделий, что позволяет снизить давление прессования и активизировать процесс последующего спекания, приводящий к снижению температуры обжига на 300–400 °С, и при этом получить высокоплотные изделия.

Нанопорошки металлов используют в качестве промежуточных слоев при диффузионной сварке, являющейся одним из перспективных способов соединения разнородных металлических и неметаллических материалов. Использование таких промежуточных слоев приводит к снижению химической неоднородности сварного шва, снятию остаточных напряжений и устранению пагубных влияний, связанных с различием коэффициентов термического расширения свариваемых разнородных материалов. Благодаря этому повышается прочность самого соединения и устраняется его пластическая деформация. Одновременно при этом снижаются температура, давление и время сварки. При диффузионной сварке меди и стали 35 с использованием промежуточного слоя толщиной порядка 0,5 мм из нанопорошков меди и никеля снижается температура процесса с 900 °С до 400–450 °С при сварке меди, с 1 100 °С до 700 °С — при сварке стали 35.

Нанопорошки соответствующих металлов используют в качестве одного из компонентов при изготовлении полимерных композиционных материалов (пластиковые магниты, электропроводная ре-

зина, токопроводящие краски и клеи, а также другие магнитные и электропроводящие материалы). На основе каучука и нанопорошка Ni изготавливают эластичный слоистый электропроводящий материал, содержащий по массе никель и каучук в соотношении 2:1. Композит на этой основе сохраняет высокую электропроводность проводящих слоев даже при многократном сжатии. Этот материал используется для коммутирования жидкокристаллических и катодолуминесцентных индикаторов, светодиодов и интегральных микросхем к печатным платам.

Металлические нанопорошки Al, Cu, Fe используются в качестве наполнителя при создании полимерных материалов с контролируемым уровнем горючести. Практическое использование таких материалов основано на зависимости скорости разложения полимеров от количественного содержания наноразмерных частиц металлов. При концентрациях нанопорошка порядка 0,005 % процесс термоокисления ускоряется, а при 1 % — замедляется.

Наноматериалы широко используются в качестве защитных, износостойких, декоративных и других специальных покрытий. Отработаны технологии нанесения нанопокровтий на основе Pd, Ir, Rh, Co, Ni, Ag, Cu на металлические, керамические, кварцевые, пластмассовые, композиционные изделия любой геометрической формы. Получаемые нанопокровтия являются более плотными, коррозионно-стойкими и однородными по толщине.

При нанесении хром-алмазных покрытий на поверхность оснастки для прессования металлических порошков срок ее службы увеличивается в 15–20 раз, на матрицы и пуансоны для глубокой вытяжки металлов — в 2,5–4 раза, на ножовочные полотна — в 4–8 раз, на валы двигателей внутреннего сгорания — в 2–2,5 раза. Нанесение кобальт-алмазных покрытий на записывающие головки магнитофонов повышает их износостойкость в 6 раз.

Наноструктурные карбидные, нитридные и боридные нанопленки (TiC, TiN, TiB₂, Ti(C, N), (Ti, Al)N и др.) используются в промышленном масштабе в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающем инструменте, что повышает рабочий ресурс последнего в несколько раз. При нанесении однослойного покрытия из карбонитрида титана Ti(C, N) и многослойного нитридного покрытия (Ti, Al, Y)N/VN на режущий инструмент рабочий ресурс резца при обработке легированной стали твердостью

38 HRC (скорость резания 385 м/мин, подача 0,2 мм за 1 оборот) составляет 53 мин (при покрытии Ti(C, N)), резца, покрытого (Ti, Al, Y)N/VN — 141 мин, а без покрытия — 7 мин.

Многослойные покрытия CrN/NbN (помимо износостойкости) обладают также высокой коррозионной стойкостью, что делает их перспективными при работе в различных агрессивных средах. Их используют, например, в химической промышленности при производстве полиэфирных волокон.

Проводящие наноструктурные пленки TiN, TiB₂ и т.п. используются в качестве барьерных слоев, предотвращающих высокотемпературное диффузионное взаимодействие разнородных контактирующих друг с другом металлических компонентов в различных узлах электронной техники.

В связи с проблемами мониторинга окружающей среды особый интерес представляют газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов (SnO₂, MoO₃, WO₃, TiO₂, In₂O₃ и др.), позволяющие количественно контролировать содержание CO, CH₄, H₂ и C₂H₅OH. Нанокристаллические сенсоры в настоящее время используются для контроля состава атмосферы в районе бензоколонок. Положительными качествами наносенсоров являются высокая чувствительность, селективность и быстрое действие. На рисунке 7.27 показана схема аналитического устройства с подогреваемым сенсорным слоем; отмечена возможность их селективного определения.

