

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти _____ магістерський _____
(другий (магістерський) рівень)

на тему Аналіз режимів та визначення технології термохімічного пресування важкотопких металів для отримання керметів з високими властивостями

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1361-омт

Калашник С.М.
(ПІБ)


(підпис)

спеціальності

136 Металургія
(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

обробка металів тиском
(шифр і назва)

Керівник Кругляк Д.О.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент Явтушенко А.В.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Запоріжжя - 2022 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий магістерський рівень
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма обробка металів тиском
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри МТЕТБ

Ю.О. Белоконь

"02" 06 2022 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Калашник Світлана Миколаївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Аналіз режимів та визначення технології термохімічного пресування важкотопких металів для отримання керметів з високими властивостями

керівник роботи (проекту) Кругляк Дмитро Олегович к.т.н, доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "02" 06 2022 року № 597-с

2. Строк подання студентом роботи (проекта) 14.12.2022

3. Вихідні дані до роботи (проекта) Аналіз режимів та визначення технології термохімічного пресування важкотопких металів для отримання керметів з високими властивостями

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Аналіз наукової інформації і стан проблеми. Обробка обговорення результатів, Технологія виробництва, Охорона праці при проведенні дослідження, Висновки. Перелік посилань.

Магистерская работа объемом 136 страницы, содержит 44 рисунка, 16 таблиц. Тема работы: «Анализ режимов и определение технологии термохимического прессования важных металлов для удаления металлокерамики с большими силовыми усилиями».

Работа посвящена наиболее актуальной теме получения новых материалов повышенной твердости и жаростойкости, а также повышению экономической эффективности их производства в условиях СВС.

В работе определены, рассмотрены и проанализированы наиболее характерные литературные источники, которые относятся к проблеме получения материалов с высокими свойствами. На этой основе определены основные направления технического развития в рассматриваемом регионе, проанализированы преимущества и недостатки каждого направления и перспективы его развития.

Рассмотрены способы изготовления подобных структур, причины ухудшения характеристик и способы их устранения, связи тех или иных компонентов и внешние факторы на создание структуры.

Разработанный метод является результатом получения керамических материалов и основных компонентов, выбранных систем, максимально отвечающих поставленным требованиям. В процессе экспериментальных исследований определены оптимальные сроки получения плотного СВС-продукта, более подробно рассмотрены характерные временные характеристики основных стадий процесса СВС-прессования: синтез, прессование и охлаждение. Эти времена зависят от состава и геометрических размеров продовольственной шихты, а также от свойств и размеров теплоизоляционной рыхлой оболочки. Проведено прессование на прессе ПСУ-125 и синтез выбранных систем.

В результате проведения экспериментальных исследований можно предложить следующий механизм сжатия продуктов высокотемпературной реакции в режиме СВС. После прохождения волны горения на

заготовительной шихте образуется высокопористая система, состоящая из образовавшихся зерен, тугоплавкой фазы, жидкофазной составляющей (при наличии в исходной смеси компонента, имеющего температуру плавления ниже температуры горения) и исходные компоненты, успевшие вступить в реакцию раньше и медленно продолжающие реагировать.

С целью оптимизации процесса получения методом СВС керамических материалов с оптимальными показателями жаропрочности и твердости в работе использовалось математическое планирование эксперимента. В результате чего были определены уравнения регрессии, характеризующие связь между определенными параметрами процесса с получением керамических материалов (усилие прессования выбранных образцов, содержание в материале основного компонента - карбида титана, содержание в эталоне легирующие компоненты - никель, молибден, вольфрам), а также построены оптимальные поверхности обзора жаропрочности и твердости керамических материалов.

Одновременно с этим магистерская работа направлена на проведение физико-металлургических исследований. Результаты микроанализа выявили более равномерное и мелкое дисперсионное распределение карбида титана, чем у материалов СТИМ. Описаны структура, фазовый состав и термообработка метрий исследуемых керамических материалов.

