

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А. А. КУЗИНА, Е. А. НОСОВА

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ И ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 15.03.01 Машиностроение, 15.03.05 Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств, 22.03.02 Металлургия, 28.03.02 Наноинженерия и специальности 24.05.01 Проектирование, производство и эксплуатация ракет и ракетно-космических комплексов

САМАРА

Издательство Самарского университета

2023

УДК 620.22(075)

ББК ЖЗя7

К890

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. К. В. Н и к и т и н,
д-р техн. наук, доц. Я. А. Е р и с о в

Кузина, Антонина Александровна

К890 Материаловедение композиционных и порошковых материалов: учебное пособие / *А.А. Кузина, Е.А. Носова.* – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 92 с.

ISBN 978-5-7883-2009-0

В данном пособии рассмотрены общие вопросы, касающиеся строения порошковых и композиционных материалов (КМ). Описаны способы получения порошковых материалов (физико-химические и механические), свойства и методы их исследования, а также получение из них композиционных материалов.

Предназначено для обучающихся по направлениям подготовки 15.03.01 Машиностроение, 15.03.05 Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств, 22.03.02 Металлургия, 28.03.02 Наноинженерия и специальности 24.05.01 Проектирование, производство и эксплуатация ракет и ракетно-космических комплексов.

Подготовлено на кафедре технология металлов и авиационное материаловедение.

УДК 620.22(075)

ББК ЖЗя7

ISBN 978-5-7883-2009-0

© Самарский университет, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	5
2. МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШИВАНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОШКОВ.....	9
3. СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	18
4. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	39
5. СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ.....	62
6. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	87

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие техники (космической, авиационной и др.) приводит к возрастанию потребности в материалах, обладающих высокой прочностью при повышенных температурах. Основными требованиями к таким материалам являются: высокие теплопроводность, термостойкость и стойкость против ползучести при повышенных температурах, малая плотность, низкий коэффициент термического расширения, который должен быть близок к коэффициенту термического расширения материала, применяемого для крепления соответствующего изделия.

Возможности классических способов упрочнения металлов и сплавов на их основе направленным легированием, улучшающим стабильность выделяемых тонкодисперсных упрочняющих интерметаллических фаз при термической обработке, не позволяет увеличить эксплуатационные температуры у сплавов выше $\sim 0,7$ температуры их плавления.

В представленной работе рассмотрены вопросы получения порошковых материалов, свойства и методы их исследования, а также получение из них композиционных материалов.

Авторы надеются, что настоящее учебное пособие будет способствовать успешному усвоению студентами материала читаемых курсов.

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Порошковая металлургия – область науки и техники, занимающаяся производством порошковых материалов и изделий из них. Термины «порошок» или «порошковый материал» относятся к композиции (смеси) частиц, которые не связаны, но контактируют друг с другом.

Классическая технология порошковой металлургии включает следующие основные стадии: получение порошков; формование порошков; спекание заготовок и изделий из порошков.

Все способы получения порошков можно условно разделить на следующие группы: физико-химические и механические.

Физико-химические способы

1. Химическое восстановление оксидов и других твердых соединений металлов. Метод основан на протекании реакции:



где MeO – оксид металла; B – восстановитель; Me – металл в виде порошка; BO – оксид восстановителя.

Важнейшими параметрами процесса являются температура и природа восстановителя и оксида. Это один из наиболее распространенных и экономичных способов. Восстановителями служат газы (водород, конвертированный природный газ и др.), твердый углерод (кокс, сажа и др.), металлы (натрий, кальций и др.). Исходным сырьем являются окисленные руды, рудные концентраты, отходы и побочные продукты металлургического производства (например, прокатная окалина), различные химические соединения металлов.

Химическое восстановление различных соединений металлов из водных растворов: восстановитель – водород или оксид углерода; исходное сырье – сернокислые или аммиачные растворы солей соответствующих металлов.

Химическое восстановление газообразных соединений различных металлов: газообразные соединения металлов восстанавливают водородом в реакторе кипящего слоя или в плазме.

Широкое применение этот метод получил для порошков следующих металлов:

- Порошки железа: шихтой являются руда, прокатная окалина, отходы производства. Восстановителями служат углерод, угарный газ, водород, конвертированный природный газ ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$) и диссоциированный аммиак ($NH_3 \rightarrow N_2 + H_2$);

- Порошки титана получают восстановлением окиси титана магнием, натрием, кальцием, гидридом кальция (CaH_2);

- Порошки тугоплавких металлов: вольфрам и молибден получают восстановлением WO_3 и MoO_3 водородом или углеродом;

- Порошки меди, никеля, кобальта. Восстановители – водород и диссоциированный аммиак.

2. Электролиз водных растворов или расплавленных солей различных металлов. Разложение водных растворов или расплавленных солей металлов при пропускании постоянного электрического тока. Этот метод позволяет получать порошки чистых металлов и легированные порошки (железо – хром, железо – никель, железо – никель – хром и др.). Электролизом водных растворов получают порошки железа, меди, никеля, хрома и др. Электролизом расплавленных сред получают порошки тория, тантала, бериллия, магния, алюминия.

3. Диссоциация карбониллов. *Карбонилы* – соединения некоторых металлов с группой CO ($Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$). Метод основан на протекании реакции:



Процесс состоит из двух стадий. На первой стадии при соответствующих температурах шихта обрабатывается угарным газом и реакция идет слева направо с выделением карбонила. На второй стадии карбонил подвергают термической диссоциации и реакция идет справа налево с выделением дисперсных порошков. Применяется в промышленности для производства высококачественных дисперсных порошков (порошки железа, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена).

4. Термодиффузионное насыщение. Чередующиеся слои или смесь порошков разнородных металлов нагревают до температуры, обеспечивающей их активное взаимодействие. Получаемые порошки: латунь, сплавы на основе хрома, высоколегированные стали.

5. Испарение и конденсация. Для получения порошка металл испаряют и затем конденсируют его пары на холодной поверхности. Порошок является тонкодисперсным, но содержит большое количество оксидов. Получаемые порошки: цинк, кадмий и другие металлы с невысокой температурой испарения.

6. Межкристаллитная коррозия. В компактном (литом) металле или сплаве при помощи химического травителя разрушают межкристаллитные прослойки. Получаемые порошки: коррозионноустойчивые и хромоникелевые стали.

7. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Это технологический процесс получения материалов, основанный на экзотермической химической реакции взаимодействия реагентов в форме горения (синтез материалов горением). Для организации такого процесса горения твердые реагенты почти всегда используются в виде порошков. Горение является не обычной реак-

цией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих газообразных оксидов, а сильно экзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реагентов между собой или порошкообразных реагентов с жидкими или газообразными реагентами (сжиженным или газообразным азотом), с образованием твердых химических соединений. Тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, нитриды, бориды и др.), которые не разлагаются при горении, и материалы на их основе.

Механические способы получения порошков

Менее универсальны. Они могут применяться как самостоятельные, так и дополнительные операции. При получении порошков этими способами, как правило, не происходит изменения исходного химического состава. Все эти способы можно условно разделить на следующие группы:

1. Дробление и размол твердых материалов. Измельчение стружки, обрезков и компактных материалов проводят в шаровых, вихревых, молотковых и других мельницах. Получаемые порошки: железо, медь, марганец, латунь, бронза, хром, алюминий, стали.

2. Диспергирование расплава. Струю расплавленного металла диспергируют механическим способом (воздействием центробежных сил и др. или действуя на нее потоком энергоносителя (газа или жидкости). Получаемые порошки: алюминий, свинец, цинк, бронза, латунь, железо, чугун, сталь.

3. Грануляция расплава. Порошок образуется при сливании расплавленного металла в жидкость (например, в воду). Получают крупные порошки (железо, медь, свинец, олово, цинк).

4. Обработка твердых (компактных) металлов резанием. При станочной обработке литых металлов или сплавов подбирают такой режим резания, который обеспечивает образование частиц, а не стружки. Получаемые порошки: сталь, латунь, бронза магний.

2. МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШИВАНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОШКОВ

Гомогенное смешивание необходимо для объединения различных фракций порошка в одну партию, по возможности, однородную, определенного гранулометрического состава. Смешивают также порошки разных компонентов, получая гетерогенные смеси со статическим распределением.

Порошки определенного гранулометрического состава необходимы для оптимизации насыпной массы и прессуемости. Увеличение насыпной массы порошка позволяет уменьшить высоту матрицы и повысить производительность прессования. Чем лучше прессуемость, тем ниже давление прессования, позволяющее достигнуть требуемой плотности заготовки.

Смешивание порошков различного химического состава служит для получения спеченных легированных сплавов и композиционных материалов. Состав, структура и другие свойства порошков зависят как от способа их получения, так и от природы соответствующего металла. Металлические порошки классифицируют по химическим (содержание основного металла, примесей и загрязнений, пирофорность и токсичность), физическим (форма, размер, удельная поверхность, истинная плотность и микротвердость частиц) и технологическим (насыпная плотность, текучесть, уплотняемость, формуемость и прессуемость порошка) свойствам.

Механическое измельчение материалов широко используется в порошковой металлургии. Одним из основных методов превращения твердых веществ в порошкообразное состояние, считается измельчение дроблением, размолотом или истиранием. Измельчение – это уменьшение начального размера частиц материала методом разрушения их под действием внешних усилий, преодолевающих

внутренние силы сцепления. Измельчение может быть самостоятельным методом получения металлических порошков или дополнительной операцией при других способах их получения. Целесообразно применять механическое измельчение при получении порошков хрупких металлов и сплавов (например, кремний, бериллий, сурьма, хром, марганец, ферросплавы, сплавы алюминия с магнием и др.). Измельчение вязких пластичных металлов (цинк, медь, алюминий и др.) затруднен, так как они расплющиваются, а не разрушаются.

При измельчении порошковых материалов применяются усилия: раздавливание и удар происходят при получении крупных частиц, истирание и удар – при тонком измельчении. При дроблении твердых тел потребляемая энергия расходуется на упругие и пластические деформации, выделение теплоты и образование новых поверхностей.

В момент разрушения напряжение в деформируемом теле превышает некоторое предельное значение (предел прочности материала), упругая деформация сменяется деформацией разрушения и происходит измельчение. По теории дробления, предложенной П.А. Ребиндером, работа A , затрачиваемая на измельчение, в общем случае является суммой двух энергий:

$$A = E_p + E_d , \quad (3)$$

где E_p – энергия, расходуемая на образование новых поверхностей раздела при разрушении твердого тела; E_d – энергия деформации.

Энергия, расходуемая на образование новых поверхностей раздела при разрушении твердого тела равна:

$$E_p = E_{уд} \times \Delta S , \quad (4)$$

где $E_{уд}$ – удельная поверхностная энергия; ΔS – приращение поверхности при измельчении.

Энергия деформации равна:

$$E_d = K \times \Delta V, \quad (5)$$

где K – работа упругой и пластической деформации единицы объема твердого тела; ΔV – объем тела, подвергнувшегося деформации.

При крупном дроблении величина вновь образующейся поверхности невелика, так как получаемые частицы значительны по размеру. Поэтому энергия, расходуемая на образование новых поверхностей раздела при разрушении твердого тела, энергия деформации и расход энергии на дробление \sim пропорциональны объему разрушаемого тела. При тонком измельчении вновь образующаяся поверхность велика. Поэтому расход энергии на измельчение приблизительно пропорционален вновь образующейся поверхности. Величина полезной работы диспергирования мала, практически вся энергия измельчающего устройства затрачивается на деформацию разрушаемого тела и превращается в теплоту.

Операция механического измельчения часто совмещается с операцией приготовления смесей порошков.

Измельчение в шаровых мельницах

Одним из самых простейших аппаратов для измельчения порошков является шаровая вращающаяся мельница. Шаровая мельница представляет собой контейнер цилиндрической формы (барабан), внутри которого помещаются размольные тела (стальные или твердосплавные шары) и размалываемый материал. При вращении мельницы из-за трения о его стенки размольные тела поднимаются с барабаном в направлении вращения до тех пор, пока угол подъема не превысит угол естественного откоса. Затем размольные тела скатываются или падают вниз и измельчают материал, истирая

его между внутренней поверхностью барабана мельницы и внешней поверхностью шарового сегмента или между шарами, или дробя материал ударами.

Основные достоинства шаровых мельниц: высокая эффективность измельчения материалов, универсальность и возможность к обработке разных типов материалов, высокая производительность, надежность механизмов и способность функционировать в непрерывном режиме, возможность регулировки степени измельчения.

Недостатки шаровых мельниц: высокая цена, большие габариты и расход электрической энергии.

Измельчение в шаровых вибрационных мельницах

Быстрое и тонкое измельчение различных материалов обеспечивают шаровые вибрационные мельницы. Например, карбидов титана, вольфрама, кремния, хрома, ванадия, бора и др. Вибрационным измельчением могут быть получены тонкодисперсные бронза и алюминий. Измельчение алюминия следует проводить в жидкой среде во избежание взрыва. Принципиальная схема вибрационной мельницы представлена на рисунке 1.

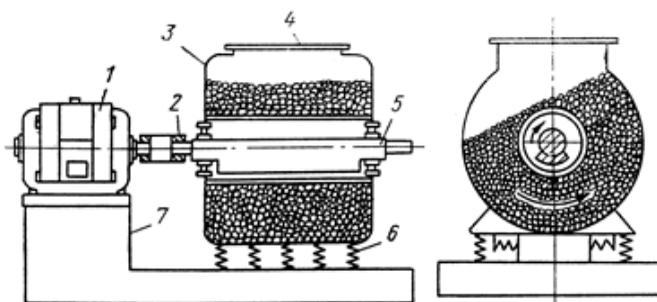


Рис. 1. Вибрационная мельница:

- 1 – электродвигатель; 2 – упругая (эластичная) соединительная муфта;
- 3 – стальной корпус; 4 – загрузочный люк; 5 – вал с дебалансами;
- 6 – спиральные пружины; 7 – неподвижная рама

Дебалансный вал 5 приводится во вращение от электродвигателя 1 через эластичную муфту 2. Неуравновешенные массы вала (дебалансы) при его вращении вызывают круговые колебания (амплитуда 2 – 4 мм) корпуса 3 мельницы, загруженной размольными телами и измельчаемым материалом. Корпус мельницы опирается на пружины 6, амортизирующие действие инерционных сил, траектория любой его точки лежит в плоскости, перпендикулярной оси дебалансного вала. Загрузка мельницы, состоящая из размольных тел и измельчаемого материала, получая частые импульсы от стенок корпуса, совершает сложные движения; размольные тела подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам мельницы. Их сложное движение и большое число воспринимаемых импульсов в единицу времени определяют характер их воздействия на измельчаемый материал. На частицы измельчаемого материала во всех зонах мельницы действуют в различных направлениях ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины. Ударный импульс отдельного размольного тела по сравнению с таковым в шаровой вращающейся мельнице относительно невелик. Большое число размольных тел в единице объема и высокая частота вибраций обеспечивают интенсивное измельчение обрабатываемого материала.

Основные достоинства вибрационных мельниц:

- Вибрационные мельницы можно использовать для сухого или мокрого измельчения (около 50% воды).
- Они могут работать в периодическом или непрерывном замкнутом цикле с классифицирующими аппаратами.
- Измельчение можно проводить в любой газовой среде.
- Порошковый материал, получаемый в этой мельнице, более однородный по крупности и содержит больше угловатых частиц. После обработки порошковых материалов в барабанной мельнице частицы имеют округлую форму.

- Вибрационные мельницы можно применять для измельчения таких материалов, как слюда. В барабанных мельницах такие материалы плохо измельчаются.

Основные недостатки вибрационных мельниц:

- У вертикальных мельниц высокий намол шаров, который увеличивается с повышением интенсивности измельчения порошковых материалов. Поэтому их целесообразно применять для малоабразивных материалов. Использование стойких к износу керамических шаров ограничено их высокой стоимостью.