Для наноструктурных объектов характерны необычные оптические свойства, что позволяет использовать их в декоративных целях. Поверхность куполов московского храма Христа Спасителя состоит из титановых пластин, покрытых нитридом титана. Свойство нанопленок TiN_x, связанное с изменением цвета от серого до синего в зависимости от отклонений от стехиометрии и наличия примесей углерода и кислорода, используется при нанесении покрытий на посуду.

Ряд наноматериалов, обладающих высокими электромагнитными свойствами, нашли

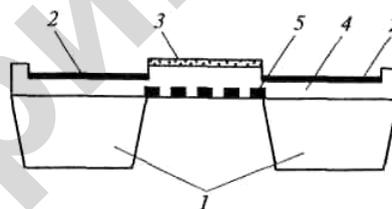


Рисунок 7.27. Схема сенсорного устройства на основе пленки SnO₂ толщиной 0,8 мкм: 1 — кремниевые подложки; 2 — электроды; 3 — сенсорная пленка; 4 — изолятор; 5 — нагреватель

широкое применение при создании жидких магнитов, лент аудио- и видеозаписи, кредитных карт, магнитных экранов, дисков памяти ЭВМ, сердечников высокочастотных трансформаторов, постоянных магнитов и магнитопроводов, материалов электроконтактов и др.

Порошки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ игольчатой формы длиной 300–500 нм и шириной 50–70 нм используются в качестве материала для повышения плотности магнитной записи.

Из нанопорошка ZnO изготавливаются электроконтакты низковольтной аппаратуры. Контакты обладают высокой электроэрозионной стойкостью, несклонностью к свариванию и низким контактным сопротивлением. При этом существенно упрощается технология изготовления самих деталей, уменьшается содержание серебра в изделиях, повышаются их экологические показатели при изготовлении и эксплуатации.

В настоящее время в промышленном гетерогенном катализе широко используются катализаторы на основе Pt, Pd, Ir, а также Pt-Re, Pt-Sn, Pt-W, Ni-Sn оксидов меди, кобальта, хрома, марганца, наносимые на носители из оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , и органических пленок. В данной области наноматериалы (благодаря наличию большего количества поверхностных центров и высокой их активности) оказались эффективными для использования в качестве катализаторов. При их использовании по сравнению с традиционными катализаторами значительно ускоряется протекание химических реакций и обеспечивается высокий уровень их каталитической активности. Нанопорошок алюминия является перспективным катализатором для процессов тонкого органического синтеза при производстве полупродуктов на основе ароматических и гетероциклических соединений.

Важным направлением катализа является очистка промышленных отходящих газов. Введение непосредственно в топочное устройство вместе с топливом микроскопических количеств каталитически активных нанопорошков простых и сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов, обладающих малыми размерами и высокой удельной поверхностью, обеспечивает эффективное дожигание сажи в отходящих газах технологических печей. Например, использование нанопорошков оксидов благородных металлов (состав Cu:Cr:Co:Ni:Ce — 60:30:5:2:3) в качест-

ве катализаторов глубокого окисления обеспечивает очистку отходящих газов печей от угарного газа и метана в пределах 94–99 %. Использование каталитических покрытий на основе нанопорошков оксидов меди перспективно для снижения содержания органических вредных веществ в газовых выбросах промышленных предприятий. Их использование в каталитических нейтрализаторах выхлопных газов автомобильных двигателей позволяет снизить содержание оксидов углерода для дизельного двигателя в 7–40 раз, а для бензинового — более чем в 10 раз.

Нанопорошки железа нашли применение в качестве активной каталитической добавки (~ 1 %) при переработке промышленных отходов. Их используют при глубокой переработке вязких отходов нефтяной промышленности. Образующийся в процессе горения Fe_2O_3 , является эффективным катализатором для обезвреживания соединений CO , NO_x , SO_2 .

Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 нашли применение в приборах для очистки воздуха от органических загрязнений бытового и промышленного происхождения в различных помещениях: квартирах, цехах, детских садах, больницах, офисах и т. д. Принцип работы приборов основан на фотокаталитическом окислении органических примесей на поверхности нанокристаллического TiO_2 под воздействием ультрафиолетового излучения (рисунок 7.28).

Результаты испытаний по очистке воздуха от различных химических соединений представлены в таблице 7.5.