**ТЕХНОЛОГИЯ, КОМПРЕССИЯ, КЕРМЕТ,
КОМПЛЕКТУЮЩИЕ, САМОВАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, ТЕРМОСТОЙКИЙ,
ПОРИСТОСТЬ, МИКРОАНАЛИЗ, ФРОН ГОРЕНИЯ, КАРБИД,
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.**

Master's degree work by volume 136 pages, contains a 44 picture, 16 tables. Theme of work: "Analysis of regimes and determination of technology for thermochemical pressing of important metals for the removal of cermets with high power forces"

The work is devoted to the most actual theme of production of new materials, promoted hardness and heat-resistant, and also more economic efficiency of their production in the conditions of SHS.

In work are definite, considered and analysed the most characteristic literary sources, which behave toward the problem of receipt materials with the high properties. On this basis the basic directions are definite of technical development in the considered region, analysed advantages and lacks of every direction and prospect of its development.

Methods are considered of production of similar structures, reasons of worsening of descriptions and methods of their removal, copulas of those or other components and external factors on creation of structure.

The developed method is resulted of production of ceramic materials and basic components, chosen systems, that as most answer the set requirements.

In the process of experimental research determined optimum terms of receipt of dense SHS-product, considered more in detail characteristic time of basic stages of process of SHS-pressing: synthesis, compression and cooling. These times rely on composition and geometrical sizes of purveyance charge, and also from properties and sizes of warmly insulating friable shell. Pressing was conducted on press to PSU-125 and synthesis of the chosen systems.

As a result of conducting of experimental researches can offer the following mechanism of compression of products of high temperature reaction in the mode SHS. After passing of wave of burning on purveyance charge material is the high-porous system, that consists of corns, that appeared, refractory phase, liquid phase constituent (at presence of component in the initial mixture, that has a temperature

of melting below of temperature of burning) and initial components, that had time to enter into the reaction in front and slowly continuing to react.

With the purpose of optimization of process of receipt by the ceramic materials method SHS with the optimum indexes of heat-resistant and hardness in work the mathematical planning was used of experiment. As a result of which the equalizations of regresii were definite, which characterize communication between the definite parameters of process to receipt ceramic materials (effort of pressing of the chosen standards, maintenance in material of basic component - carbide to titan, maintenance in the standard of alloying components - nickel, molybdenum, tungsten), and also built optimum surfaces of review of heat-resistant and hardness of ceramic materials.

Simultaneously with that the master's degree work is directed on conducting of physical metallurgy researches. Results of micreanalysis exposed more even and shallow dispersion distributing of carbide of titan than at materials STIM. Structures are described, phase composition and termo hoggins of metriya descriptions of explored ceramic materials.

TECHNOLOGY, COMPRESSION, CERMET, COMPONENTS, SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS, HEAT-RESISTANT, POROSITY, MICROANALIZ, FRONT OF BURNING, CARBIDE, TERMOGRAVIMETRICHNE RESEARCH.

РЕФЕРАТ

Магістерська робота обсягом 123 сторінок, містить 43 рисунка, 16 таблиць.

Тема роботи: “Аналіз режимів та визначення технології термохімічного пресування важкотопких металів для отримання керметів з високими властивостями ”

Робота присвячена найбільш актуальній темі виробництва нових матеріалів, підвищеної твердості і жаростійкості, а також більш економічної ефективності їх виробництва за умов СВС.

У роботі виявлені, розглянуті і проаналізовані найбільш характерні літературні джерела, що відносяться до проблеми одержання матеріалів з високими властивостями. На цій основі визначені основні напрямки технічного розвитку в розглянутій області, проаналізовані переваги і недоліки кожного напрямку і перспективи його розвитку.

Розглянуто методи виробництва подібних матеріалів, причини погіршення їх характеристик та способи їх усунення, зв'язок тих чи інших компонентів та зовнішніх факторів на структуроутворення.

Наведено розроблену методику виробництва керметів та основних компонентів, вибрані системи, що як найбільше відповідають заданим вимогам.