- Из-за значительных вибраций требуется массивный бетонный фундамент.

Измельчение в вихревых мельницах

При измельчении в таких мельницах ударные и истирающие усилия возникают при соударении частиц обрабатываемого материала, загрязнение порошка материалом рабочего элемента и стенок мельницы существенно уменьшается, устраняются явления, связанные с привариванием к стенкам мельницы обкованных, но не измельченных частиц. В рабочей камере вихревой мельницы (см. рис. 2) друг против друга расположены пропеллеры или билы, вращающиеся в противоположных направлениях при высоких (3000 об/мин), но обязательно равных скоростях. Мерные отрезки металлической проволоки из бункера поступают в вихревой поток, создаваемый пропеллерами, сталкиваются друг с другом и измельчаются. Насосом в рабочую камеру нагоняется газ (например, воздух), с помощью которого уже измельченные частицы удаляются из рабочего пространства и направляются в приемную камеру. Скорость газового потока регулируется так, чтобы из рабочей камеры удалялись частицы определенных размеров, чаще всего в пределах от 50 до 350 мкм. В приемной камере более крупные частицы оседают на дно и затем вновь возвращаются в рабочую камеру, где подвергаются повторному измельчению. Мелкие частицы вместе

с потоком газа поступают в отсадочную камеру, где выпадают из него, накапливаются и периодически выгружаются в бачки. Форма частиц может быть осколочной, хлопьевидной или шарообразной формы. В некоторых случаях получаются характерные углубления на поверхности частиц, от чего форма частиц напоминает тарелку и получила название тарельчатой.

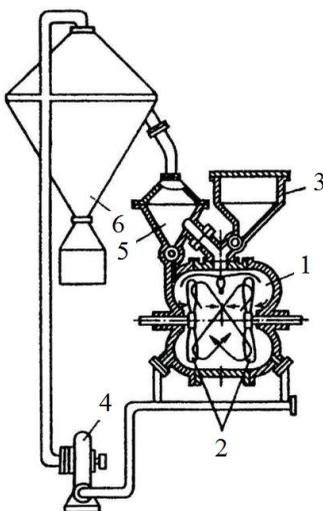


Рис. 2. Вихревая мельница:

- 1 – рабочая камера; 2 – пропеллеры; 3 – бункер; 4 – насос;
5 – приемная камера; 6 – отсадочная камера

Для обеспечения возможности измельчения стружковых отходов металлообрабатывающей промышленности иногда пропеллеры заменяют одним центральным валом со специальными билами. В результате вихревого измельчения могут получаться весьма тонкие и пирофорные порошки, например, железные. В таких случаях для предохранения порошка от самовозгорания в рабочую камеру вместо воздуха вводят инертный газ, к которому добавляют

до 5% O_2 для создания на образующихся частицах порошка защитных окисных пленок.

Измельчение в молотковых мельницах

Для дробления губчатых материалов, полученных восстановлением (спекшихся железных порошков), или образующихся при электролизе некоторых типов катодных осадков применяют молотковые мельницы. Измельчение обрабатываемого материала осуществляется в них за счет удара молотков (бил), укрепленных шарнирно на валу, вращающемся в рабочей камере с достаточно высокой скоростью. Размол исходного материала происходит за несколько минут и получаемый порошок мало наклепывается, что исключает необходимость в его последующем отжиге.

Измельчение в планетарных центробежных и гироскопических мельницах

В планетарных центробежных мельницах допускается осуществлять тонкое и сверхтонкое измельчения трудно размалываемых материалов быстрее, чем в простых шаровых, вихревых и вибрационных мельницах. В этой мельнице можно получать тонкодисперсные порошки и суспензии, которые возможно использовать для улучшения эффективности механоактивации и механического легирования. В планетарных центробежных мельницах каждый из 2 – 6 размольных стаканов, расположенных вертикально, с измельчаемым материалом вращается относительно центральной оси и вокруг собственной оси в противоположную сторону вращения, общей для диска, на котором они укреплены. Направления вращений противоположны. Во время вращения барабана размольные шары в нем располагаются по сегменту, форма и положение которого не меняются во времени. По достижении «зоны отрыва» шары

начинают перекатываться в сегменте и вращаться вокруг собственных центров тяжести, что приводит к интенсивному измельчению загруженного в барабан материала за счет его истирания.

Основные достоинства планетарных центробежных и гироскопических мельниц: высокая удельная производительность, низкая металлоемкость и высокая энергоемкость.

Основные недостатки планетарных центробежных и гироскопических мельниц: значительное натирание на частицы измельчаемого материала примесей со стенок барабанов и размольных тел.

3. СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Свойства порошковых материалов определяются физической природой исходного металла, размером и формой частиц, содержанием примесей и способом производства. Различают химические, физические и технологические свойства порошков.

Химические свойства порошковых материалов – содержание в них основного металла, легирующих добавок и примесей. К физическим свойствам относят форму и размер частиц, их распределение по размерам, удельную поверхность, истинную плотность и микротвердость частиц. Технологические свойства включают в себя насыпную плотность и плотность утряски, текучесть, уплотняемость, прессуемость и формуемость порошка. Порошки с одинаковым химическим составом могут существенно отличаться по физическим характеристикам и технологическим свойствам. В зависимости от свойств порошка выбираются условия его дальнейшей обработки, которые наряду со свойствами порошка определяют свойства конечных изделий. Возможность получения широкой гаммы порошков с различными свойствами придает особую гибкость и универсальность порошковым технологиям при создании на их основе новых материалов.

Химический состав порошка зависит от физической природы металла, степени чистоты исходных материалов и способа производства. Содержание основного металла или сумма компонентов сплава обычно составляет более 98%. В отдельных случаях применяются более чистые порошки, например, при производстве порошковых изделий с особыми свойствами из тугоплавких металлов и сплавов. Основными примесями в порошках являются газы – кислород, азот, водород и др., которые находятся в адсорбированном

виде на поверхности порошка и внутри самих частиц. Внутри частиц газы попадают в процессе изготовления порошка или при его последующей обработке. В распыленных порошках содержатся газы, захваченные механически, в электролитических порошках часто содержится водород, который выделяется на катоде вместе с осаждаемым металлом. Хрупкость частиц порошка увеличивают растворенные газы, которые затрудняют его формование. При работе с высокодисперсными порошками можно проводить их обработку в вакууме для уменьшения содержания газов в порошках. Содержание газов в порошках определяется химическим анализом, основанном на нагреве и плавлении анализируемых проб в вакууме. Влажность порошка определяется высушиванием навески до постоянной массы. Навеска порошка массой 10 г засыпается в предварительно высушенный стаканчик, который закрывают крышкой и взвешивают. Затем стаканчик с порошком помещается в сушильный шкаф, где он выдерживается два часа при 100 - 105°C, охлаждается и снова взвешивается. Затем повторяется сушка с выдержкой 0,5 ч. Содержание влаги определяется по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100, \quad (6)$$

где m_1 , m_2 , m_3 – навеска порошка, масса стаканчика с порошком до и после испытания соответственно. Погрешность взвешивания не должна превышать 0,002 г.

Важными химическими характеристиками порошков являются воспламеняемость, взрываемость и токсичность. Воспламеняемость или пожароопасность порошка – способность к самовозгоранию при соприкосновении с окружающей средой. Пожароопасность металла зависит от дисперсности его частиц. В литом (компактном) или деформированном состоянии немногие

металлы (магний, гафний, цирконий, титан) способны к самовозгоранию. В порошкообразном состоянии пожароопасными становятся многие металлы. Во взвешенном состоянии аэрозоля способность порошка к самовозгоранию резко возрастает. Порошковые аэрозоли при сверхвысокой скорости взаимодействия с кислородом могут взрываться. Металлические порошки в засыпке (аэрогели) не взрываются. Показателем взрываемости порошка может служить температура воспламенения, при которой происходит возникновение пламени во всем объеме аэрозоля. Для оценки степени опасности работы с металлическими порошками достаточно определить температуру воспламенения и нижний концентрационный предел взрываемости, представляющий максимальную концентрацию порошка в газе, при которой процесс горения в аэрозоле самостоятельно еще не распространяется.

Форма частиц порошков определяется способом их производства. При распылении расплава образуются порошки сферической или округлой формы. Пористые, губчатые порошки образуются в результате восстановления твердых оксидов или солей. Дендритная форма частиц типична для порошков, изготовленных электролизом. При измельчении твердых материалов в дробилках и шаровых мельницах образуются порошки осколочной формы. Порошки тарельчатой формы образуются при измельчении материала в вихревых мельницах. Для определения формы частиц порошка применяются оптические и электронные микроскопы.

Форма частиц зависит от способов получения и их режимов. В таблице 1 приведены наиболее распространенные формы частиц порошков.

Таблица 1. Формы частиц порошков

Методы получения порошков	Форма частиц
карбонильный, распыление	сферическая
восстановление окислов	губчатая
электролиз	дендритная
измельчение в мельницах: а) в шаровых и вибрационных б) в вихревых в) в бегунах	осколочная дендритная чешуйчатая

На рисунке 3 представлены некоторые морфологические типы частиц порошков.

Некоторые свойства порошковых материалов (однородность, плотность, прочность и др.) зависят от формы частиц порошка. Для характеристики формы частиц применяются два фактора формы: фактор неравноосности (Φ_n) и фактор развития поверхности (Φ_p). Фактор неравноосности – это отношение максимального и минимального размера частиц по взаимно перпендикулярным направлениям. Фактор развития поверхности – отношение квадрата наблюдаемого периметра частицы к ее площади.

По размеру частиц порошки условно делятся на следующие группы:

- размер частиц менее 0,1 мкм – нанопорошки;
- (0,01 – 0,1) мкм – ультрадисперсные;
- (0,1 – 10) мкм – высокодисперсные;
- (10 – 40) мкм – мелкие;
- (40 – 250) – средние;
- (250 – 1000) мкм – крупные порошки.

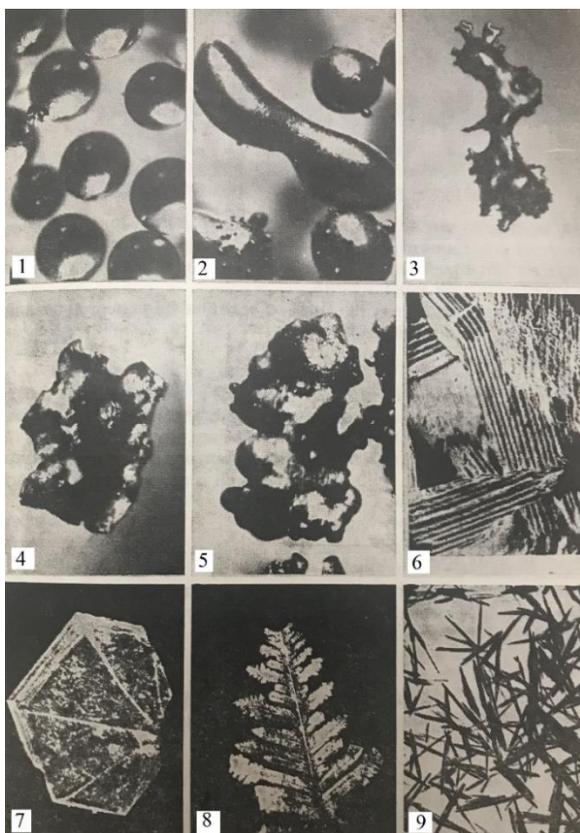


Рис. 3. Некоторые морфологические типы частиц:

1 – частицы сферической формы; 2 – каплевидные; 3 – вытянутые, рваные формы; 4 – осколочные; 5 – частицы иррегулярных очертаний; 6 – чешуйчатые; 7 – пластинчатые; 8 – дендритные; 9 – игольчатые

Отдельная порция порошка всегда содержит различные по размерам частицы. Выделяют близкие по размерам фракции порошка. Отдельная фракция порошка – диапазон размеров частиц между их верхним и нижним значениями. Размер и характер распределения частиц некоторой массы порошка определяют гранулометрическим

составом. Гранулометрический состав (фракционный состав) – совокупность фракций порошка, выраженных в процентах от общей массы. Для определения гранулометрического состава применяются различные методы анализа, выбор которых зависит от размера частиц.

Ситовой анализ. Если размер частиц более 40 мкм, то гранулометрический состав порошков исследуется методом ситового анализа. Навеска порошка массой 100 г с насыпной плотностью более 1,5 г/см³ просеивается через набор сит. При меньшей плотности масса навески уменьшается до 50 г. Стандартные сита круглые с диаметром обечайки 200 мм, глубиной от 25 до 50 мм. Набор сухих и чистых сит устанавливается на специальное устройство. Сверху располагается сетка с наиболее крупными отверстиями, внизу набор сит завершается сеткой с минимальными отверстиями и поддоном. Устройство для отсева совершает вращательное движение в горизонтальной плоскости со скоростью 300 об/мин при одновременном встряхивании с частотой 180 1/мин, что обеспечивает эффективное рассеивание порошков.

После отсева каждую фракцию порошка, находящуюся на сетке, высыпают из сит и взвешивают. Сумма всех фракций должна составлять ≥ 98 % от массы анализируемой пробы. Относительное содержание каждой из фракций X , % вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле:

$$X = \frac{m_f}{m} \times 100, \quad (7)$$

где m_f – масса данной фракции порошка, г; m – масса пробы, г.

Результаты ситового анализа фиксируются определенным образом. Например, фракция порошка, прошедшая через сетку 016, но оставшаяся на сетке 014 обозначается: – 016...+014 или –160...+140 мкм. Средний размер частиц в этой фракции определяется как

среднее арифметическое $d_{cp} = (160+140) / 2 = 150$ мкм. Ситовой анализ является основным методом определения гранулометрического состава порошка благодаря простоте и экономичности. Недостатками этого метода является невозможность анализа мелких порошков (размер порошковых частиц менее 40 мкм) и искажения результатов при анализе иглообразных, тарельчатых и дендритных частиц.

Микроскопический анализ проводится для определения размера сферических или округлых частиц в диапазоне от 1 до 100 мкм. Измерение и подсчет количества частиц проводят визуально или автоматически. За размер частицы принимают ее максимальную хорду в горизонтальном или вертикальном направлениях. Увеличение микроскопа выбирают таким, чтобы измеряемые частицы имели размер не менее 1 мм. В поле шлифа должно быть не более 150 частиц, расстояние между ними должно быть не менее размера самой частицы. Количество измеренных частиц не менее 625. Это условие уменьшает ошибку измерения до ≤ 2 %. Для определения размера частиц (0,001 – 10 мкм) используются методы электронной микроскопии. Часто пользуются растровым электронным микроскопом (РЭМ), формирующим изображение объекта при сканировании его поверхности электронным зондом. При исследовании нанопорошков лучше применять просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) с особо высокой разрешающей способностью.

В основе *седиментационного анализа* (разделения частиц по размерам) – разная скорость оседания крупных и мелких частиц в вязкой среде. По закону Стокса для частиц радиусом r и плотностью γ_n , помещенных в жидкость с плотностью $\gamma_{ж}$ и вязкостью η , скорость оседания составляет:

$$v = \frac{2(\gamma_n - \gamma_{ж})gr^2}{9\eta} \quad (8)$$

или

$$v = \frac{r_2}{K_2}, \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{9\eta}{2(\gamma_n - \gamma_{ж})g}. \quad (10)$$

Величины γ_n , $\gamma_{ж}$, g и η – постоянные для конкретных условий анализа. Зная скорость v , можно рассчитать размер частицы:

$$r = \frac{9\eta v}{(2(\gamma_n - \gamma_{ж})g)^{1/2}} \quad (11)$$

или

$$r = K \times v^{1/2}. \quad (12)$$

Эти уравнения справедливы при равноосной форме частиц и их равномерном движении в жидкости. На практике используются весовой метод седиментации и метод фотоседиментации для определения гранулометрического состава металлических порошков со сферической или полиэдрической формой частиц размером от 0,5 до 40 мкм. При весовой седиментации скорость оседания частиц определяется по массе накапливающегося осадка порошка. В процессе исследования непрерывно или периодически (через определенные промежутки времени) взвешивается осадок и определяется зависимость массы осадка от времени оседания. Дисперсионная жидкость, в которой происходит оседание частиц, должна образовывать с порошком устойчивые суспензии, быть инертной к частицам и хорошо их смачивать. Плотность и вязкость жидкости должны обеспечивать условия ламинарного движения, и для круп-

ных частиц. Длительность всего анализа не должна превышать 6 часов. В качестве дисперсионных жидкостей применяются этиловый, бутиловый и метиловый спирты, растворы масла в ацетоне, растворы глицерина в воде или этиловом спирте, растворы толуола в машинном или веретенном масле, циклогексан и др.