Данные, приведенные в таблице 7.5, свидетельствуют об эффективности фотокаталитического окисления, после которого очищенный воздух содержит небольшие количества вредных соединений, соответствующие предельно допустимым нормам.

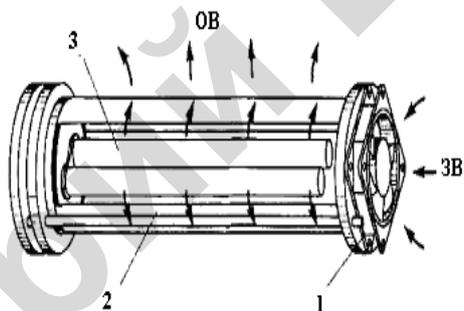


Рисунок 7.28. Схема фотокаталитического очистителя воздуха: 1 — вентилятор; 2 — фотокаталитический элемент с покрытием из нанокристаллического TiO_2 ; 3 — ультрафиолетовая лампа; ЗВ — воздух с органическими примесями; ОВ — очищенный воздух

Таблица 7.5 – Изменение концентрации химических соединений в воздухе до и после фотоокислительной очистки

Соединение	Концентрация, мг/м ³		
	Начальная	Конечная	Предельно допустимая
Ацетон	270	15	200
Гексан	600	85	–
Бензол	25	0,5	5
Хлороформ	600	15	–
Монооксид углерода	50	0,1	20
Толуол	500	15	50
Пиридин	5	0,01	5
Формальдегид	5	0,01	0,5
Дихлорэтан	50	0,5	10
Ксилол	300	15	50

Высокая активность нанопорошков обеспечивает их применение в качестве высокоэффективных адсорбентов при решении широкого круга технологических и экологических задач. Наноразмерные оксиды используются для тонкой очистки питьевой воды, очистки стоков от тяжелых металлов и органических загрязнений гальванических производств, предприятий по добыче, транспортировке и переработке нефти и нефтепродуктов. Механизм воздействия нанопорошков-адсорбентов на высококонцентрированные эмульсии нефтепродуктов заключается в способности оксидных наноматериалов создавать электрический потенциал на границе раздела фаз адсорбент – раствор, что способствует быстрой коагуляции микрокапель нефтепродуктов, объединяя их в крупные агрегаты, осаждающиеся на поверхности адсорбента.

Различие в скоростях адсорбции отдельных ионов тяжелых металлов позволяет использовать нанопорошки для извлечения и селективного выделения ценных металлов из водных промышленных стоков и буровых вод.

Для очистки жидкостей от взвешенных примесей созданы фильтры с наноразмерными порами. Фильтры представляют собой полые цилиндры из пористого полиэтилена, на внешнюю поверхность которых нанесены пористые покрытия из нанопорошков нитридов,

оксидов, оксинитридов титана, алюминия, циркония. Данные фильтры задерживают наноразмерные частицы загрязнений, обладают достаточно высокой производительностью, способны многократно регенерироваться, имеют длительный срок службы.

Нанопорошки используются для изготовления многослойных фильтров тонкой очистки. В настоящее время разработана широкая гамма пластинчатых и трубчатых фильтрующих элементов из пористой коррозионно-стойкой стали со слоем, изготовленным из нанопорошков на основе TiN или TiO₂. Тонкость очистки таких фильтров для газовых сред равна 10 нм (при перепаде давления 0,1 бар), для жидких сред — 10–100 нм (при перепаде давления 2–5 бар). Фильтры применяются для разделения водно-масляных эмульсий, очистки сточных вод и жидких радиоактивных отходов, фильтрации продуктов распада клеток, осветления фруктовых соков и т. п.

Использование нанопорошков позволяет получать нанопористые материалы с пористостью 35–70 % и использовать их не только в качестве фильтров, но и пористых испарителей и сепараторов для систем терморегулирования. Для этих целей используются материалы на основе нанопорошков Ni₃Al, NiAl, Ti₃Al.

Механохимическая обработка используется для улучшения проводящих свойств в аккумуляторах, в частности, для катодных материалов литий-ионных и никель-гидридных батарей, что способствует их удешевлению и расширению областей использования. Нанопорошки соединений лития и олова (Li₄Ti₅O₁₂, LiMnO₂, SnO₂), полученные методом механосинтеза, используются для изготовления электродов литиевых аккумуляторов в автомобильной, космической и военной технике. Такие важные характеристики батарей, как емкость, срок службы, скорость зарядки/разрядки и другие, значительно улучшаются при использовании наноматериалов. Ведутся работы по исследованию возможности использования углеродных нанотрубок в литиевых батареях. Высокие разрядные характеристики могут быть достигнуты за счет повышения концентрации лития в нанотрубках по сравнению с таковой обычных графитовых электродов.