У процесі експериментального дослідження визначали оптимальні умови отримання щільного СВС-продукту, розглянули більш детально характерний час основних стадій процесу СВС-пресування: синтезу, компактування і охолодження, які залежать від складу і геометричних розмірів шихтової заготівки. Було проведено пресування на пресі ПСУ-125 та синтез вибраних систем.

У результаті проведення експериментальних досліджень був запропоновано механізм компактування продуктів високотемпературного

реагування в режимі СВС. Після проходження хвилі горіння по шихтовій заготівлі отримали матеріал, що складається із зерен, що утворилися, тугоплавкої фази, рідкофазної складової (за наявності в початковій суміші компоненту, що має температуру плавлення нижче за температуру горіння) і початкових компонентів, що не встигли вступити в реакцію у фронті і поволі продовжуючих реагувати.

З метою оптимізації процесу отримання керметів методом СВС з оптимальними показниками жаростійкості та твердості в роботі було використане математичне планування експерименту. У результаті якого були визначені рівняння регресії, що характеризують зв'язок між певними параметрами процесу отримання керметів (зусилля пресування вибраних зразків, вміст в матеріалі основного компоненту - карбиду титану, вміст в зразку легуючих компонентів - нікелю, молібдену, вольфраму), а також побудовані оптимальні поверхні відгуку жаростійкості та твердості керметів.

Одночасно із цим магістерська робота спрямована на проведення металознавчих досліджень. Результати мікроаналізу виявили більш рівномірне і мелкодисперсне розподіл карбиду титана ніж у традиційних матеріалів. Описано структури, фазовий склад і термогравіметричні характеристики досліджуваних керметів.

**ТЕХНОЛОГІЯ, КОМПАКТУВАННЯ, КЕРМЕТ, КОМПОНЕНТИ,
САМОРОЗПОСЮДЖУЮЧИЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ
СИНТЕЗ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ, ПОРИСТІСТЬ, МІКРОАНАЛІЗ, ФРОНТ
ГОРІННЯ, КАРБІД, ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ.**

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. АНАЛІЗ НАУКОВОЇ ІНФОРМАЦІЇ І СТАН ПРОБЛЕМИ	8
1.1. Аналіз існуючих способів пресування	8
1.2. Кермети, властивості і способи їх отримання	16
1.3. Застосування методу СВС для отримання керметів	21
1.4. Устаткування та матеріали	32
1.5. Випробування та контроль керметів	36
1.6. Методики при дослідженнях	37
2. ОБРОБКА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	43
2.1. Ущільнення синтезованого матеріалу	43
2.2. Дослідження процесу гарячого пресування СВС-систем з вуглецем	53
2.3. Математичне моделювання	60
2.4. Металографічні дослідження	97
2.5. Термогравиметричні дослідження	91
3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА	97
3.1. Відмінність в областях застосування	97
3.2. Економічні аспекти дослідницької проблеми	101
4. ОХОРОНА ПРАЦІ ПРИ ПРОВЕДЕНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	110
4.1. Загальні положення охорони праці в лабораторії	110
4.2. Правила по техніці безпеки при роботі на пресі	113
4.3. Пожежна безпека при роботі з електроустаткуванням і електроприладами	114
4.4. Дії на випадок пожежі	114
4.5. Міри безпеки при роботі з електропідігрівом	115
4.6. Безпека праці при готуванні та травленні шліфів	115
ВИСНОВКИ	118
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	121

ВСТУП

Однієї з найважливіших характеристик керметів отриманих за допомогою саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу є його твердість, легкість, жаростійкість та інші. Деталі з таких керметів замінюють їх аналоги з гіршими характеристиками та дозволяють застосовувати їх в сурових умовах.

В 40-річній історії СВС питання індустріалізації і комерціалізації є відстаючою ділянкою роботи. Успіхи у цьому є, з науковими досягненням. Та і об'єм робіт значно розрізняється - науковими дослідженнями займаються більша кількість людей і більш значний час. Проте СВС упевнено йде по шляху індустріалізації і слід чекати прогресивного зростання інтересу до виробничої діяльності.

Оцінивши переваги процесів отримання тугоплавких з'єднань ТіС методом СВС і іншими методами, очевидні переваги методу СВС.