Лазерный метод основан на явлении рассеивания когерентного монохроматического лазерного луча частицами порошка. Чем мельче частицы, тем больше величина углового рассеяния лазерных лучей. Лазерным методом исследуется порошок с размером частиц от 2 до 170 мкм. Длительность анализа 2 мин.

Рентгеновский метод основан на анализе рассеяния рентгеновских лучей, проходящих через среду со взвешенными в ней частицами. Метод определения малых углов рассеяния узкого параллельного пучка рентгеновских лучей позволяет определять размер частиц в диапазоне 2 – 100 нм.

Сумма наружных поверхностей всех частиц, составляющих единицу массы порошка, является его удельной поверхностью. Удельная поверхность металлических порошков находится в пределах от 0,01 до 1 м²/г, но для некоторых порошков эта величина может достигать 20 м²/г и более. Удельная поверхность возрастает с уменьшением размера частиц, усложнением их формы и увеличением шероховатости поверхности. Для определения удельной поверхности порошка применяются методы измерения его газопроницаемости и адсорбции.

Методы измерения газопроницаемости основаны на фильтрации потока газа через слой порошка с известной относительной плотностью. Скорость фильтрации газа через пористый слой порошкового материала обратно пропорциональна квадрату удельной поверхности порошка. Фильтрация газа может проходить в вязком или молекулярном режиме. Вязкий режим имеет место при проса-

сывании газа через слой порошка при давлении, близком к атмосферному. На принципе фильтрации газа в режиме вязкого течения работают различные приборы (например, прибор Товарова). Удельная поверхность порошка рассчитывается по формуле:

$$S_{уд} = \frac{14\varepsilon^{1,5}}{\gamma_n(1-\varepsilon)} \times \left(\frac{F\Delta p\tau}{h\mu V} \right)^{1/2}, \quad (13)$$

где F – площадь сечения гильзы с порошком; μ – вязкость воздуха; V – объем воздуха, прошедшего через слой порошка (h) за время τ ; γ_n – плотность материала частиц порошка; ε – коэффициент пористости порошка массой m в слое объемом V :

$$\varepsilon = \frac{V(\gamma_n - m)}{V\gamma_n}, \quad (14)$$

С помощью прибора Товарова определяют удельные поверхности порошков в диапазоне 0,3 – 1,5 м²/г.

Методы, основанные на фильтрации газа в режиме вязкого течения, фиксируют внешнюю геометрическую поверхность частиц с размером более 10 мкм. При этом сложный поверхностный рельеф частиц не учитывается. Более точные результаты оценки удельной поверхности можно получить при пропускании газа в молекулярном режиме, когда длина свободного пробега молекул газа превышает размеры внутренних и тупиковых поровых каналов в порошке. На принципе молекулярного режима работает прибор Дерягина. Удельную поверхность рассчитывают по формуле:

$$S_{уд} = \frac{144\varepsilon\tau_3}{13(1-\varepsilon)h^2} \times \frac{2RT}{(\pi M)^{1/2}}, \quad (15)$$

где τ_3 – время запаздывания, соответствующее нестационарной стадии процесса фильтрации газа; h – толщина слоя уплотненного порошка; M – молекулярная масса газа.

В основе *адсорбционных методов* лежит определение количества вещества, адсорбированного на поверхности частиц в виде плотного мономолекулярного слоя. Зная массу адсорбированного вещества и площадь, занимаемую каждой молекулой, можно рассчитать площадь мономолекулярного слоя адсорбента, что будет соответствовать площади поверхности исследуемой навески порошка. Адсорбционные методы подразделяются на статические (манометрические, гравиметрические) и динамические (хроматографические). Среди статических методов наиболее распространен метод БЭТ, названный по начальным буквам фамилий ученых Бранауэра, Эммета и Теллера. Они предложили в качестве адсорбента азот, который в жидком виде адсорбируют на поверхности порошка при отрицательной температуре (-196°C). Общий объем газа V , адсорбированный поверхностью твердых частиц, определяют по формуле БЭТ:

$$V = \frac{V_m \times c \times p}{(p_s - p) \times \left(1 + \frac{(c-1)p}{p_s}\right)}, \quad (16)$$

где c – константа; V_m – объем газа (адсорбата в виде монослоя); p – реальное давление газа; p_s – давление насыщенного газа.

Из определенного объема газа V_m , см^3 , адсорбированного в виде монослоя, рассчитывается поверхность частиц по формуле:

$$S = \frac{V_m}{V_\mu} N a f, \quad (17)$$

где $V_{\mu} = 22414 \text{ см}^3/\text{моль}$ – молекулярный объем одной грамм -молекулы газа; $N_a = 6,023 \times 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро; f – площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой газа.

Удельная поверхность порошка:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{m}, \quad (18)$$

где m – масса анализируемой пробы порошка.

Производительными являются динамические методы газовой хроматографии, основанные на различной адсорбции компонентов газовой смеси поверхностью анализируемого порошка. Наиболее широко используется динамический метод тепловой десорбции газа.

Сущность этого метода заключается в измерении количества аргона, адсорбированного на поверхности порошка из аргоно-гелиевой смеси.

Метод случайных секущих относится к стереометрической металлографии и является прямым методом определения удельной поверхности. Его достоинствами являются отсутствие специальных установок, возможность учёта внутренних пор частиц, а также то, что оценка удельной поверхности может проводиться вместе с другими металлографическими исследованиями (например, форма, размер и структура частиц порошка).

Определение величины удельной поверхности порошковых тел методом случайных секущих состоит в следующем. Приготовленный из порошка со связующим материалом микрошлиф просматривается под металлографическим микроскопом. Плоскость шлифа, рассекая частицы, позволяет наблюдать на сетке любое число случайных сечений. Некоторые из них могут проходить и через внутренние поры. Поверхность частиц, находящихся в поле зрения микроскопа, определяется количеством точек пересечения

взаимно перпендикулярных линий окулярной сетки (случайных секущих) с периметрами сечения этих частиц. Их объём, необходимый для получения величины удельной поверхности, рассчитывается по числу точек пересечения секущих, так называемых узловых точек, приходящихся на сечение тех же частиц. Таким образом, определение поверхности и объема частиц производится для одних и тех же полей зрения.

Точность и надёжность полученного результата зависят от общего числа подсчитанных точек и соотношения размера порошинки с ценой деления сетки окуляра. В ряде случаев, для не очень тонких порошков, можно ограничиться подсчётом 100 узловых точек, которым, как правило, соответствует пяти-семикратное число точек пересечения секущих с периметрами сечений.

Недостатками изложенного метода являются малая представительность пробы исследуемого объекта и заниженные результаты при оценке удельной поверхности тонких порошков. Второй трудности можно избежать при использовании теневых фотоотпечатков частиц с электронного микроскопа, обеспечивающего большее увеличение, по сравнению с металлографическим. Анализ такого фотоотпечатка аналогичен обработке одного поля зрения микрошлифа под металлографическим микроскопом.

Однако электронный микроскоп, увеличивая изображение, делает пробу еще менее представительной. Это означает, что метод случайных секущих при оценке поверхности даст результат, который может отклоняться от среднего, соответствующего достаточно представительной пробе, как в сторону завышения, так и занижения искомой величины. Абсолютное значение этого отклонения будет тем больше, чем менее представительной была проба.

Расчет удельной поверхности производится по выражению формуле:

$$S_v = 2 \frac{zX}{xL}. \quad (19)$$

где S_v – поверхность единицы объема порошка; z – число точек пересечения секущих с периметром сечения частиц; X – общее число узловых точек окулярной сетки; x – число узловых точек, приходящихся на сечение частиц порошка; L – суммарная длина всех секущих, т.е. всех взаимно перпендикулярных линий сетки окуляра, мм.

Как следует из формулы, размерности правой и левой частей уравнения совпадают, а именно: $\text{мм}^{-1} = \text{мм}^{-1}$, значит выражение не лишено смысла.

На рисунке 4 схематично показано поле зрения микрошлифа в металлографическом микроскопе с наложенной окулярной сеткой. Выбор расположения частиц и их числа случаен, но это не отражается на результате, ибо в расчёте участвуют данные обработки нескольких десятков полей зрения. Точки z изображены в виде светлых кружков, точки x – темных. Сечение крупной частицы внизу слева содержит внутреннюю пору, на которую приходится узловая точка. Она в расчёт не принимается, т.к. не попадает на сечение самой частицы. Всего на рисунке изображено $x = 4$ и $z = 28$ кружков. Общее число узловых точек $X = 36$. Величина L определяется ценой деления сетки окуляра, которая зависит от увеличения микроскопа и рассчитывается по объект-микрометру. Допустим, что цена деления сетки равна 0,02 мм. Тогда величина L составит (см. рис. 4) 1,2 мм.

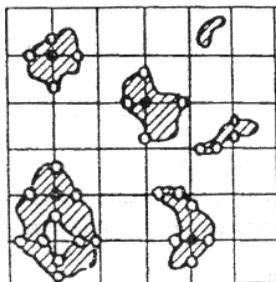


Рис. 4. Схема поля зрения шлифа в микроскопе

Удельная поверхность порошка, рассчитанная по приведённому полю зрения, имеет вид соотношения:

$$S_v = 2 \times 28 \times \frac{36}{4} \times 1,2 = 420 \text{ мм}^{-1}, \quad (20)$$

Так рассчитывается удельная поверхность для каждого поля зрения. Но для одного поля результат недостоверен. Для повышения точности определения обсчитывают несколько полей зрения (иногда десятки) до накопления не менее 100 точек x . Результаты расчёта для каждого поля зрения и накопленной удельной поверхности сводят в таблицу, составленную по форме табл. 2, в которой в качестве примера приведён расчёт удельной поверхности электролитического порошка никеля. Исходными данными для расчета явились: $L = 2,47$ мм; $X = 121$ и $K = 2X/L = 89 \text{ мм}^{-1}$.

Таблица 2. Результаты расчёта для каждого поля зрения и накопленной удельной поверхности

№ п/п	x_i	$\sum_i^n x_i$	z_i	$\sum_i^n z_i$	$S_i = \frac{K \times z_i}{x_i},$ мм ⁻¹	$S_{\text{ср}} = \frac{1}{n} \sum_i^n S_i,$ мм ⁻¹	$S_v^h = \frac{K \times \sum z_i}{\sum x_i},$ мм ⁻¹
1	7	7	32	32	448	448	448
2	10	17	34	66	333	390	1381
3	3	20	18	84	588	456	412
4	5	25	50	134	980	587	525
5	10	35	35	169	343	538	473
6	1	36	20	189	1960	765	515
7	6	42	34	223	555	744	507
...
n	8	103	45	541	551	750	514

Как видно из табл. 2, наиболее стабильной величиной из S_i , $S_{\text{ср}}$ и в зависимости от изменения отношения x_i/z_i , для разных полей зрения является величина – накопленная удельная поверхность,

определяемая по соотношению величин и для данного и всех предыдущих полей зрения.

Как правило, удельную поверхность, особенно для тонких порошков, выражают в м²/г. Для приведения к такой размерности пользуются формулой:

$$S_G = \frac{S_v^h}{\rho}, \quad (21)$$

где S_G – поверхность единицы веса порошка; ρ – плотность материала частицы.

Для порошка никеля величина ρ равна 8,9 г/см³, тогда:

$$S_G = \frac{514 \times 10^{-6}}{8,9 \times 10^{-3}} \approx 0,06 \text{ м}^2/\text{г}. \quad (22)$$

Микротвердость частиц является косвенной оценкой их деформируемости и пластичности. Эти характеристики порошковых частиц определяют прессуемость порошка, прочность прессованных заготовок, стойкость пресс-форм и требуемые силовые параметры прессового оборудования. Определение микротвердости осуществляется вдавливанием в шлифованную поверхность частицы алмазной пирамидки с углом при вершине 136°. Нагрузка на пирамидку изменяется в интервале 0,5 – 200 г. О микротвердости частицы судят по размеру диагонали отпечатка на поверхности шлифа. Для определения микротвердости частиц порошковых материалов необходимо подготовить образец (брикет). Исследуемый порошковый материал смешивается с бакелитом. Смесь прессуется при давлении 100 – 200 МПа в небольшой брикет, который далее нагревают до 100 – 140°C для полимеризации бакелита. Затем брикет с одной стороны шлифуют и полируют. Для замера микротвердости применяют приборы типа ПМТ-3.

Насыпная масса – это масса единицы объёма, свободно насыпанного порошка. Насыпная масса зависит от плотности укладки частиц порошка и определяется формой частиц, размером и гранулометрическим составом. Насыпная масса – важное технологическое свойство порошка. Насыпная масса порошка определяет конструкцию пресс-формы и практику прессования (дозировку шихты). Обычно объём порошка до прессования в 2 – 3 и более раз превышает объём спрессованного изделия.

При конструировании пресс-форм необходимо рассчитать объём полости, в который должен поместиться порошок. В основе этого расчёта и лежат данные по насыпной массе. Расчёт навески порошка для прессования определяется по формуле:

$$Q = V\gamma_k\tau K_1 K_2 . \quad (23)$$

где V – объём готового изделия; γ_k – плотность компактного (беспористого) материала; τ – относительная плотность, %; K_1 и K_2 – коэффициенты, учитывающие потери порошка при прессовании и спекании.

Насыпная масса определяется с помощью прибора – волномера. Порошок засыпают сверху через воронку. Под прибором устанавливают мерный стакан. Избыток порошка в стакане убирается пластиной и проба взвешивается. Насыпную массу определяют несколько раз и рассчитывают среднее значение (рис. 5).

При прессовании изделий применяют порошки с различной насыпной массой. При изготовлении конструкционных изделий целесообразно применять порошки с большой насыпной массой, так как прессуемость их лучше. Из порошков с малой насыпной массой можно получать изделия высокой пористости (например, антифрикционные материалы).

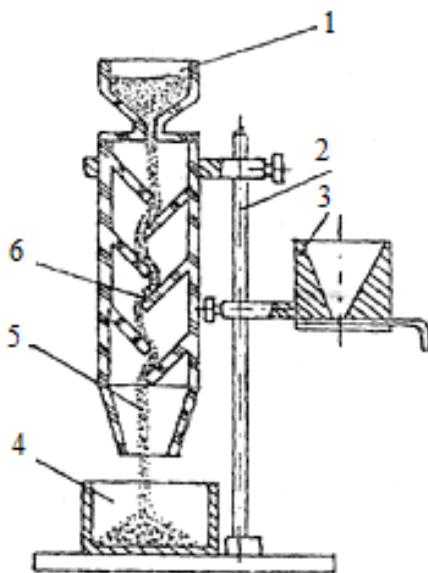


Рис. 5. Схема волюмометра:
 1 – воронка для порошка; 2 – стойка;
 3 – прибор для определения сыпучести порошков;
 5 – порошок; 6 – перегородка

Сыпучесть характеризуется способностью порошка сыпаться (вытекать) из отверстий. На сыпучесть влияют такие факторы, как форма и размеры частиц, состояние их поверхности, коэффициент трения. Разветвлённая поверхность порошковых частиц, наличие адсорбированной влаги ухудшают сыпучесть порошка.