Наноматериалы могут эффективно использоваться для создания различных защитных средств: в качестве свето- и теплопоглощающих компонентов, поглотителей электромагнитного излучения и радиационной защиты. Опытные данные свидетельствуют о воз-

возможности использования наноматериалов для создания средств радиационной защиты медицинского и промышленного назначения, основанных на практическом использовании эффектов аномального ослабления рентгеновского и гамма-излучений.

При создании устройств для прямого преобразования энергии перспективно использование наноматериалов в качестве полупроводниковых, эмиссионных, коммутационных материалов, а также материалов для водородной энергетики. При изготовлении топливных элементов из нанопорошков ZrO_2 , стабилизированных иттрием (высокотемпературные сверхпроводники), снижается температура спекания этой керамики на 100–200 °С. Это приводит к значительному уменьшению энергозатрат при производстве топливных элементов и повышению ресурса работы термического оборудования, позволяет применять принципиально новые технологии их изготовления, осуществляя припекание анода и катода в едином термическом цикле спекания твердого электролита, что в свою очередь в 1,5–2 раза снижает количество топливных элементов в энергоустановке или (при прежнем количестве элементов) снижает рабочую температуру до 800 °С.

Весьма существенно могут изменяться магнитные свойства нанопорошков по сравнению с аналогичными свойствами массивных материалов (таблица 7.6).

Таблица 7.6 – Сопоставление свойств массивного материала и нанопорошков некоторых металлов

Металл	Массив	Нанопорошок
Na, K, Rh, Pd	Парамагнетик	Ферромагнетик
Fe, Co, Ni, Gd, Tb	Ферромагнетик	Суперпарамагнетик
Cr	Антиферромагнетик	Нарушенный парамагнетик

Для типичных ферромагнетиков переход в суперпарамагнитное состояние возможен, когда размер частиц становится менее 1–10 нм.

Величина коэрцитивной силы H_c растет при уменьшении среднего размера частиц до некоторого критического размера. Для металлов Fe, Ni, Co максимальное значение H_c достигается для частиц со средним диаметром 20–25, 50–70 и 20 нм соответственно. В то же время объяснения причин изменения намагниченности ферромагнитных наночастиц отсутствуют.

Изменение магнитных свойств наноматериалов отражает изменение самой кристаллической структуры твердых тел. При уменьшении размера ферромагнетика замыкание магнитных потоков внутри него оказывается энергетически менее выгодным. При достижении некоторого критического размера ($d_{кр}$), частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c до максимального значения. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит вследствие перехода в супермагнитное состояние к резкому падению коэрцитивной силы до нуля.

Высокие магнитные свойства наноматериалов представляют новые и перспективные возможности для их широкого применения.

В военном деле наноматериалы применяются в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок «Стелс», а также в новых видах взрывного оружия. В «графитовой бомбе» используются углеродные нановолокна, выводящие из строя энергосистемы противника. Трубочатые углеродные нановолокна и фуллерены перспективны для армирования композиционной «суперброни» для танков и бронжилетов.

Установлена перспективность использования наноразмерного бериллия при изготовлении микросфер-микрокапсул для водородной мишени будущего термоядерного реактора.

Нанопористые материалы из нанопрошков перспективны для разработки нового поколения преобразователей энергии (тепловые двигатели, холодильники, нагнетатели давления), аккумуляторов механической и тепловой энергии, демпферов пульсаций давления и механических колебаний, пассивных защитных устройств от температуры и давления, а также в космической энергетике. В таких устройствах — лиофобных наносистемах — преобразование энергии осуществляется за счет ее изменения в результате межфазного взаимодействия поверхности раздела пористого наноматериала с лиофобной жидкостью.

Применение наноразмерных сред в биологических объектах

В последнее время, наряду с применением наноматериалов в традиционных областях промышленности, возрос интерес к их использованию в сельском хозяйстве (растениеводство, животноводство, зоотехника), рыболовстве, медицине, пищевой промышленности, где используются биостимулирующие свойства биологически активных и чистых микроэлементов из нанопорошков.