По-перше, це низьке енергоспоживання. Енергії в методі СВС для нагріву запалювальної спіралі і запалення початкового порошку потрібно трохи. Далі процес синтезу йде за рахунок власного внутрішнього тепловиділення в результаті сильноекзотермічної реакції синтезу, тобто за рахунок саморозігрівання.

По-друге, для методу СВС характерне просте і малогабаритне устаткування. Саморозігрівання порошку при СВС дозволяє проводити процес в простих малогабаритних реакторах, а не в печах.

По-третє, методу СВС властива висока продуктивність. По початковій масі порошку біжить хвиля синтезу у вигляді хвилі горіння з швидкістю від декількох мм/с до десятка см/с. Тривалість синтезу займає в реакторі СВС часи від декількох секунд до декількох хвилин, тоді як при пічному синтезі ці часи складають від декількох десятків хвилин до декількох годин.

По-четверте, метод СВС відрізняється високою чистотою продуктів і екологічною безпекою. При таких високих температурах шкідливі домішки розкладаються і випаровуються з продукту, забезпечуючи його підвищену чистоту і екологічну безпеку процесу СВС.

По-п'яте, метод СВС дає широку гамму матеріалів: порошки, пористі матеріали, безпористі компактні, литі, композиційні, наплавлення і покриття.

По-шосте, продукти СВС знаходять практичне застосування в галузях багато кого промисловості: машинобудування, металургія, електротехніка і електроніка, хімічна промисловість, медицина і т.д.

При первинному знайомстві з СВС часто виникає помилкове уявлення про те, що за допомогою СВС легко отримати бажаний результат, наприклад, матеріал - достатньо зробити суміш необхідних реагентів і підпалити. Але це не так, нами було проведено експеримент, який включав: сушку порошоків, компактування, синтез, ущільнення. СВС є дуже складним фізико-хімічним процесом і його протікання залежить від багато яких чинників: теплового ефекту реакції, складу і структури початкової суміші порошоків, розміру їх частинок, густини, розміру і температур зразків і ін.

Дійсна робота присвячена отриманню керметів заданих систем, аналізу їх характеристик, а саме твердості та жаростійкості, аналізу сучасного стану розробок у цій області, простежити тенденції розвитку винахідницької думки та на цій основі прогнозувати подальші напрямки технічного прогресу.

Усього в роботі докладно прорефероване та проаналізовано 47 літературних джерела.

1 АНАЛІЗ НАУКОВОЇ ІНФОРМАЦІЇ І СТАН ПРОБЛЕМИ

1.1. Аналіз існуючих способів пресування

З різноманіття технологічних варіантів виготовлення виробів з порошків в роботі [1] виділені наступні типові процеси:

1. Холодне пресування (формування) і подальше спекание у вакуумі або захисній атмосфері. Дана технологія є найпоширенішою в промисловості.

2. Гаряче формування, що полягає в нагріві висхідного матеріалу разом з прес-формою до температури спікання і пресуванні нагрітого матеріалу залежно від його складу в захисній атмосфері, вакуумі і т.д. Технологія порівняно малопродуктивна, тому застосовується в основному для виготовлення різних спеціальних виробів. В самостійну технологічну групу можна виділити методи гарячого динамічного і статичного пресування спечених заготовок.

3. Просочення, що полягає у формуванні висхідного матеріалу в холодному стані і подальшому просоченні отриманої заготовки розплавленим компонентом, гомогенізуючому відпалі або іншій термічній обробці.

4. Пластифіцированіє, є холодним пресуванням початкової маси, просочення отриманої заготовки пластифікатором для створення можливості її механічної обробки, виготовлення виробу потрібної форми шляхом механічної обробки, видалення пластифікатора і спікання. Вказана технологія широко застосовується для виготовлення виробів складної форми з твердих сплавів [11].

Крім того, слід зазначити, що у деталей, отриманих пресуванням, значно поліпшуються фізико-механічні показники багато кого. Пресування твердосплавних виробів в газостаті дозволяє за рахунок зниження

пористості до тисячних часток відсотка підвищити міцність вигину на 50% і зносостійкість при різанні не менше, ніж на 20%.