Сыпучесть порошка имеет важное технологическое значение. При прессовании на пресс-автоматах производительность последних зависит от скорости заполнения полости форм. Плохая сыпучесть порошка ведёт к получению изделий, неоднородных по плотности.

Сыпучесть можно изменять. Например, применением обкатки можно повысить сыпучесть порошков. Изменяя технологические режимы получения порошков, можно изменить и сыпучесть.

Сыпучесть порошков определяют на специальном приборе, совмещённом с волюмометром. Порцию порошка 50 – 100 г засыпают в конусную воронку с углом 6°. Диаметр отверстия обычно равен 4 мм. Отверстие закрывается специальной заслонкой, которая после заполнения воронки порошком открывается и одновременно включается секундомер для фиксирования времени вытекания известной порции порошка. Сыпучесть определяется отношением навески порошка (в граммах) ко времени вытекания порошка (в секундах).

Плотность частицы порошка зависит от физической природы ее материала и от внутренней макро- и микроструктуры, наличия оксидов, нитридов и др. примесей. У порошков сплавов плотность частиц зависит от равномерности распределения легирующих элементов. Истинная плотность частиц называется пикнометрической плотностью. Её определяют при помощи мерных сосудов – пикнометров. У каждого пикнометра имеется калибровочная метка, ограничивающая его постоянный объем $V_{\text{пикн}}$. При определении пикнометрической плотности порошка высушенный пикнометр взвешивают (M – масса пикнометра), заполняют на 0,5 – 0,7 объема исследуемым порошком и снова взвешивают, фиксируя массу пикнометра с порошком (M_1). Затем в пикнометр заливают пикнометрическую жидкость до заполнения его на 0,75 – 0,8 объема, взбалтывают и доливают пикнометрическую жидкость до метки (калибровочной) пикнометра. Далее пикнометр взвешивают с порошком и жидкостью (M_2) и рассчитывают объем жидкости в пикнометре $V_{\text{ж}}$:

$$V_{\text{ж}} = \frac{M_2 - M_1}{\gamma_{\text{ж}}}, \quad (24)$$

где $\gamma_{\text{ж}}$ – плотность пикнометрической жидкости.

Пикнометрическая плотность частиц порошка определяется по формуле:

$$\gamma_{\text{пикн}} = \frac{M_1 - M}{V_{\text{пикн}} - V_{\text{ж}}}, \quad (25)$$

Пикнометрическая жидкость должна хорошо смачивать порошок и не взаимодействовать с ним. Размер молекул жидкости должен быть минимальным, чтобы полностью заполнялись мельчайшие поры и трещины порошковых частиц. Указанным выше требованиям соответствуют керосин, спирты, бензол, ацетон, которые обычно и применяются в качестве пикнометрических жидкостей.

Уплотняемость порошковых материалов – способность уменьшать занимаемый объем под воздействием давления или вибрации. Эта характеристика оценивается по плотности прессовок, изготовленных при давлениях прессования 200, 400, 500, 600, 700 и 800 МПа в цилиндрической пресс-форме. Массу навески порошка (m, г) определяют по формуле:

$$m = 0,79d^3\gamma_{\text{к}}, \quad (26)$$

где d – диаметр отверстия матрицы пресс-формы.

Перед засыпкой порошка стенки матрицы смазывают раствором стеариновокислого цинка в летучей органической жидкости и дают смазке просохнуть. Прессование проводят при постоянной скорости приложения нагрузки в течение не менее 15 с или со скоростью возрастания прессующего усилия не более 50 кН/с. Выталкивают прессовку из матрицы с помощью нижнего пуансона с применением опор. При каждом давлении получают три прессовки,

определяют их плотность. За результат измерения принимают среднее арифметическое из результатов трех испытаний, округленное до второго десятичного знака.

Прессуемость порошкового материала оценивают его способностью образовывать под воздействием давления образцы – прессы, имеющие заданные размеры, форму и плотность. Эта характеристика дает качественную оценку свойств порошка, связанную с уплотняемостью и формуемостью.

Формуемость порошкового материала – способность сохранять приданную ему форму в заданном интервале пористости под воздействием давления. Формуемость качественно можно определить по барабанной пробе – методу оценки устойчивости прессовок к истиранию. Брикет диаметром 10 мм и высотой 5 мм, спрессованные из исследуемого порошкового материала при одном и том же давлении, после взвешивания обрабатывают во вращающемся барабане – сите с отверстиями размером 1,6 или 2 мм с определенной скоростью вращения, например, 60 об/мин. После 15 минут обработки по разнице масс прессовок до и после обработки, отнесенной к начальной массе прессовок, оценивают сравнительную устойчивость кромок прессовок к разрушению. Формуемость порошка зависит от формы, размеров и состояния поверхности частиц. Хорошая прессуемость облегчает и удешевляет процесс формования порошка, а хорошо формующиеся порошки дают прочные нессыпавшиеся формовки. Чем выше насыпная плотность порошка, тем лучше прессуемость и хуже формуемость.

4. ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для уплотнения порошков при формировании заготовок известно много методов. Но есть факторы, ограничивающие их применение. Немногие из них могут быть действенны в промышленных условиях. При создании новых способов формирования порошковых материалов стремятся к достижению однородного уплотнения заготовки по всему объему, минимальной пористости спеченного материала, увеличению масс изготавливаемых деталей и большего разнообразия их форм. Также необходимы повышение производительности и снижение себестоимости. Как правило, ни один из известных способов не удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям, поэтому в каждом случае необходим выбор оптимального при заданных условиях способа формирования.

Для формирования порошковых материалов применяют следующие основные методы: формирование без давления и уплотнение со статическим или динамическим давлением при комнатной или повышенной температуре. К формированию без давления можно отнести свободную засыпку в форму, утряску и вибрационное уплотнение, шликерное литье. Уплотнение со статическим или динамическим давлением: одно- или многостороннее статическое формирование деталей из порошка в матрицах через верхний и нижний пуансоны, спекание под давлением, изостатическое всестороннее уплотнение, экструзия, прокатка порошков, горячее прессование.

Прессование – это формирование тел путем приложения давления к порошку в закрытой форме или оболочке. Прессованием порошков получают полуфабрикаты (прессовки, брикеты) с размерами, необходимыми для получения изделий с учетом деформаций при последующих операциях (спекания, калибрования и т.п.). Прочность прессованных образцов должна быть достаточной,

чтобы они могли выдержать, не разрушаясь, перенос и упаковку перед спеканием.

Основные операции при подготовке порошков к прессованию: отжиг, рассев и смешивание.

Предварительный отжиг оказывает существенное влияние на структуру и технологические свойства порошков: снимает наклеп, понижает количество примесей и изменяет объемную характеристику. Низкотемпературный отжиг уменьшает, а высокотемпературный увеличивает насыпной вес порошка. Поэтому низкотемпературный нагрев несколько повышает, а высокотемпературный понижает удельные давления, необходимые для получения прессовок невысокой плотности.

Уменьшение количества примесей за счет восстановления окислов и выгорания углерода, снятие наклепа и изменение насыпного веса существенно улучшают прессуемость порошка. Отжигу подвергаются порошки, полученные методами механического измельчения, электролиза и разложения карбониллов. Классификация – это разделение порошков по величине частиц на фракции, которое проводят, как правило, в аппаратах, применяемых в химическом производстве. В порошковой металлургии используется ситовая классификация порошков с применением различных типов сит, основными из которых являются механические сита. Эффективные приборы для разделения (циклоны-сепараторы), имеющие простую конструкцию и высокую производительность. Работа этих аппаратов регулируется изменением скорости газового потока.

Смешивание порошков – одна из самых важных операций при изготовлении спеченных изделий. Важно обеспечить однородность смешивания, которое влияет на технологические режимы получения готового изделия и его свойства. Прессование порошковых материалов применяется для получения брикетов с размерами и формой, необходимыми для получения готовых изделий. Процесс

прессования состоит из следующих основных операций: расчет навески и дозировка шихты, засыпка шихты в матрицу пресс-формы, прессование, удаление брикета из пресс-формы.

Для расчета навески порошковых материалов применяют следующую формулу:

$$Q = V\gamma_k\theta K_1 K_2, \quad (27)$$

где V – объем готового изделия; γ_k – плотность беспористого материала; θ – относительная плотность изделия; K_1 – коэффициент, учитывающий потери порошка при прессовании (составляет 1,005 – 1,01 в зависимости от точности изготовления деталей пресс-формы); K_2 – коэффициент, учитывающий потери массы при спекании в результате восстановления окислов и выгорания примесей (составляет 1,01 – 1,03).

При прессовании многокомпонентных порошковых композиций их компактная плотность (γ_k), рассчитывается по формуле:

$$\gamma_k = \frac{100}{\frac{C_1}{\gamma_1} + \frac{C_2}{\gamma_2} + \dots + \frac{C_n}{\gamma_n}}, \quad (28)$$

где $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ – плотность отдельных компонентов, г/см³; C_1, C_2, \dots, C_n – содержание отдельных компонентов в шихте, % (по массе).

Обычно дозировку шихты проводят весовым или объемным методом, выбор которого определяется типом прессового оборудования.

Важным фактором при прессовании являются равномерное распределение порошка по пресс-форме и горизонтальность его поверхности. Вибрирование пресс-формы при заполнении её порошком приводит к перераспределению частиц и их более плотной

укладке. С расширением ассортимента спеченных изделий совершенствуется техника прессования и конструкция пресс-инструмента. Основными деталями пресс-формы являются:

- Матрица, которая обеспечивает формирование боковой поверхности прессовки и служит для размещения прессуемой навески порошка.

- Подставка или нижний пуансон, формирующие нижнюю поверхность прессовки и предотвращающие высыпание порошка из пресс-формы.

- Верхний пуансон, служащий для формирования верхней части прессовки и обжатия порошка.

В пресс-формах имеются разные вспомогательные приспособления: детали крепления, пружины, приспособления для засыпки и изъятия и т.д.

Применяемые в порошковой металлургии пресс-формы классифицируются: по эксплуатационным особенностям (стационарные и съемные); по принципу заполнения порошком полости матрицы (с объемной и весовой дозировкой); по принципу прессования (одно- и двустороннее); по конструкции матрицы (со сплошной и разъемной матрицей); по количеству формирующих гнезд (для неспециализированных и специализированных прессов); по методу прессования (для ручного, полуавтоматического и автоматического прессования); по количеству слоев в прессуемой детали (для однослойных и многослойных деталей); по конструкции пресс-формы, которая зависит от конфигурации прессуемой детали и ее размеров (от отношения высоты детали к ее диаметру или толщине стенки).

Существуют основные требования для конструирования пресс-форм: формирование детали заданных форм и размеров; обеспечение равномерной плотности во всех частях прессуемого изделия; обеспечение возможности наиболее простого изъятия изделия; надежность, экономичность и простота конструкции и обеспечение длительности срока службы.

Конструкция пресс-формы зависит от конфигурации и размера изготавливаемой детали, форму которой целесообразно максимально упростить. Число изменений по толщине и диаметру должно быть минимальным у прессуемой детали, указанные изменения не должны быть резким, а толщина – достаточной (0,8 мм и более).

Прессовки рекомендуется изготавливать без узких и длинных выступов или выемок, обратной конусности, острых углов и других форм, приводящих к ослаблению конструкции пресс-формы. Нужно предусматривать небольшие площадки на концах скосов и углов, что позволит устранить острые углы на концах пуансонов. При сопряжении поверхностей необходимо предусматривать радиус закругления, равный не менее 0,25 мм.

Для изготовления пресс-форм применяют инструментальные и износостойкие стали, легированные хромом, марганцем, вольфрамом и другими элементами. Твердость пуансонов должна быть немного ниже твердости поверхности рабочей полости матрицы. Для повышения износостойкости матрицы ее рабочие поверхности подвергают хромированию, сульфидированию и другим методам упрочнения. Широкое распространение получили матрицы из твердых сплавов. Твердые сплавы имеют высокую прочность на сжатие, однако плохо работают на растяжение, матрицы из них всегда стягиваются стальными обоймами.

Процесс прессования связан с изменением структуры и свойств порошков. При прессовании значительно увеличивается контакт между частицами порошка, повышается прочность, уменьшается пористость порошковых тел, измельчаются скопления частиц, а иногда и сами частицы, и происходит упрочнение частиц порошка. Даже очень небольшое уплотнение порошков вызывает увеличение контактной поверхности частиц и сопровождается необратимой де-

формацией, обуславливающей изменение структуры и свойств порошкового металла. При прессовании могут происходить одновременно упругая, хрупкая и пластическая деформации частиц. При сближении частиц происходит увеличение площади контактных участков, как без деформации частиц, так и с их деформацией; удаление частиц одна от другой вызывает уменьшение контактных участков и даже может привести к разрыву контакта; скольжение частиц сопровождается смещением контактных участков; перемещение частиц, связанное с их дроблением вследствие хрупкой деформации. В результате хрупкой деформации иногда разрушаются не только скопления частиц, но и сами частицы. Степень деформации частиц повышается с увеличением пластичности прессуемого материала и давления прессования. Результаты прессования находятся в зависимости от различных факторов. Деформация отдельных частиц порошка начинается уже при малых давлениях прессования, скольжение некоторых частиц наблюдается и при высоких давлениях прессования. Преимущественное значение для уплотнения порошка имеют перемещение частицы на первой стадии и их пластическая деформация на последней стадии, чем пластичнее металл, тем при более низких давлениях начинается уплотнение, связанное с деформацией частиц. Для металлов с высоким пределом текучести начальная и конечная стадии уплотнения сильно разграничены. Если подвергнуть прессованию засыпанные в цилиндрическую пресс-форму одинаковые по массе и высоте слои порошка, разделенные прокладками из тонкой фольги, то после уплотнения эти слои будут различаться по толщине и форме. По вертикали в направлении от места приложения давления каждый верхний слой будет тоньше (т.е. плотнее), лежащего ниже. Частицы у стенки внутренней полости матрицы пресс – формы продвинутся на меньшее расстояние, чем в центральной части брикета. В ори-

горизонтальном направлении в верхнем слое под прессующим пуансоном плотность нарастает от центра к периферии, а в нижнем слое наоборот – от периферии к центру. Неоднородное распределение плотности по объему прессовки обусловлено затратой части усилия прессования на преодоление внешнего трения частиц порошка о контактирующие с ними поверхности элементов пресс-формы (стенки внутренней полости матрицы и торцевые поверхности пуансонов).

Межчастичное трение, влияя на достигаемую при уплотнении плотность, не вызывает появления градиента плотностей по высоте и сечению прессовки.

Одна из причин наличия в средней части прессовки зоны большего уплотнения на некотором расстоянии по вертикали от ее верхней кромки связана с формой и направлением распространения очага деформации порошка в процессе прессования. Другая причина этого - выдавливание порошка из углов полости матрицы прессующим пуансоном в направлении результирующей сил внешнего трения частиц о стенку матрицы и торцевую поверхность пуансона.

Динамическое холодное прессование является наиболее распространенным в порошковой металлургии. Стальная матрица и пуансон выполняются приближенными к форме изделия. В зависимости от назначения изделий, давление прессования может варьироваться от нескольких МПа до их сотен. Такое давление создается с помощью стандартных прессовок.

Достоинства этого метода: простота конструкции; возможность автоматизации и механизации с высокой производительностью; высокая воспроизводимость размеров заготовок; удаление пластификаторов не требует проведения отдельной операции.

Недостатки этого метода: неоднородность распределения плотности; возможность появления расслоения заготовок за счет их пониженной плотности в центральной части; невозможность

изготовления изделий высокого класса точности без механической обработки и сложных форм заготовок; высокая стоимость пресс-форм.

Различают одностороннее и двустороннее холодное прессование порошковых композиций. Одностороннее прессование применяется для изготовления сплошных деталей простой конфигурации с отношением высоты к диаметру меньше двух, а при прессовании втулок с отношением высоты к толщине стенки – меньше трех.