Высокая биологическая и физиологическая активность нанопорошков металлов связана с тем, что благодаря малым размерам они легко могут проникать в клетки через клеточные мембраны и активно участвовать в процессах микроэлементного обмена. В результате такого обмена протекают окислительно-восстановительные реакции с образованием ионов металлов. Последние за счет наличия некомпенсированных химических связей легко образуют комплексные соединения с органическими веществами, в результате чего синтезируются различные ферменты. Например, ионы железа, кобальта, меди входят в состав таких ферментов, как карбоксилаза, полипептидаза, аминокислотаза и других биологически активных веществ, которые необходимы для белкового, углеводного и жирового обменов, для синтеза белков и дыхания клеток.

Нанопорошки металлов обладают пролонгированным воздействием на минеральное питание, углеводный и азотный обмен, синтез аминокислот, реакции фотосинтеза и дыхания.

Кроме того, использование нанопорошков для микроэлементного воздействия на клетки живых организмов исключает отрицательное воздействие анионов солей на их биологическую деятельность.

Нанопорошки сами по себе экологически безопасны для человека, животных и окружающей среды, в то время как ряд веществ, широко используемых для интенсификации сельскохозяйственного производства, относятся к сильнодействующим химическим веществам — ядам. При использовании вместо них нанопорошков металлов достигается значительное повышение урожайности и качества сельскохозяйственных культур, снижается заболеваемость, обеспечивается сбалансированный рацион кормления животных. Это, в свою очередь, позволяет сократить размеры посевных площадей, высвободить их для других целей, снизить затраты в сельхозпроизводстве.

В растениеводстве предпосевная обработка водной суспензией нанопорошков железа семян огурцов, пшеницы, кукурузы, хлоп-

чатника, картофеля, свеклы повышает урожайность этих культур на 25–50 %. Кроме того, в растениях повышается содержание питательных веществ, в частности, аминокислот, недостаток которых в кормах приводит к отрицательному балансу азота и нарушению синтеза белков.

Исследование влияния добавок суспензий из нанопорошков железа к кормам сельскохозяйственных животных и птиц позволило установить повышение естественной резистентности их организма, выражающееся в снижении заболеваемости молодняка, повышение его сохранности, жизнеспособности, темпов роста. У взрослых животных повышается продуктивность, снижаются неблагоприятные последствия стрессов, повышаются содержание каротина, витаминов *A, E, C*, устойчивость к заболеваниям.

В рыболовстве обработка икры нанопорошками железа и их добавки в корм рыбы ускоряют рост молоди на 10–12 % и увеличивают ее сохранность на 25–40 %.

Установлена возможность применения нанопорошков железа для производства кормовых препаратов (белки, липиды).

Наноматериалы все активнее используются в медицине в качестве исходного материала для имплантантов, протезов и инструментария. Современная хирургия и стоматология нуждаются в металлах и сплавах с высокой химической инертностью при сохранении высокой механической прочности. В последнее время для этих целей используется легкий и прочный наноструктурированный титан. Перспективность таких наноматериалов для имплантологии объясняется полной, в отличие от других металлов, биологической совместимостью титана и некоторых его сплавов с живыми тканями. В отличие от коррозионно-стойких сталей и кобальтовых сплавов, часто используемых в медицине, применение имплантантов из титана не приводит к аллергическим реакциям, не сопровождается ионизацией в физиологических растворах, а продукты его взаимодействия не токсичны, концентрируются вблизи имплантанта и не распространяются по всему организму. По сравнению с традиционными металлами наноструктурированный титан имеет в 2,5 раза более высокий предел прочности, более чем в 2 раза большую усталостную прочность и в 1,5 раза большую микротвердость. Одновременно при этом он обладает высокой пластичностью и текучестью, а также низким модулем упругости.

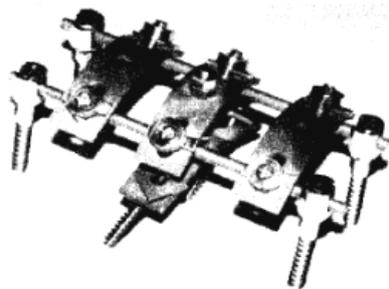


Рисунок 7.29. Устройство для коррекции и фиксации позвоночника, изготовленное из нанозернистого титана

Поэтому такое сочетание свойств наноразмерного титана является перспективным для его использования в качестве имплантантов, применяемых в ортопедии и травматологии для несущих конструкций в устройствах травматологических аппаратов (рисунок 7.29). Используемый для этих целей наноструктурный титан ВТ1-0 после ИПД имеет значения предела прочности $\sigma_b = 1\,010\text{--}1\,040$ МПа и выносливости $\sigma_{-1} = 591$ МПа, что превышает аналогичные параметры высоколегированного титанового сплава ВТ-6 ($\sigma_b = 990\text{--}1\,000$ МПа и $\sigma_{-1} = 567$ МПа).