Аналіз існуючих методів формування і пресування порошкових матеріалів дозволяє в основу їх класифікації покласти наступні ознаки: вид формуючого (енергопередавальній) середовища, що здійснює ущільнення порошку, і характер додатку навантаження. Названі критерії є найважливішими. Вони, визначають технологічне характер методу, а по-друге, дозволяють систематизувати термінологію і більш строго сформулювати основні ознаки процесів формування.

Як формуючі або енергопередавальні середовища можуть бути використані різні фізичні середовища. Такими середовищами є тверді тіла при статичному пресуванні порошків в жорстких прес-формах; еластомери — гуми, каучуки, поліуретани і інші при ізостатичному пресуванні; рідини (у тому числі розплави солей і металів) в процесах гідростатичного, гідродинамічного і електрогідроімпульсного пресування; газу при газостатичному пресуванні; електромагнітне поле при магнітно-імпульсному пресуванні і т.д.

Узагальнюючи існуючі методи по характеру додатку навантаження, можна виділити наступні основні групи процесів формування: статичне пресування, високошвидкісне пресування, формування без додатку деформуючого тиску. Методи статичної і високошвидкісної деформації підрозділяють по швидкості навантаження, максимальному прискоренню жвавих елементів устаткування, тривалості дії тиску. Для статичних процесів характерні: поступове зростання тиску до максимального значення, малі швидкості деформації, що вимірюються сантиметрами в секунду, низькі швидкості деформації до $0,003 \text{ с}^{-1}$.

На основі розглянутих принципів розроблена класифікація процесів формування порошкових матеріалів, представлена у таблиці 1.1. Вона об'єднує існуючі і розробляються групи методів формування порошків.

Таблиця 1.1.

Способи формування порошків при формуючому середовищі

Вид обробки	Характер додатку навантаження	Способи формування порошків при формуючому середовищі				
		Тверде тіло	Еластомер	Рідина	Газ	Електромагнітне поле
Пресування	Статичний при періодичному русі	Жесткостатичеськє (в жорсткій прес-формі)	Еластостатичеськє	Гідростатичне	Газостатичне	—
	Статичний при безперервному русі: поступальному;	Видавліва-ніє (екструзія)	Еластостатичне видавливання	Гидровидавліваніє (гідроекструзія)	Газовидавліваніє (газоекструзія)	—
	обертальному	Плющення	Еластостатичне плющення	—	—	—
	Високошвидкісний: динамічний;	Жесткодінамічеськє	Еластодінамічеськє	Гідродинамічне	Газодінамічеськє	Електродинамічне
	імпульсний	Жорсткоімпульсне	Еластоімпульсне	Гидроімпульсне	Газоімпульсне	Магнітноімпульсне
Формування без деформуючого тиску	Статичний	Жорсткостатичне формування	Еластоформування	Гидроформування	Газоформуваніє	Еластостатичеськє формування

До періодичних методів статичного пресування відносяться пресування в жорстких прес-формах, еластостатичне (ізостатичне) пресування в товстостінних еластичних оболонках), гідростатичне пресування, газостатичне пресування. В групу безперервних методів статичного пресування є виділений плющення в жорстких і еластичних валяннях, екструдированя в жорстких і еластичних прес-формах, гідро- і газоекструзія.

В групу високошвидкісних процесів з'єднані всі відомі і розробляються в даний час динамічні і імпульсні методи пресування порошків. Специфічними технологічними можливостями володіє група методів формування без тиску: віброформування, засипка-спікання, шлікерне литво, формування газовими середовищами і електромагнітним полем.

В класифікації не робиться розділення на холодні і гарячі процеси. Мається на увазі, що процес консолідації порошкового тіла може відбуватися при різних температурах, при яких може знаходитися енергопередавальне середовище без втрати своїх фізичних і хімічних властивостей.