При холодном одностороннем прессовании на порошок, засыпанный в пресс-форму давит пуансон, которому передается давление, развиваемое прессом (рис. 6). Давление будет больше на верхних слоях порошка, а минимальное давление будет в нижней части прессуемого материала. Под влиянием давления частицы порошка перераспределяются, образуя плотную упаковку, упруго деформирующуюся, уплотнение происходит за счет пластической деформации частиц или их хрупких разрушений. Эти явления частично перекрывают друг друга и могут протекать одновременно. Давление по высоте прессуемой детали становится неравномерным ввиду влияния сил трения порошка о стенку пресс-формы. Неравномерное распределение давления приводит к неравномерной плотности детали и к ухудшению ее качества. Чем больше отношение высоты к диаметру, тем больше будет колебание плоскости.

Давление прессования составляет 100 – 1000 МПа в зависимости от твердости порошка и формы изделия.

Холодное двустороннее прессование применяется, когда отношение высоты изделия к его диаметру не меньше единицы и не больше пяти, а отношение высоты изделия к толщине стенки не менее трех и не более семнадцати.

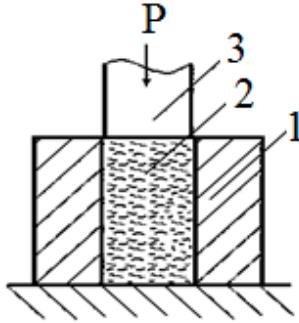


Рис. 6. Схема одностороннего холодного прессования:
1 – пресс-форма; 2 – прессуемый порошок; 3 – пуансон

Двустороннее прессование осуществляется взаимным движением навстречу друг другу пуансонов. Этот метод позволяет получать детали с отношением высоты к диаметру больше двух, т.к. увеличивается равномерность распределения плотности по высоте прессовки. При двустороннем прессовании для достижения одинаковой средней плотности требуется усилие на 30 – 40 % меньше, чем при одностороннем прессовании.

При двустороннем прессовании (рис. 7) плотность прессовки по высоте получается почти одинаковой. Преимуществом двустороннего прессования перед односторонним является возможность применения меньших давлений (на 30 – 40 % меньше, чем при одностороннем).

Давление прессования 100 – 1000 МПа в зависимости от твердости порошка и формы изделия. Прессование ведется на кривошипном или тихоходном гидравлическом прессе. При прессовании деталей сложной формы с переменным сечением по высоте необходимо обеспечить равномерное обжатие порошка по всему объему. Это достигается изменением нескольких пуансонов с независимым перемещением.

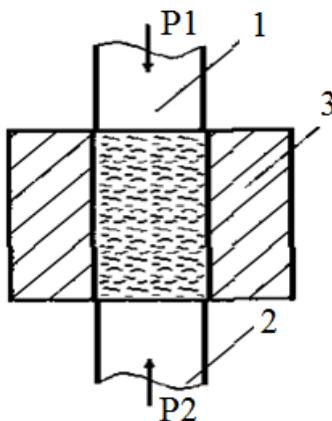


Рис. 7. Схема двустороннего холодного прессования:
1 – верхний пуансон; 2 – нижний пуансон; 3 – пресс-форма

Количество засыпаемого порошка строго дозируется (по весу или объему), засыпанный порошок обжимается до заданной плотности, и затем извлекается готовое изделие.

Метод прокатки порошков. Прокатка – метод обработки металлов давлением, при котором заготовка принимает нужные форму и размеры при пропускании ее между двумя вращающимися валами (валками), причем зазор между валами меньше толщины исходной заготовки. Для облегчения процесса обжатия заготовки нагревают. Способ прокатки применяется при формировании пористых лент и листов из осколочных порошков, которые после спекания применяются в основном для фильтров. Холодная прокатка или теплая прокатка проводятся в несколько проходов после горячей экструзии для создания оптимальной дислокационной структуры. На рисунке 8 показана схема прокатки порошкового материала.

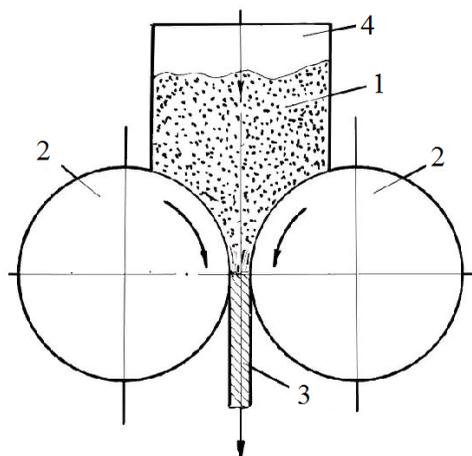


Рис. 8. Схема прокатки порошкового материала:
 1 – прессуемый порошок; 2 – валки;
 3 – готовая прессовка; 4 – бункер

Важнейшими параметрами прокатки порошковых материалов являются центральные углы, определяющие положение некоторых поперечных сечений очага деформации, под которым понимают объем порошка, расположенный между прокатными валками и боковыми стенками устройства, подающего порошок. Очаг деформации сверху ограничен сечением, в котором имеется контакт между порошком и обоими валками, а снизу – сечением выхода проката из зазора между валками. Выделяют несколько углов, характерных для прокатки порошка: угол подачи порошка, т.е. центральный угол, определяемый толщиной подачи порошка при вертикальной прокатке; граничный угол подачи порошка; угол прокатки, т.е. центральный угол, на длине дуги которого под силовым воздействием валков происходит формирование проката из порошка (этому углу отвечает сечение, в котором начинается формирование проката из

порошка); угол спрессовывания, который представляет собой центральный угол, определяемый толщиной проката на границе раздела между металлическим порошком и прокатанным материалом в очаге деформации (этот угол не имеет точной величины для данного порошка, т.к. в зоне уплотнения переход от сыпучего тела к жесткому пористому, способному сохранять форму без осыпания, происходит постепенно без какого-либо скачка, который мог бы характеризовать этот переход); нейтральный угол, определяемый положением нейтрального сечения, в котором находятся точки нулевого скольжения и окружная скорость валков равна скорости движения проката; угол упругого сжатия валков, который характеризует увеличение зоны деформации при прокатке порошка, что приводит к увеличению контакта валок – прокатываемый порошок до 20 – 25% от общей длины дуги в зоне уплотнения; угол стабилизации процесса прокатки, представляющий собой угол начального поворота валков (более 25 – 40°), после которого устанавливается процесс прокатки порошка.

При прокатке литого металла выполняется условие постоянства массы, плотности и объема заготовки до и после прокатки. При прокатке порошка в очаге деформации происходит сближение частиц и порошок уплотняется, т.е. объем исходного порошка в процессе прокатки изменяется, хотя объем, занимаемый собственно частицами деформируемого материала, остается постоянным; этот объем трудно измерить, но он может быть заменен массой, которая остается постоянной до и после прокатки порошка. Степень деформации частиц зависит от их формы. Частицы сферической формы деформируются меньше, чем частицы дендритной или игольчатой формы. Прочность порошкового проката зависит от формы частиц, механическое сцепление при их сближении играет важную роль;

при прочих равных условиях прокат из порошка, состоящего из частиц с сильно развитой поверхностью, обладает наибольшей прочностью.

На процесс прокатки большое влияние оказывает сыпучесть порошка: чем она лучше, тем легче вести процесс прокатки. При плохой сыпучести и неправильно выбранной скорости прокатки (линейная скорость поверхности валков существенно выше скорости поступления порошка в очаг деформации) порошок не прокатывается в сплошную заготовку.

Толщина и плотность проката зависят от химического и гранулометрического состава порошка, формы его частиц, конструкции дозатора порошка, давления порошка на валки, состояния поверхности валков и скорости их вращения, направления прокатки и др. факторов. Плотность проката уменьшается с увеличением его толщины и уменьшением коэффициента спрессовывания. Плотность проката можно повысить увеличением уровня порошка над зоной деформации, вакуумированием, механической принудительной подачей порошка, повышением шероховатости валков и др. способами.

Порошок можно прокатывать в холодном (прокатка при комнатной температуре) или нагретом состоянии. Прокат спекают в печах непрерывного действия в защитной атмосфере. В некоторых случаях после спекания применяют ряд повторных уплотняющих прокаток и спеканий, обеспечивающих получение проката с заданными свойствами. Методом прокатки порошковых материалов можно получать многослойный прокат. Для этого различные порошки или порошки и компактный листовой материал прокатывают одновременно. Можно также совместно прокатать две или более ранее прокатанных полос. Эффективна прокатка порошка в вакууме или инертной среде. Также проводят горячую прокатку порошка, находящегося в герметичном контейнере (оболочке); применение оболочек или вакуума способствует защите порошка от загрязнения

кислородом, азотом и др. газами, применяется при прокатке химически активных или особо чистых материалов.

Вибрационное формование

Применение вибрации при засыпке и утряски порошка в пресс-форме или в процессе уплотнения позволяет значительно уменьшить давление прессования и повысить равномерность получаемых прессовок сложной формы. При формовании данным методом порошок приобретает свойства, подобные жидкостям, увеличивая свою плотность. Положительное воздействие вибрации на процесс уплотнения порошка связано с преобразованием исходной структуры (например, разрушением арок) и улучшением взаимоподвижности частиц, в результате чего достигается высокая плотность их укладки (90% и выше от теоретически возможной).

Наиболее эффективно вибрация проявляется при уплотнении порошков, представляющих собой набор фракций частиц различного размера. Если рассматривать многофракционную смесь из крупных, средних и мелких частиц, то для получения наиболее плотной укладки размер частиц каждой последующей фракции должен быть в 5 – 10 раз меньше размера частиц предыдущей фракции.

Способы вибрационного формования различают по следующим основным признакам:

- По характеру динамического воздействия на прессуемый порошок (вибрационное и виброударное формование).

- По соотношению между статической и динамической составляющими усилия прессования (силами трения, препятствующими перемещению частиц, и вибрационными силами, способствующими преодолению сил трения).

- По характеру процесса: дискретное (прерывистое) вибрационное формование в закрытом пресс-инструменте; непрерывное вибрационное формование (в установках шликерного формования, прокатки порошка и др.).

- По схеме (циклограмме) процесса.

Уплотнение порошков под воздействием вибрации происходит достаточно быстро, в основном не более чем за 30 с. Оптимальная укладка частиц достигается, как правило, за 2 – 10 с. Увеличение времени вибропрессования больше оптимального дает незначительное повышение плотности прессовки и приводит к существенному возрастанию внутренних напряжений. С увеличением объема прессовки с 10 до 100 см³ длительность вибровоздействия, необходимая для достижения одинаковой плотности укладки частиц по объему заготовки, возрастает всего примерно в 1,5 – 2,0 раза. Длительность укладки частиц существенно зависит от их формы (чем частицы ближе по форме к сферической, тем быстрее уплотняется порошок) и гранулометрического состава порошка (частицы одинакового размера уплотняются хуже, чем порошок, содержащий частицы разного размера). Для уменьшения сил трения между частицами в процессе уплотнения применяют смазки, количество которых не должно быть большим (в противном случае произойдет существенное снижение прочности формовки из-за разобщения частиц толстыми пленками смазки). При введении в состав порошка смазки плотность прессовок повышается примерно на 6 – 12 %. Недостатком вибропрессования металлургических материалов является необходимость использования большего количества связующего и воды для придания смеси высокой подвижности. Избыток воды, удаляемый при сушке прессовок, способствует повышению пористости.

Метод динамического горячего прессования

Горячее прессование осуществляется в закрытых пресс-формах при повышенных и высоких температурах и возрастающем до заданной величины давлении. С повышением температуры уменьшается величина давления, необходимого для уплотнения порошка.

Метод горячего прессования позволяет получать изделия из порошков, не поддающихся формованию или спеканию обычными способами. При горячем прессовании увеличение контакта между частицами достигается: за счет их деформации внешними силами; собственной температурной подвижностью атомов.

При горячем прессовании можно получить материал плотности, приближенной к теоретической, и со свойствами компактных металлов. Механические свойства материала повышаются с ростом прилагаемого давления до достижения стопроцентной плотности. При дальнейшем повышении давления свойства практически не изменяются. Чем выше температура, тем ниже давление, при котором достигается постоянство свойств изделий. Давление, необходимое для получения изделий определенной плотности, при высоких температурах составляет 0,1 – 0,2 давления холодного формования. Горячее прессование осуществляется преимущественно на гидравлических прессах. Оно производится в пресс-формах, изготовляемых из жаропрочных сплавов (для низких температур прессования – до 1000°C), либо из графита для высокотемпературного прессования. При горячем прессовании совмещаются процессы формования и спекания изделий в пресс-формах, нагреваемых до нужной температуры (как правило, до реализации пластических свойств материалов).

Достоинства этого метода: хорошие механические (прочностные) характеристики получаемых изделий; минимальные допуски по размерам заготовок; относительно невысокие рабочие давления; сокращение времени спекания.

Недостатки этого метода: необходимость применения жаропрочных дорогостоящих пресс-форм, их быстрый износ; невысокая производительность.

Горячее динамическое прессование применяется при изготовлении особо ответственных изделий. При этом достигаются равные

показатели плотности и прочности материала по всему объему, а также необходимые размеры деталей. Метод позволяет получать практически безотходные изделия.

Метод изостатического формования

Изостатическим называют прессование в эластичной оболочке под действием всестороннего сжатия. Если сжимающее усилие создается жидкостью, прессование называют гидростатическим, а если газом – газостатическим. При гидростатическом прессовании порошок засыпается в резиновую оболочку, помещают её в рабочую камеру гидростата, в которой создают требуемое давление жидкостью (рис. 9) с помощью насоса высокого давления.

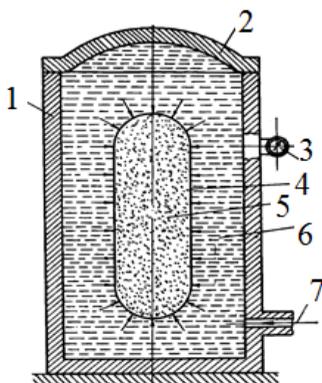


Рис. 9. Схема гидростатического прессования порошков:
1 – корпус камеры гидростата; 2 – крышка; 3 – манометр;
4 – эластичная оболочка; 5 – порошковая шихта; 6 – жидкость;
7 – подача жидкости от насоса высокого давления

В качестве жидкости может использоваться масло, вода, глицерин. При этом виде прессования почти отсутствует трение частиц порошка о стенки оболочки, так как те из них, которые прилегают к оболочке, перемещаются вместе с ней. Равенство и равномерность

сжимающих усилий во всех направлениях приводит к тому, что боковое давление равно единице. Плотность различных участков получаемой прессовки практически одинаково.

Порошок, находящийся в оболочке, до приложения к нему давления подвергают вибрации для обеспечения равномерной плотности засыпки и дегазации, так как воздух, имеющийся в порах засыпки, будет препятствовать уплотнению.

Гидростатическим формованием получают цилиндры, трубы, шары и др. изделия сравнительно простой и весьма сложной формы массой от нескольких грамм до нескольких сотен килограмм.

При гидростатическом формовании обеспечивается равномерная плотность заготовок и устраняется анизотропия их структуры, которая при прессовании в пресс-форме связана с ориентированным расположением частиц при одноосном сжатии и проявляется в неодинаковых значениях усадки, прочности, газопроницаемости и др. характеристик прессовок в различных направлениях.

К сложностям гидростатического прессования следует отнести трудности получения прессовок размерами близкими к заданным и необходимость применения механической обработки при изготовлении изделий точных форм и размеров, низкую производительность процесса.

Другим вариантом изостатического формования является обжатие порошкового тела под действием газа (гелия, аргона и др.), которое проводят в деформируемой оболочке и часто называют газостатическим. В большинстве случаев такому формованию подвергают не порошок, а предварительно полученную из него тем или иным способом заготовку.