Перспективным является использование в медицине наноразмерных сплавов на основе алюминия, обладающих пределом прочности 800 МПа. Такой уровень физико-механических и эксплуатационных свойств позволяет изготавливать из них устройства для наружной фиксации и управления положением костей или их фрагментов, несущие конструкции травматологических аппаратов, а также унифицированные детали, собираемые в аппараты различной конфигурации и сложности.

В настоящее время наноматериалы используются в производстве ряда лекарственных средств и препаратов. Ферромагнитные жидкости, содержащие нанопорошки железа и никеля, перспективны для лечения ряда онкологических заболеваний. На основе нанопорошка железа создаются лекарства с пролонгированным действием для лечения заболеваний кровеносных органов, заживления ран, язвы желудка, регенерации седалищного нерва, печени после резекции. Положительный эффект от их использования превышает эффект применения препаратов мумие и эссенциале. В фармакологии перспективно использование наноматериалов при производстве витаминов.

Использование наноматериалов открывает широкие перспективы создания принципиально новых радиационно-защитных и рентгеноконтрастных материалов, рентгенопроводов для транспортировки пото-

ков рентгеновского излучения в труднодоступные и удаленные места, генерации остронаправленных потоков и др. Например, становится возможным создание специального медицинского оборудования для целенаправленного дозирования и подвода излучения к опухоли, расположенной внутри организма человека.

Репозиторий БГАТУ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение: учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов [и др.]; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина – Изд. 3-е, стереотип. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 648 с.
2. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учебник для ВУЗов / В.Н. Анциферов [и др.]. – Москва: Металлургия, 1987. – 792 с.
3. Витязь, П.А. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, Р.А. Кусин. – Минск: НИИ ПМ с ОП, 1999. – 304 с.
4. Витязь, П.А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег. – Минск: Высшая школа, 1987. – 164 с.
5. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов / П.А. Витязь [и др.]; под ред. П.А. Витязя – Москва: Металлургия, 1993. – 240 с.
6. Новые фильтрующие материалы и перспективы их применения / В.М. Капцевич [и др.]. – Минск, БГАТУ, 2008. – 232 с.
7. Материаловедение и технология металлов: учеб. для студентов машиностроит. спец. вузов / Г.П. Фетисов [и др.]; под ред. Г.П. Фетисова. – Изд. 3-е, испр. и доп. – Москва: Высш. шк., 2005. – 862 с.
8. Металлы и сплавы: справочник / под ред. Ю.П. Солнцева. – Санкт-Петербург: Профессионал «Мир и Семья», 2003. – 1089 с.
9. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото; под ред. Ц. Масумото; пер. с яп. – Москва: Металлургия, 1987. – 328 с.

10. Конструкционные материалы: справочник / Б.Н. Арзамасов [и др.]; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова – Москва: Машиностроение, 1990. – 688 с.
11. Ооиука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооиука, К. Симидзу, Ю. Судзуки; под ред. Х. Фунакубо; пер. с яп. – Москва: Металлургия, 1990. – 224 с.
12. Технология конструкционных материалов: учебник для машиностроит. вузов / А.М. Дальский [и др.]; под общ. ред. А.М. Дальского. – Изд. 6-е, испр. и доп. – Москва: Машиностроение, 2005. – 592 с.
13. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – Москва: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
14. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.
15. Новые материалы / В.Н. Анциферов [и др.]; под научн. ред. Ю.С. Карабасова. – Москва: «МИСИС», 2002. – 736 с.

Учебное издание

КАПЦЕВИЧ Вячеслав Михайлович,
КАЛИНОВСКИЙ Виктор Рувимович,
КОРНЕЕВА Валерия Константиновна

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Пособие

Ответственный за выпуск *В. М. Капцевич*
Редактор *Н. А. Антипович*
Компьютерная верстка *Т. И. Снитко*

Подписано в печать 29.01.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 16,51. Уч.-изд. л. 12,9. Тираж 180 экз. Заказ 118.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный аграрный технический университет».
ЛИ № 02330/0131734 от 10.02.2006.
ЛП № 02330/0131656 от 02.02.2006.
Пр. Независимости, 99–2, 220023, Минск.