Статичне пресування в жорстких прес-формах є найпоширенішим видом пресування. Пресування в закритій прес-формі може бути одностороннім і двостороннім. Одностороннє пресування застосовують тільки для виготовлення заготовок і виробів простої форми з відношенням висоти пресованого виробу до його діаметра, меншим 1-1,5. У всіх інших випадках застосовують двостороннє пресування (рис. 1.1), яке може здійснюватися в поєднанні з різними ефективними технологічними прийомами, наприклад, з примусовим рухом інструменту, з «плаваючою» матрицею (рис. 1.2) і т.д. Двостороннє пресування дозволяє одержувати вироби, у яких відношення висоти до товщини стіни досягає 10. Тиск пресування залежить від матеріалу порошку і деяких інших чинників і не перевищує звичайно 103 МПа. Найбільш ефективно метод застосовується в масовому виробництві - сучасні автоматичні преси проводять до 20 пресувань в хвилину.

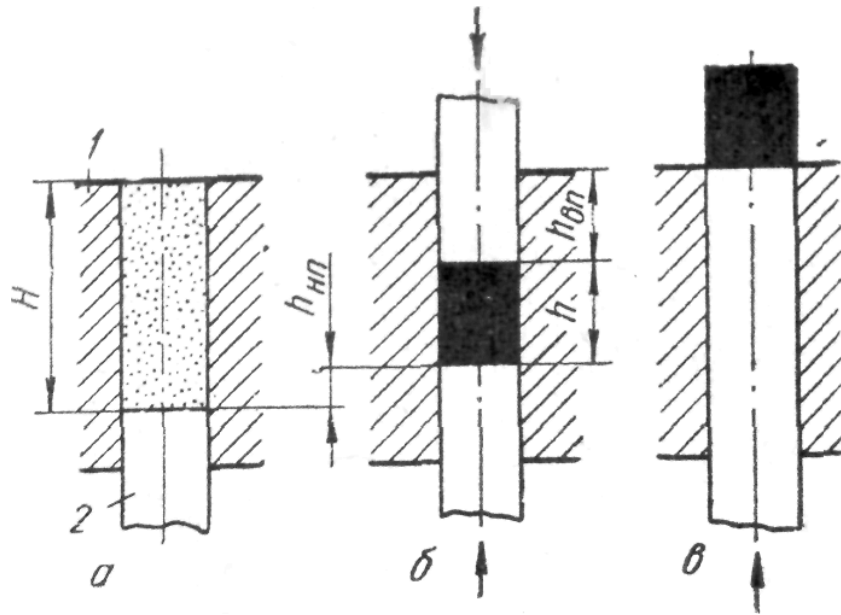


Рис. 1.1. Схема прес-форми з нерухомою, матрицею для двостороннього пресування: *а* — заповнення матриці порошком; *б* — пресування; *в* — виштовхування брикета; 1 — матриця; 2 — нижній пуансон.