Весьма упрощенным вариантом всестороннего обжатия порошка является формование в толстостенной (10 – 20 мм) эластичной оболочке, помещенной в пресс-форму и подвергающейся одностороннему или двустороннему давлению. Материал оболочки

должен: обладать способностью принимать и сохранять определенную форму, соответствующую форме заготовки; вести себя подобно жидкости, что необходимо для равномерной передачи давления на порошок; иметь определенную упругость, обеспечивающую возвращение оболочки в первоначальное положение после снятия давления; не склеиваться или не схватываться с порошком; быть долговечным и дешевым, позволяя многократное использование. Оболочки можно изготавливать из парафина, воска, водного раствора желатина с добавками глицерина, эпоксидных смол и резиновой массы. Схема изостатического прессования порошкового материала представлена на рисунке 10.

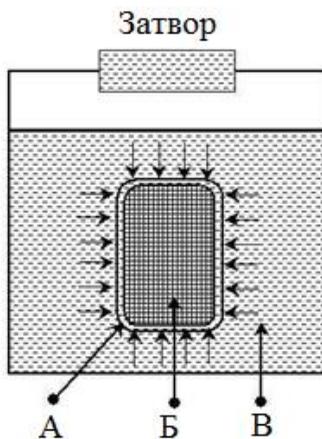


Рис. 10. Схема изостатического прессования:
А – оболочка; Б – заготовка; В – рабочая жидкость

Достоинства этого метода:

- Равномерность распределения давления и плотности в заготовке за счет всестороннего (изостатического) сжатия.
- Отсутствие потерь на трение и необходимости в пластификаторах.

- Отсутствие коробления при спекании.
- Произвольные соотношения высоты и поперечного сечения заготовок.

Недостатки этого метода:

- Неточность размеров получаемых заготовок.
- Шероховатость их поверхности.
- Недостаточно высокая производительность оборудования.

К недостаткам можно отнести и весьма высокую стоимость изготовления и эксплуатации высокотемпературных газостатов, применение которых оправдано с экономической точки зрения только для очень ответственных и дорогостоящих изделий или для материалов, которые не представляется возможным сформовать другими методами.

В некоторых случаях прибегают к приёму изостатической допрессовки заготовок, полученных обычным прессованием, что дает значительный эффект повышения их плотности и равномерности её распределения в объёме.

Прессование взрывом

Сущность метода заключается в том, что формование порошка осуществляется динамическим воздействием газов, образующихся в результате взрыва. Формование порошковых материалов с помощью взрыва можно осуществлять либо по схеме бегущей волны (рис. 11) или по схеме «паука» (рис. 12).

Преимущества метода формования порошковых материалов взрывом заключается в том, что этот метод обеспечивает возможность получения весьма плотных заготовок достаточно больших размеров. Этот метод позволяет формовать «жесткие» порошки, плохо поддающиеся этому процессу в статических условиях. Поверхность порошков обладает определенной гидродинамической неустойчивостью при прохождении бегущих по поверхности прес-

суемого порошка ударных волн. Поэтому на границе раздела необходимо иметь разделительный слой в виде фольги, металлического листа, передающей среды или жесткого стального пуансона. Разделительный слой предохраняет прессуемый порошок от засорения.

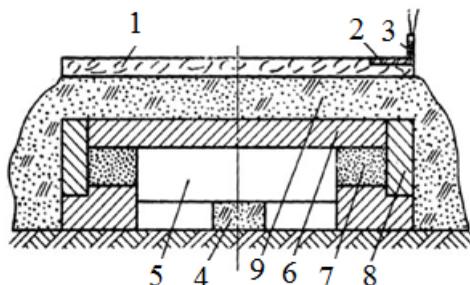


Рис. 11. Схема процесса формования по варианту «бегущей волны»:

- 1 – заряд; 2 – ограничительное кольцо; 3 – электродетонатор;
- 4 – подставка; 5 – внутренний стержень; 6 – пуансон;
- 7 – формуемый порошок; 8 – матричное кольцо; 9 – засыпка

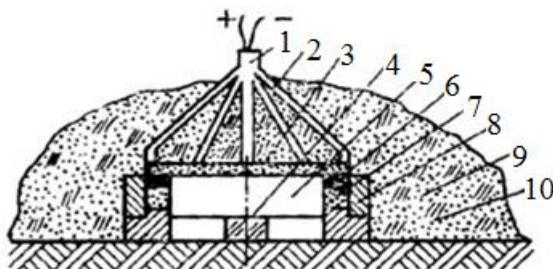


Рис. 12. Схема процесса формования по варианту «паук»:

- 1 – запал; 2 – корзина; 3 – заряд; 4 – неподвижный пуансон;
- 5 – внутренний стержень; 6 – формуемый порошок;
- 7 – прокладка; 8 – матричное кольцо; 9 – засыпка;
- 10 – нижняя подставка

По характеру разделительного слоя применяются следующие основные варианты формования:

- Прессование с использованием передающей среды с невысокой акустической жесткостью (воздух, резина, вода, парафин, песок и др.).

- Прессование без передающей среды.

- Прессование с использованием жесткого пуансона.

Материал основания, на котором производится прессование порошка, может быть жестким (жесткость выше жесткости прессуемого порошка) или мягким (жесткость меньше или равна жесткости порошка).

При прессовании порошков взрывом нарастание и последующее падение давления и скорости частиц прессуемого порошка в волне сжатия, возникающей в прессуемом материале, происходит без резкого скачка. Малые давления в этом процессе распространяются с более высокой скоростью, чем большие давления. При прессовании порошков взрывом действуют взрывные волны (волны сжатия). Одним из основных отличий прессования порошков взрывом от статического в пресс-формах является то, что переукладка частиц, их разрушение и сжатие материала частиц порошка протекают почти одновременно. Вторым существенным отличием является адиабатическое сжатие воздуха, находящегося между частицами порошка, что приводит к довольно значительному нагреву порошкового материала, и, как следствие этого, происходит улучшение схватывания частиц. Метод формования взрывом обеспечивает получение брикетов с более высокими прочностными показателями, чем при обычном статическом прессовании, при одной и той же плотности брикетов, что объясняется увеличением суммарной площади металлических контактов при взрывном деформировании. При прессовании порошков взрывом активно разрушаются окисные поверхностные пленки, что способствует

улучшению контактов и повышению прочности. В процессе прессования порошков взрывом происходит значительно больший наклеп частиц и поэтому величины остаточных напряжений II рода больше, чем при статическом прессовании.

Прессование порошков взрывом приводит к тому, что в прессовке появляется значительно большее число несовершенств, чем при статическом деформировании, что способствует более активному процессу спекания и повышению механических свойств спеченных материалов.

5. СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ

Операция спекания заключается в термической обработке (ниже температуры плавления основного компонента) заготовок, сформированных прессованием порошков или другим путем. Для получения необходимых свойств иногда проводят дополнительную обработку после спекания. Спекание – это нагрев и выдержка порошковой прессовки (формовки) при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств. Под спеканием понимают термическую обработку, приводящую к уплотнению свободно насыпанной или спрессованной массы порошка. Спекание сопровождается протеканием физико-химических процессов, которые обеспечивают заполнение пор. Для однокомпонентных систем технологическая температура спекания составляет 0,6 – 0,9 от температуры плавления основного компонента. Многокомпонентные системы спекают при температуре, равной или немного большей, чем температура плавления наиболее легкоплавкого компонента. Спекание является заключительной технологической операцией, которая и определяет сущность метода порошковой металлургии. В процессе проведения спекания порошковая формовка превращается в прочное порошковое тело со свойствами, приближающимися к свойствам компактного беспористого материала.

Во время спекания происходит: изменение размеров, структуры и свойств исходных порошковых тел; протекают процессы граничной, поверхностной и объемной диффузии; наблюдаются различные дислокационные явления; осуществляется перенос через газовую фазу; протекают химические реакции и различные фазовые превращения; имеет место релаксация микро- и макронапряжений; идут процессы рекристаллизации, т.е. наблюдается рост зерна материала.

При спекании иногда наблюдается нарушение процесса усадки. Это нарушение выражается в недостаточной степени усадки или в увеличении объема. Причинами этого является: снятие упругих остаточных напряжений после прессования, наличие невосстанавливающихся окислов, фазовые превращения и выделение адсорбированных и образующихся при химических реакциях восстановления окислов газов. Рост объема спекаемых тел наблюдается при образовании закрытой пористости и объеме пор более 7% (когда расширение газов в закрытых порах вызывает увеличение объема). Пленки невосстанавливающихся окислов тормозят процессы диффузии, препятствуя усадке. Рекристаллизация при спекании приводит к росту зерен и уменьшению суммарной поверхности частиц, что энергетически выгодно. Однако рост зерен ограничен тормозящим влиянием посторонних включений на поверхностях зерен: порами, пленками, примесями. Различают межчастичную и внутризеренную рекристаллизацию.

Основные факторы, оказывающие влияние на ход спекания: свойства исходных порошков, давление прессования, температура спекания, длительность спекания, атмосфера спекания. Спекание проводят в печах.

Спеченные изделия применяются в автомобилестроении, электротехнической, авиационной промышленности, электронной технике, машиностроении и др.

Свойства исходных порошков (величина частиц, их форма, состояние поверхности, тип окислов и степень совершенства кристаллического строения) определяют скорость изменения плотности и свойства спрессованных изделий. При одинаковой плотности спеченных изделий механические и электрические свойства тем выше, чем мельче были частицы порошка. Шероховатость поверхности частиц и дефекты кристаллического строения способствуют усилению диффузии, увеличению плотности и прочности изделия.

Структура изделий, спеченных из тонкоизмельченных порошков, отличается наличием большого числа крупных зерен, образовавшихся в результате рекристаллизации при спекании. Увеличение давления прессования приводит к уменьшению усадки (объемной и линейной), повышению всех показателей прочности - сопротивлению разрыву и сжатию, твердости. С повышением температуры плотность и прочность спеченных изделий возрастает тем быстрее, чем ниже было давление прессования. Обычно температура спекания составляет 0,7 – 0,9 от температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента, входящего в состав шихты (смеси порошков). Выдержка при постоянной температуре вызывает сначала резкий, а затем более медленный рост плотности, прочности и др. свойств спеченного изделия. Наибольшая прочность достигается за сравнительно короткое время и затем почти не увеличивается. Время выдержки для различных материалов длится от 30 – 45 минут до 2 – 3 часов. Атмосфера спекания влияет на показатели качества. Плотность изделий выше при спекании в восстановительной, чем при спекании в нейтральной среде. Быстро проходит спекание в вакууме, которое по сравнению со спеканием в нейтральной среде обычно начинается при более низких температурах и дает повышенную плотность изделия.

Температурный интервал спекания делится на три этапа. На первом этапе (температура до 0,2 – 0,3 от температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента) плотность почти не изменяется, удаляются пластифицирующие присадки и адсорбированные поверхностью частички газа, частично снимаются остаточные напряжения (1-го и частично 2-го рода), ослабляется физическое взаимодействие между частицами порошка. На втором этапе (температура около 0,5 от температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента) развиваются процессы восстановления окислов и удаления газообразных продуктов. Плотность может несколько

снижаться. Третий – высокотемпературный этап (температура около 0,9 от температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента) – интенсивного спекания, характеризуется значительным увеличением скоростей диффузионных процессов, рекристаллизации, развитием полностью металлических контактов, существенным увеличением плотности материала.

Порошковые формовки обычно спекают в среде защитного газа или в вакууме. Применение защитных газовых атмосфер и вакуума необходимо для предохранения порошковой формовки от окисления при нагреве, а также для восстановления оксидных пленок, которые всегда имеются на поверхности порошковых частиц. Окисление при спекании недопустимо, поскольку оно препятствует упрочнению порошковых тел и тормозит усадку. Источником кислорода при спекании могут быть: кислород воздуха, пары воды в защитном газе, оксиды в спекаемом порошке и др. Металл не окисляется в газовой атмосфере в том случае, когда парциальное давление кислорода меньше упругости диссоциации оксидов этого металла при температуре изотермической выдержки. Особенно трудно защитить от окисления при спекании металлы с низкой упругостью диссоциации оксидов (алюминий, титан и др.). Характеристика некоторых применяемых при спекании газовых сред приведена в таблице 3.

Таблица 3. Характеристика некоторых применяемых при спекании газовых сред

Защитная среда	Содержание компонентов, % (объем)						Точка росы, °С
	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂ (≤)	
Водород технический	9,8	-	-	-	-	0,2	-30
Аммиак диссоциированный	75	25	-	-	-	-	-40

Природный газ конвертированный	75-76	0,5-1	22-23	1-2	0,5	-	+20
Эндогаз	38-40	38-42	8-20	1	1	-	от +20 до -20
Экзогаз богатый	15-18	63-70	0-13	4-5	1	-	от 20 до 0
Азот, высший сорт	-	$\geq 99,994$	-	-	-	0,005	-60
Аргон техниче- ский, высший сорт	-	$\leq 0,008$	-	$\leq 0,001$	-	0,001	-55

Обычно применяемые защитные среды перед подачей в рабочее пространство печи дополнительно очищают от свободного кислорода, влаги и углекислого газа. Для очистки от кислорода газ пропускают через трубку с медной стружкой или губкой, нагретой до 400 – 500°C. Можно обеспечить и более высокую степень очистки, пропуская газ через нагретый до 900 – 1000°C пористый ферромарганец, ферросилиций, или губчатый титан. При 450 – 550°C кислород активно поглощается кальцием, а при 650 – 750°C кальций поглощает азот. Водород пропускают через специальный аппарат с палладиевым катализатором, который обеспечивает взаимодействие кислорода с водородом при комнатной температуре и удаление кислорода в виде воды. Углекислый газ удаляют, пропуская газ через водные растворы этаноламинов. Осушку защитных газов от паров воды осуществляют прокачкой газа через адсорберы с силикагелем или алюмогелем. Для анализа состава защитных га-

зов используют разные типы газоанализаторов. При спекании в вакууме газы удаляются из порошка значительно быстрее, полнее и при более низких температурах. Вакуум не только защищает порошковую формовку от окисления, но и способствует восстановлению оксидов. Углерод, содержащийся во многих порошковых смесях восстанавливает оксидные пленки порошковых частиц, этот процесс в вакууме протекает гораздо интенсивнее и при более низких температурах. Более полно и быстро в вакууме испаряются летучие примеси. Положительное влияние вакуума особенно заметно при жидкофазном спекании. В этом случае улучшается смачивание тугоплавкого компонента и быстрее происходит уплотнение порошковой формовки.

Развитие практически всех отраслей металлургической промышленности связано с интенсивным использованием вакуумной техники. В металлургии – печей и средств внепечной обработки в технологических процессах, обеспечивающих выплавку высокочистых металлов и сплавов. В порошковой металлургии вакуумная технология находит применение для завершающей стадии компактирования – спекания твердых сплавов, постоянных магнитов и пр. Вакуумные процессы электроннолучевой и термодиффузионной сварки позволяют получать неразъемные соединения приборов, деталей конструкций машин и сооружений в электронной, автомобильной и др. отраслях промышленности.

Спекание металлических и керамических порошковых материалов является одной из важнейших технологических операций, применяемых в порошковой металлургии. Методом спекания изготавливаются конструкционные детали машин и механизмов; фильтры для очистки жидкостей и газов, уплотнительные материалы для газовых турбин, вакуумного и другого оборудования, контакты, магниты, ферриты для изделий электро- и радиотехнической

промышленности и пр. Процессу спекания способствуют: использование мелкодисперсных и неокисленных порошков, высокая температура порошков перед прессованием и максимально возможное уплотнение прессовок давлением.

Спекание связано с взаимной диффузией атомов в местах соприкосновения частиц. Взаимное проникновение атомов металла ускоряется при повышении температуры и применении прессования порошка металла. Порошки активных металлов можно спекать только в условиях вакуума, так как при этом на поверхности отдельных частиц не образуются пленки окислов, не остаются адсорбированные газы и водяной пар.