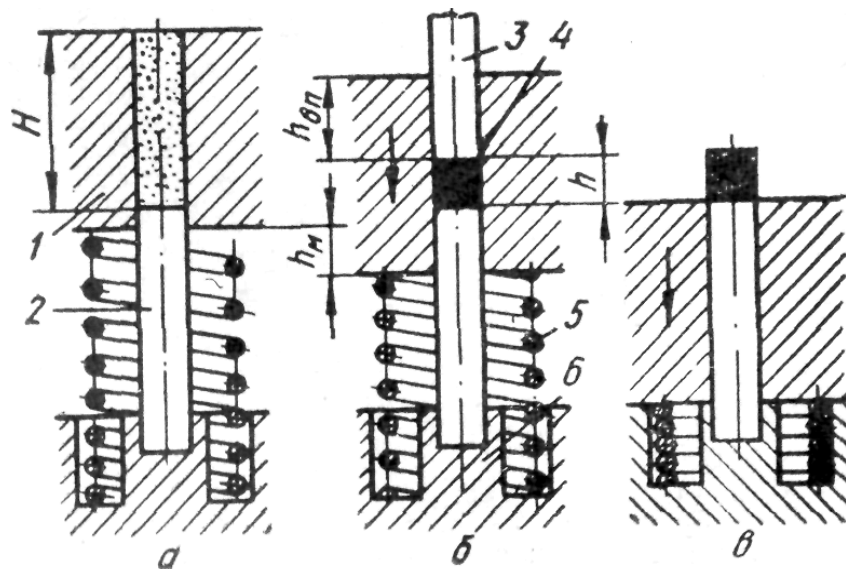


Рис. 1.2. Схема прес-форми з плаваючою матрицею для двостороннього пресування: *а* — заповнення матриці порошком; *б* — пресування; *в* — виштовхування брикета; 1 — матриця; 2 — нижній пуансон; 3 — верхній пуансон; 4 — спресований брикет; 5 — пружина; 6 — підставка.

При двосторонньому пресуванні і одночасному переміщенні верхнього і нижнього пуансонів або верхнього пуансона і матриці величини їх переміщення повинні бути рівними. Верхній пуансон, переміщаючись вниз, ущільнює сильніше шар порошку під пуансоном, ніж в протилежному кінці пресованого виробу.

Переваги. Застосування таких технологічних способів пресування порошків, як пресування з пуансоном, що обертається, перенесення порошку в процесі пресування за рахунок проворота частини пуансона, використання складових матриць, створює можливість одержувати деталі досить складних форм [9].

Еластостатичеським пресуванням можна пресувати тонкостінні високі втулки. При забезпеченні достатньої міцності і жорсткості оснащення можна досягти радіального тиску порядку 500 МПа і більш, що забезпечує отримання високощільних втулок з рівномірним розподілом пористості. Застосування еластичних середовищ дозволяє створювати практично будь-які схеми напружено-деформованого стану в пресованому матеріалі, досягати високих ступенів ущільнення в деталях як простій, так і вельми складної форми.

Метод гідростатичного пресування дозволяє одержувати заготовки з будь-яким відношенням висоти до діаметра або товщини. Висота заготовки обмежується тільки розмірами робочої камери. Завдяки значному зниженню енергетичних витрат на тертя порошку об стіни прес-форми спресована заготовка має більш рівномірний розподіл густини за об'ємом, ніж при статичному пресуванні в жорстких прес-формах.

В роботі [10] пропонується проводити гаряче газостатичне пресування спресованих і спечених заготовок, у яких вже відсутня відкрита пористість. В цьому випадку пресування здійснюють без капсул і можна досягти теоретичної густини матеріалів. Застосування методу

гарячого газостатичного пресування розширює область застосування виробів, одержуваних методами порошкової металургії.

Звичайне статичне пресування в жорсткій прес-формі застосовується при пресуванні заготовок і деталей простої форми.

Еластостатичеське пресування доцільно застосовувати для виготовлення різних виробів середніх розмірів [12].

Енергосилові витрати при гідростатичному пресуванні складаються з витрат на міжчасткове тертя, упругопластичну деформацію частинок, тобто безпосередньо на пресування виробу, а також на пружне стиснення робочої рідини і елементів прес-форми, пружне розширення матеріалу контейнера і втрати на тертя в жвавому ущільненні плунжера. Робота, затрачувана безпосередньо на пресування виробу, складає 30 - 50%.

Метод газостатичного пресування дозволяє в основному виготовляти вироби простої форми і є вельми дорогим у виробництві.

Безперервне пресування порошкових матеріалів можна здійснювати при поступальному або обертальному русі інструменту. Пресування при цьому виходить при послідовному ущільненні порошку. Процес може бути безперервним або циклічним, здійснюваним за декілька ходів пресу. Залежно від напрямку руху деформуючого інструменту розрізняють поперечне і подовжнє пресування. Одним з перспективних процесів безперервного статичного пресування порошків є екструзія або пряме видавлювання. В результаті закінчення матеріалу утворюється профіль, форма перетину якого визначається конфігурацією очка матриці. Звичайно екструдированню піддають заздалегідь спресовані заготовки, відносна густина яких знаходиться в межах 60 - 80%. При видавлюванні ряду порошкових матеріалів, наприклад твердих сплавів, в шихту додають пластифікатор (парафін і інші складові) в кількості 6 - 10%. Гарячіше екструдировання проводять в захисному середовищі, вакуумі або в

захисній оболонці, що дозволяє обробляти матеріали, що сильно окислюються на повітрі або токсичні.