В вакууме одновременно устраняются некоторые летучие примеси, ранее имевшиеся окислы восстанавливаются.

Для восстановления можно подавать в печь регулируемое количество водорода. Спекание в вакууме применяют в порошковой металлургии при изготовлении деталей ответственного назначения для электроники и изделий из тугоплавких металлов (тантал, ниобий молибден, вольфрам), из твердых сплавов и металлокерамики, из бериллия и т.п.

Для спекания применяют печи сопротивления и индукционные печи. При использовании для спекания индукционных печей в целях экономии энергии устраивается специальная защита от излучения.

Для спекания применяют индукционные печи с расположенной снаружи индукционной катушкой. В этом случае цилиндр изготавливают из кварца, и вокруг кварцевой трубки наматываются витки катушки. Такая печь пригодна для спекания твердых сплавов и для термообработки металлических порошков. Тепловая изоляция в виде крошки заполняет пространство между кварцевой трубкой и тиглем. Средний полезный объем 15 и 40 л при рабочей температуре около 2000°C.

Установки для спекания материалов снабжены специальными гидравлическими прессами. Такие прессы могут создать давление на материал до 20 кН. Высоковакуумные прессы для спекания позволяют соединять порошки сплавов, металлов и различных металлических соединений, имеющих приблизительно равную плотность без каких-либо дополнительным связующих материалов.

Инертные газы в зависимости от характера процесса могут выполнять различные функции:

- Создавать пассивную среду, исключаящую изменение состава и поверхностной структуры нагретых металлов или других химически активных материалов.

- Регулировать скорость химических реакций, зависящую от концентрации активных газов или паров.

- Десорбировать (выделять) растворенные газы из расплавленных металлов путем барботажа гелия.

- Обеспечивать интенсивный теплоотвод.

- Обеспечивать получение крайне низких температур (жидкие неон и гелий).

- Создавать среду для различных источников света и других приборов электровакуумной техники, а также выполнять многие другие функции в измерительной технике, медицине и т.д.

Применение инертных газов для многих областей потребовало изменения понятий о чистоте газов; содержание в них примесей даже такого малоактивного газа, как азот, не должно превышать 30 миллионных долей, а примесей кислорода – не более 5 – 6 миллионных долей. Современная техника обеспечивает получение больших количеств инертных газов высокой чистоты – 99,999%, но стоимость чистых инертных газов высока, и в каждом конкретном случае при возможности выбора следует с учетом всех факторов оценить, что предпочтительнее – вакуумная среда или среда инертного газа. Получение и сохранение глубокого вакуума в больших емкостях – крайне сложная и дорогостоящая операция.

Инертная среда не только может часто заменять вакуум, но имеет ряд важных технических преимуществ; так, наряду с созданием пассивной среды инертные газы одновременно выполняют динамические функции: выносят пары, не являющиеся целевыми продуктами данного процесса, в атмосферу, создают требуемый тепловой режим.

Спекание изделий проводят в среде азота с кислородом, парциальное давление кислорода изменяют в зависимости от температуры. Общее давление смеси находится на неизменном уровне, несколько превышающем атмосферное. Когда температура в печи 1150 – 1200°C, парциальное давление кислорода в смеси может лежать в пределах 0,65 – 20 кПа. При понижении температуры давление кислорода снижают плавно или ступенчато, чтобы оно при 200°C оно составляло 0,27 – 0,027 кПа. Такой способ осуществляется в туннельных печах непрерывного действия. Содержание кислорода в различных зонах печи контролируется газоанализаторами и в пересчете на парциальное давление кислорода должно быть, как в вакуумных печах. Чистота азота должна быть высокой и содержать кислорода не более 0,01%.

Преимущество инертных газов (аргона и гелия) в том, что они не вступают в химические реакции с расплавленными и твердыми металлами.

Атмосфера спекания существенно влияет на результаты. Сравнение результатов спекания, проводимого в различных средах, свидетельствует о том, что при спекании в восстановительной среде достигается большая плотность, чем при спекании в нейтральной среде. Это объясняется химическим воздействием восстановительной среды на оксидные пленки, приводящим к их уничтожению. Благодаря этому активизируется миграция атомов металла к контактными участкам соприкасающихся частиц.

Водород является одной из наиболее распространенных сред спекания. Однако его применение в качестве защитной среды ограничивается из-за высокой стоимости и взрывоопасности. Поэтому водород используют в тех случаях, когда применение других сред невозможно, например, в производстве тугоплавких сплавов, высокомагнитных материалов, изделий специального назначения и т.д.

Физико-механические свойства спеченных материалов зависят от многих факторов, например, формы и размеров пор, площади контакта частиц, плотности спрессованного брикета или заготовки. Наиболее заметное влияние на качество спеченных изделий оказывают технологические параметры спекания: температура, давление, экспозиция. На начальном этапе роста температуры спекания механические свойства образцов изменяются быстрее благодаря восстановлению оксидов на поверхности спекаемого тела. Релаксация напряжений приводит к формированию контакта между спрессованными частицами. По мере роста температуры спекания интенсифицируются диффузионные процессы, приводящие к увеличению прочности контактов, сглаживанию рельефа пор и быстрому увеличению физико-механических свойств. Однако релаксация напряжений и фазовые переходы могут приводить к разрыву контактов между частицами и росту спекаемых тел. Увеличение прочности спекаемого тела при низких температурах объясняется тем, что прочность чувствительна к площади контакта между частицами. Наиболее интенсивный рост прочности и пластичности при увеличении температуры спекания обуславливается их чувствительностью к форме пор. С увеличением температуры и экспозиции происходит интенсивное сглаживание рельефа пор, они приобретают более сферичную форму. Электромагнитные свойства и теплопроводность определяются в основном плотностью материалов и поэтому их изменения аналогичны изменению плотности материала в процессе спекания.

Магнитная проницаемость и коарционная сила чувствительны к состоянию границ между зёрнами и размеру зёрен, которые существенно изменяются с увеличением температуры и экспозиции спекания. В изделиях с плотностью ~ 80% расширение воздуха в порах может создавать давления, значения которых достигают 16 атм. Давление воздуха в защемленных порах и спекании проявляется больше в высокоплотных материалах. Существенное влияние на качество спекаемых изделий оказывает скорость нагрева. Высокие скорости нагрева могут приводить к короблению изделий, а в отдельных случаях к разрушению. Это наблюдается при спекании тонких порошков, окисленных порошков и обуславливает расширение воздуха в порах. Температурный напор определяется как разность между требуемой температурой и температурой спекаемого тела.

Время выдержки обеспечивает температурное проталкивание приспособлений с изделиями в рабочие части печи. Нагрев спекаемых изделий должен осуществляться постепенно. В противном случае – сначала происходит нагрев наружных частей изделия, а внутренние слои остаются холодными, что приводит к появлению трещин. Это относится к спеканию однофазных материалов. При спекании многокомпонентных систем на свойства спеченных материалов оказывают влияние, как указанные выше факторы, так и структура материала, его гомогенность. Поэтому выбирают такие режимы спекания, чтобы обеспечить растворение элементов многокомпонентной системы равномерно во всем объеме прессовки. На практике это достигается увеличением выдержки спекания по сравнению с однофазными системами примерно в 2 – 3 раза и использованием в шихтах легированных порошков.

При спекании может появиться брак, вызванный нарушением технологии, и брак предыдущих операций изготовления порошка,

порошковых смесей и формовок. Наиболее часто встречаются следующие виды брака при спекании: скрытый расслой, коробление и искажение формы, пережог, недопекание, окисление, корочка вспучивание, выпотевание, диффузионная пористость, обезуглероживание, сажистый налет, сульфидная пленка, разъедание и шероховатость поверхности.

6. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные материалы (КМ) – многокомпонентные гетерофазные материалы, состоящие из полимерной, металлической, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Матрица придает требуемую форму изделию, влияет на формирование свойств КМ материала, защищает армирующую фазу от механических повреждений и др. воздействий среды. Свойства матрицы определяют технологию процесса получения КМ и ее эксплуатационные свойства.

Армирующие компоненты должны быть равномерно распределены в матрице, обладать высокой прочностью, твердостью и модулем упругости и превосходить матрицу по указанным показателям. В качестве армирующих компонентов применяются интерметаллидные соединения, оксиды, нитриды, карбиды и др., значительно отличающиеся от матрицы по физико-химическим и механическим свойствам. Подбором состава, свойств матрицы и армирующего компонента, их соотношения, ориентации армирующего компонента можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. Характерной особенностью КМ является возможность объединения требуемых свойств отдельных компонентов и проявление ими особых (новых) свойств, отличных от свойств компонентов.

Композиционные материалы должны обладать следующими признаками:

- Представлять собой сочетание двух или более разнородных составляющих с четкой границей раздела между ними.
- Обладать свойствами, которые отсутствуют у компонентов в отдельности.

- Состав, форма, распределение компонентов в КМ выбираются заранее.

- КМ должны быть однородны макроскопически, но не однородны в микромасштабе.

По морфологии армирующих компонентов различают следующие КМ:

- Нульмерные (дисперсно-упрочненные), армированные частицами различной дисперсности, распределенными в матрице.

- Одномерные (волоконистые), армированные однонаправленными непрерывными или короткими волокнами.

- Двухмерные (слоистые), содержащие одинаково ориентированные упрочняющие ламели или ленты.

По распределению армирующих компонентов или по схеме армирования можно выделить КМ с одноосным (однонаправленным), двухосным (плоскостным) и трехосным (объемным) армированием.

По дисперсности армирующих компонентов КМ различают: нанокompозиты (размер ячейки армирования, диаметр частиц до 100 нм); субмикрoкомпозиты (размер ячейки армирования, диаметр волокон или частиц до 1 мкм); микрoкомпозиты (размер ячейки армирования, диаметр волокон или частиц, толщина слоев от 1 до 100 мкм); макрогетерогенные композиты, или макрокомпозиты (диаметр или толщина армирующих компонентов более 100 мкм).

По предельной температуре эксплуатации и в зависимости от материала матрицы КМ делятся на следующие группы:

- КМ с полимерной матрицей (до 150 °С).

- Металлические КМ с интервалом работы от криогенных температур до 450°С для металлических матриц с низкой температурой плавления (Al, Mg) и до 1000°С для металлических матриц с высокой температурой плавления (Ni, Cr, Ti).

- КМ со стеклянной и стеклокерамической матрицей (до 900°С в зависимости от типа армирующего наполнителя).

- КМ с керамической матрицей (свыше 1000°C).

КМ с металлической матрицей (металломатричные) по сравнению с КМ на базе полимерных, керамических и др. матриц обладают преимуществами, которые важны при применении их в качестве функциональных и конструкционных материалов. Эти преимущества создаются благодаря комбинации следующих свойств: высокой прочности; высокого модуля упругости; высокой ударной вязкости; малой чувствительности к изменениям температуры или тепловым ударам; высокой поверхностной стойкости и малой чувствительности к поверхностным дефектам; высокой электропроводности и теплопроводности, хорошей технологичности при конструировании, производстве, обработке давлением и формоизменении, соединении и окончательной механической обработке.

В зависимости от состояния матрицы в процессе получения КМ различают КМ, полученные жидкофазными и твердофазными методами. К жидкофазным методам относятся литейно-металлургические способы приготовления сплавов, направленная кристаллизация расплавов эвтектических систем и пропитка порошковых преформ матричными расплавами. К твердофазным относятся методы, основанные на процессах порошковой металлургии (прессование, экструзия, уплотнение взрывом, диффузионная сварка и т.д.). Жидкофазные процессы получения КМ и изделий из них обладают значительными преимуществами: технологичностью производства, универсальностью, возможностью металлургической обработки в процессе приготовления сплава, экономичностью. Литейные технологии позволяют получать заготовки почти любой формы с минимальными припусками на механическую обработку, что уменьшает расход материалов и снижает себестоимость изделий.

Для описания дисперсно-упрочненных КМ, изготавливаемых жидкофазными методами, применяют понятие литые композиционные материалы, или композиционные сплавы.

КМ – особый класс гетерофазных материалов функционального и конструкционного назначения, состоящих из металлической основы (матрицы), армированной равномерно (или заданным образом) распределенными тугоплавкими высокомодульными частицами эндогенного и экзогенного происхождения, не растворяющимися в металле матрицы при температурах получения КМ и в условиях эксплуатации изделий.

Основная проблема изготовления КМ жидкофазными методами связана с обеспечением физико-химической совместимости матрицы и армирующего компонента. Поскольку КМ являются гетерофазными системами с развитой структурой внутренних границ раздела фаз, их получение сопровождается активным протеканием процессов межфазного взаимодействия (взаимная диффузия и химические реакции между матричным расплавом и армирующими компонентами). Для изготовления качественных КМ требуется это взаимодействие ограничить, чтобы получить требуемые эксплуатационные свойства литых заготовок и изделий.

Получение высоких механических и эксплуатационных свойств в изделиях из литых КМ возможно при условии хорошего смачивания армирующего компонента матричным расплавом. Прочность образующейся при этом на межфазных границах адгезионной связи характеризуется термодинамической работой адгезии W_a (Дж/м), которая определяется уравнением Дюпре – Юнга:

$$W_a = \sigma_{жк}(1 + \cos\theta), \quad (29)$$

где $\sigma_{жк}$ – поверхностное натяжение матричного расплава, Дж/м; θ – краевой угол смачивания армирующего компонента (фазы) расплавом.

Величина работы адгезии матричного расплава к армирующей фазе и поверхностное натяжение расплава оказывают определяющее влияние на смачивание дисперсных частиц.

При этом краевой угол смачивания будет уменьшаться с ростом значения работы адгезии и снижением поверхностного натяжения матричного расплава. Хорошее смачивание достигается при условии $\cos\theta > 0$ или $\theta < 90^\circ$, следовательно, чем меньше угол θ , тем лучше жидкость смачивает твердую поверхность.

Жидкофазные методы изготовления КМ предусматривают ввод готовых армирующих частиц в матричный расплав или синтез их непосредственно в расплаве. Методы экзогенного армирования включают ввод армирующих частиц в матричный расплав механическим замешиванием, с помощью импеллера, вдуванием инертным газом, с применением методов пропитки и др. Метод механического замешивания тугоплавких армирующих частиц в жидкометаллическую ванну является простым и универсальным.

Установки для реализации этого процесса включают в себя плавильную печь, тигель с матричным расплавом и механический активатор для перемешивания расплава. Армирующие частицы вводят в расплав засыпкой на лопасти вращающегося импеллера. Подготовленную суспензию заливают в литейную форму.

Известные разновидности этого способа в зависимости от воздействия на расплав КМ включают замешивание в него нерастворимых частиц с помощью ультразвуковых колебаний, газовой струи или плазменной инъекции.

Метод механического замешивания имеет определенные трудности: газонасыщение и окисление материала матрицы в процессе активного перемешивания (что приводит к повышенной пористости литых заготовок); коагуляция армирующей фазы; малый уровень адгезионной связи на поверхности раздела армирующая фаза – матрица; необходимость использования специального оборудования.

В таких процессах трудно обеспечить непрерывный и полный контакт армирующих фаз с матрицей, оптимальную степень межфазного взаимодействия, что не обеспечивает получение стабильных эксплуатационных и механических свойств литых заготовок.

Для улучшения смачиваемости частиц армирующей фазы, расплав матрицы легируется поверхностно-активными элементами (Li, Ca, Mg и др.), проводится предварительная термическая обработка частиц, наносятся металлические покрытия на частицы методами электролитического или газофазного осаждения и др. Для изготовления КМ с высокими заданными свойствами необходимо обеспечить взаимодействие между компонентами, при котором исключается деградация армирующей фазы и ухудшение эксплуатационных свойств изделий из КМ. Обеспечить требуемый уровень межфазного взаимодействия можно легированием материала матрицы и использованием барьерных покрытий. Получение качественных КМ методом механического замешивания требует большого количества дополнительных операций и соблюдения технологии получения КМ.

Литые заготовки из КМ, изготовленные методом механического замешивания, рекомендуется подвергать экструзии для повышения равномерности распределения армирующих частиц, измельчения структуры и снижения пористости.

При создании металлических, стеклянных и керамических КМ преобладают методы порошковой металлургии. Армированные волокном полимеры можно получить спеканием. Изменяющиеся вязкость и клейкость неотверждающихся смол позволяют прибегать к специфическим методам изготовления КМ, часть которых исключает применение высоких температур и давлений. Главной проблемой является объединение волокон с матрицей. Для этого можно использовать все агрегатные состояния материала матрицы. Ориентирование волокон можно провести до компактирования или в ходе

его. Компактные, не имеющие пор материалы, уплотняются при высоких температурах и давлениях. Для обеспечения надежного соединения с матрицей волокна подвергаются предварительной обработке, которая заключается в очистке и нанесении на поверхность волокна связующего материала или промежуточного слоя, которые повышают адгезию. На заключительной стадии изготовления КМ применяют термообработку (закалку, отжиг), которые повышают механические свойства.

По структуре различают КМ: волокнистые, слоистые, дисперсно-упрочнённые, упрочнённые частицами и наноккомпозиты.

Волокнистые КМ армируют волокнами или нитевидными кристаллами. Небольшое содержание армирующей фазы в таких КМ приводит к значительному улучшению механических свойств материала. Изменять свойства КМ позволяет варьирование ориентации размера и концентрации волокон.

В слоистых КМ матрица и армирующая фаза расположены слоями.

Микроструктура остальных видов КМ характеризуется тем, что матрицу наполняют частицами армирующей фазы, различаются они размерами частиц. В КМ, упрочнённых частицами, их размер больше 1 мкм, содержание составляет 20 – 25% (по объёму), дисперсно-упрочнённые КМ включают от 1 до 15% (по объёму) частиц размером от 0,01 до 0,1 мкм. Размеры частиц, входящих в состав наноккомпозитов, меньше и составляют 10...100 нм.

В настоящее время проводится больше исследований по получению новых сплавов на основе алюминия с более высокими механическими и технологическими характеристиками. Такими сплавами являются алюмоматричные КМ (АМКМ) с повышенными свойствами жесткости и удельной прочности, высокой демпфирующей способностью, износостойкостью и трибологическими свойствами при сохранении высоких электро- и теплопроводностью и

малого удельного веса. Введение в алюминиевую матрицу небольшого количества керамических частиц (2 – 10%) вызывает улучшение механических свойств КМ в широком интервале температур.

Введение нанопорошков в расплав алюминиевых сплавов является сложным процессом. При модифицировании алюминиевых сплавов необходимо учитывать ряд факторов, основанных на физических и химических особенностях элементов. Не только ввод, но и равномерное распределение нанопорошков в расплаве представляет собой большую проблему, которую необходимо решать. Уменьшение размеров частиц до нанометровых значений приводит к возрастанию их химической активности и усилению тенденции к агрегации. Частицы нанопорошков легко слипаются в агломераты и плохо смачиваются жидким металлом. Окисление нанопорошков начинается при сравнительно низких температурах, и они легко образуют в воздухе самовозгорающуюся и даже взрывоопасную взвесь. Поэтому, прямой ввод нанопорошков в расплав алюминия практически невозможен. Для максимального снижения негативного влияния перечисленных факторов на формирование АМКМ применяют порошковые лигатуры, т.е. прессованные брикеты из смеси керамического нанопорошка с порошком – носителем.

Существует несколько способов изготовления АМКМ, в основном применяют твердофазные методы порошковой металлургии (совмещение порошковых компонентов – порошков матрицы и армирующих частиц) или жидкофазные методы литья (жидкофазное совмещение армирующих частиц с алюминиевыми расплавами).

Недостатками данных методов являются следующие особенности:

- Твердофазные методы получения АМКМ не обеспечивают получения КМ со 100% плотностью и контролируемым качеством связи по границам матрица-наполнитель, эти методы являются затратными.

- Жидкофазные методы требуют использования тщательной защиты расплава от окисления, газонасыщения расплава. Недостатком метода является сложность процесса замешивания упрочнителя в присутствии защитных сред.

При изготовлении АМКМ необходимо обеспечивать контакт компонентов по всей поверхности раздела и степень физико-химического взаимодействия компонентов, обуславливающую требуемый уровень монолитности КМ (прочности связи компонентов) при минимальном ухудшении свойств матрицы и армирующей фазы.

Твердофазные методы порошковой металлургии обладают рядом недостатков: заметная остаточная пористость, невысокая адгезия матрицы с наночастицами, высокая стоимость производства.

Жидкофазные методы делятся на две группы: самопроизвольной и принудительной пропитки. Жидкофазное соединение матричных расплавов с дисперсными наполнителями может осуществляться как введением готовых экзогенных армирующих частиц в матричный расплав (*ex-situ*), например, механическим замешиванием, так и проведением химических реакций синтеза эндогенных упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (*in-situ*). Каждый подход имеет свои достоинства и недостатки. Механическое замешивание характеризуется технологической простотой и возможностью использования стандартного литейного оборудования. Однако механическое замешивание может затрудняться плохой смачиваемостью жидким металлом армирующих частиц, поверхность которых загрязнена оксидами, влагой и адсорбированными газами, сопровождаться сильным газонасыщением и окислением матричного расплава. В результате уменьшается прочность адгезионных связей матричного расплава с армирующими частицами. Химические реакции *in-situ* формируют в матрице термодинамически стабильные армирующие фазы с поверхностями, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими адгезионными

свойствами. Однако номенклатура упрочняющих фаз ограничивается продуктами реакционно - активных компонентов. Для равномерного распределения синтезированных фаз по объему матрицы и в технологии in-situ требуется перемешивание расплава.

Основной задачей в производстве АМКМ является обеспечение прочной связи между материалами матрицы и включения для осуществления эффективной системы перераспределения напряжений. В то же время необходимо исключить процесс «деградации фаз».

Скорость растворения играет важную роль в процессах формирования литейных композиционных материалов, легирования и кристаллизации сплавов, спекания порошковых материалов, коррозионного разрушения материалов в расплавах и других высокотемпературных процессах с участием растворов.

Растворение является двухстадийным процессом. Первая (кинетическая) стадия – это отрыв атомов или молекул от поверхности твердого тела, вторая (диффузионная) – их переход через пограничный диффузионный слой в объем раствора. Скорость наиболее медленной стадии определяет режим растворения – кинетический или диффузионный. Оксиды, металлы и тугоплавкие соединения в основном растворяются в металлических и ионных расплавах в диффузионном режиме. Кинетический или смешанный режимы растворения наблюдаются редко.

Из перечисленных способов производства АМКМ наиболее дешевым и технологичным является литейный с механическим замешиванием наполнителя в матричный расплав. Технологически значимыми параметрами является конструкция установки и технологические режимы замешивания. Однако этот способ введения армирующей фазы в матричный расплав имеет и ряд недостатков: достаточно сильное газонасыщение и окисление расплавов в процессе активного механического перемешивания и недостаточное

качество адгезионных связей по поверхности раздела «частица – матрица».

Наряду с наиболее распространенными керамическими частицами Al_2O_3 и SiC в качестве дисперсной армирующей фазы в АМКМ могут использоваться и другие керамические частицы: TiC, B_4C , TiB_2 , Si_3N_4 , AlN, TiN, а также смеси различных частиц.

Для армирования алюминиевых сплавов применяются также смеси керамических частиц разного вида, например, при гибридном армировании смеси частиц SiC- Al_2O_3 , SiC- B_4C , SiC-C, SiC- Si_3N_4 , Al_2O_3 - Si_3N_4 , AlN-TiN и др. Гибридное армирование позволяет использовать достоинства частиц обоого вида, в частности, сочетать в композите высокую твердость и износостойкость с низким коэффициентом трения.

Однако применение керамических частиц микронного размера от 0,5 до 50 мкм для армирования алюминиевых сплавов наряду с положительными эффектами приводит к таким недостаткам как низкая трещиностойкость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах, плохая механическая обрабатываемость. Преодолеть эти недостатки можно при уменьшении размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм или 100 нм). При таком уменьшении размера начинают работать другие механизмы упрочнения, чем при армировании микроразмерными частицами, и существенное изменение свойств АМКМ достигается при значительно меньшем содержании армирующей фазы.

Наиболее простым и функциональным способом получения изотропных АМКМ является метод СВС в расплаве - метод in-situ. Быстротечность процесса существенно повышает производительность изготовления композиционных материалов по сравнению с промышленными технологиями: твердофазными (прессование и спекание смесей) или жидкофазными (замешивание в расплав или пропитка пористого каркаса).

Известны процессы СВС для получения самых разных наноразмерных керамических порошков, которые могут быть использованы для армирования АМКМ. В общем виде вклад процесса СВС, например, в создание литых АМКМ, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами, может быть внесен по трем направлениям:

- Синтез менее дорогих керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав (*ex-situ*).

- Ввод готовых керамических наночастиц в матричный расплав (*ex-situ*) с применением процесса СВС, создающего большой градиент температуры и химического потенциала и этим способствующего смачиванию и равномерному распределению наночастиц.

- Синтез недорогих армирующих керамических наночастиц непосредственно в расплаве алюминия (*in-situ*) с обеспечением их хорошей адгезии к матрице.

Применение каждого из способов определяется их технологическими возможностями и ограничениями. Способы, основанные на синтезе армирующих фаз в расплаве при продувке его активными газами, не позволяют контролировать заданное количество армирующей фазы и обеспечить ее высокое содержание в матричном сплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные тенденции в области порошковых и композиционных материалов говорят о возрастающем внимании к решению разных проблем, связанных с получением таких материалов. К материалам предъявляют все более возрастающие требования в отношении их прочности и жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости и других свойств. Удовлетворение этих требований определяет возможность создания производственных процессов, машин и устройств с высокими рабочими параметрами и прежде всего температурой. Сохранение требуемых свойств при повышенных температурах, часто вблизи температуры плавления металла – основы, и является характерной отличительной чертой материалов, называемых высокотемпературными. Хорошо отработанные приемы получения новых металлических материалов методами классической металлургии уже не приводят к заметным успехам в области разработки высокотемпературных материалов. Прогресс в создании материалов с очень высокими служебными свойствами связан с порошковыми высокотемпературными материалами, среди которых принято выделять тугоплавкие металлы, твердые тугоплавкие соединения, керамикометаллические упрочненные дисперсными включениями и армированные волокнами материалы. Поэтому в настоящее время порошковые и композиционные материалы являются востребованными ресурсами производственных технологий в различных отраслях промышленности, но технологические режимы изготовления этих материалов являются наукоемкими и сложными.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Материаловедение и технология металлов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин [и др.]*. М.: Высшая школа, 2000. 638 с.
2. *Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин [и др.]*. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 648 с.
3. *Каллистер У.Д. (мл.), Ретвич Д. Дж.* *Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры): справочное издание*. СПб.: Изд-во Научные основы и технологии, 2011. 895 с.
4. *Технология конструкционных материалов / А.М. Дальский, В.С. Гаврилюк, Л.Н. Бухаркин [и др.]*. М.: Машиностроение, 1999. 352 с.
5. *Овчинников В.В.* *Металловедение*. М.: ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, 2012. 320 с.
6. *Черный А.А., Черный В.А.* *Композиционные материалы в технике и перспективы их получения*. Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета, 2007. 60 с.
7. *Заббаров Р.* *Технология металлов и основы металлургического производства: учебное пособие*. Самара: СГАУ, 2006, 119 с.
8. *Диагностика металлических порошков / В.Я. Буланов, Л.И. Кватер, Т.В. Долгаль [и др.]*. М.: Наука, 1983. 278 с.
9. *Материаловедение. Технология композиционных материалов / А.Г. Кобелев, М.А. Шаронов, О.А. Кобелев, В.П. Шаронова*. СПб.: ЦОП Профессия. 2016. 270 с.
10. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* *Порошковая металлургия*. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
11. *Петросян А.С.* *Порошковая металлургия и технология композиционных материалов*. М.: Авторское издание, 2007. 240 с.

12. *Рогозин В.Д.* Взрывная обработка порошковых материалов: монография. Волгоград: Политехник, 2002. 135 с.
13. Деформация металлов взрывом / *А.В. Крупин, В.Я. Соловьёв, Н.И. Шефтель, А.Г. Кобелев.* М.: Металлургия, 1975. 416 с.
14. *Гиришов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н.* Современные технологии в порошковой металлургии. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 385 с.
15. *Либенсон Г.А.* Производство спеченных изделий. М.: Металлургия, 1982. 256 с.
16. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. 311 с.
17. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учебное пособие / *В.Н. Анциферов* [и др.]; под общ. ред. Б.С. Митина. М.: Металлургия, 1987. 792 с.
18. *Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.* Процессы порошковой металлургии: учебное пособие в 2 т. Т. 1. / М.: «МИСИС», 2001. 368 с.
19. *Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.* Процессы порошковой металлургии: учебное пособие в 2 т. Т. 2. М.: «МИСИС», 2002. 320 с.
20. *Анциферов В.Н., Перельман В.Е.* Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Издательский дом «Грааль», 2001. 631 с.
21. Структура и свойства механоактивированных композиционных материалов Al / *В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин* [и др.] // ФММ. Т. 104. 2007. С. 25-29.
22. *Шатта В.* Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1983. 520 с.
23. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / *Б. Финдайзен, Э. Фридрих, И. Калнинг, А. Мерц* [и др.]. М.: Металлургия, 1983. 520 с.

24. *Петрунин А.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А.* О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов // *Литейное производство*. №10. 2009. С. 17-20.

25. *Колесников Г.А., Баранов В.А., Петрович С.Ю.* Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы // *Литейное производство*. 2012. №2. С. 4-9.

26. *Панфилов А.В.* Современное состояние и перспективы развития литых дискретно – армированных алюмоматричных композиционных материалов // *Литейщик России*. 2008 г. №7. С. 23-28.

27. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учебное пособие / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

28. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007. 528 с.

29. *Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: монография. М.: Машиностроение, 2012. 519 с.

30. *Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н.* Порошковые материалы: учебное пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. 74 с.

31. *Рафальский И.В.* Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями // *Литье и металлургия*. 2011. № 3. С. 26-31.

32. *Луц А.Р., Галочкина И.А.* Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: учебное пособие / Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 82 с.

33. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники. М.: РФФИ, 2013. 356 с.
34. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) // Заготовительное производство в машиностроении. 2008. №11. С. 44-53.
35. Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС / *Ю.В. Титова, А.П. Амосов, А.А. Ермошкин* [и др.] // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. №3. С. 43-48.
36. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide and silicon nitride nanopowders composition using sodium azide and halides / *Yu.V. Titova, A.P. Amosov, G.V. Bichurov, D.A. Maidan* // Eurasian chemico-technological Journal. 2014. №16. P. 41-48.
37. Центробежнолитые лигатуры для производства отливок из алюминиевых сплавов / *О.В. Анисимов, В.И. Тарарышкин, В.И. Костиков, Ю.В. Штанкин* // Литейное производство. 2009. №8. С. 22-28.
38. *Глезер А.М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 57-63.
39. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) // Заготовительные производства в машиностроении. 2008. №11. С. 44-53.
40. *Курганова Ю.А., Фетисов Г.П., Гаврилов Г.Н.* Композиционные материалы в авиации и их прогнозирование // Технология металлов. 2015. №1. С. 22-25.

Учебное издание

*Кузина Антонина Александровна
Носова Екатерина Александровна*

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
И ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 20.12.2023. Формат 60×841/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 5,75.

Тираж 27 экз. Заказ № . Арт. – 40(Р2УП)/2023.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»

(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.

443086, Самара, Московское шоссе, 34.