Головними перевагами процесу є висока міцність деталей і низька вартість. Коефіцієнт використання матеріалу часто наближається до 100%-ному зважаючи на повне або майже повне усунення подальшої механічної обробки. Проте процес ДГП не може поки конкурувати із звичайним штампуванням при виготовленні поковок з широкими допусками або має маленький об'єм подальшої механічної обробки.

В порівнянні із статичним холодним пресуванням, литвом і деякими іншими звичайними процесами ДГП забезпечує отримання деталей з більш високими фізико-механічними характеристиками, включаючи більш високі межі міцності і втомну міцність, кращі ударну в'язкість і опір зносу. Шорсткість поверхні і точність деталей виходять вище, ніж при гарячому штампуванні компактної сталі і при литві. Однакова міцність у всіх напрямках забезпечується завдяки одержуваним при ДГП в деталях дрібному зерну, гомогенній структурі і відсутності полосчатості.

Процес ДГП вимагає застосування порошків високої якості, контрольованих за розмірами і формою частинок. Навіть незначна кількість включень може понизити міцність деталей, хоча пористість буде майже повністю усунена. Ефективність технологічного процесу залежить також значною мірою від форми і розмірів попередньої заготовки.

До недоліків методу динамічного гарячого пресування, які стримують передбачене раніше його широке застосування, відносяться високі капітальні витрати, значна вартість інструменту і висхідного матеріалу, складність технологічного процесу, необхідність жорсткого контролю кожного його ступеня, недостатня вивчена процесу і ін.

1.2. Кермети, властивості і способи їх отримання

Кермети – це композиції однієї або декількох керамічних фаз з металами або металевими сплавами, володіючі комплексом властивостей, не властивих початковим компонентам. Композиції, в яких керамічна фаза поліпшує властивості металів і сплавів, відносяться до дисперснозміцненим матеріалів (інфракерметам), а композиції, в яких властивості кераміки поліпшені металами і сплавами, – до ультракерметам. Металеві зерна інфракерметів містять дисперсні включення керамічної фази або голчасту керамічну фазу, розташовану в сусідніх зернах. В ультракерметах включення металевої фази знаходяться в керамічних зернах або на межі стику трьох зерен.

Неметалічна складова керметів може бути як оксидом, так і безкисневим тугоплавким з'єднанням. У зв'язку з цим кермети підрозділяють на наступні групи:

- оксидні (оксид-метал)
- карбіди (карбід-метал)
- нітридні (нітрид-метал)
- боридні (борид-метал).

Неметалічні речовини додають керметам експлуатаційні властивості, що вимагаються, – твердість, жароміцність і зносостійкість. Металева фаза об'єднує тверді частинки у керметі в єдиний матеріал, забезпечуючи виробам необхідну міцність і пластичність. Тому властивості керметів залежать від властивостей металу, кераміки, об'ємного їх співвідношення і адгезії між ними (зчеплення на межі фаз).

Можна представити три типи утворення міцного хімічного зв'язку між фазами в керметах:

- за рахунок атомів однієї фази, що знаходиться в розчині іншої фази;

- за рахунок атомів в розчинах обох співіснуючих фаз;
- між атомами, що знаходяться в сусідніх фазах.

Якщо між фазами здійснюється чисто механічне зчеплення, то міцнісні властивості такої композиції мінімальні; їх відносять до гетерофазним сумішей, а не до керметам.

Залежно від властивостей складових кермети використовуються в різних областях техніки. Одні і ті ж кермети можуть застосовуватися для різних цілей. Проте по властивостях і призначенні можна виділити наступні основні види керметів;

- жароміцні
- високотверді
- високотверді
- із спеціальними електрофізичними властивостями.

Подальші успіхи в області створення керметів можливі при використанні нових методів синтезу. Прогрес можливий в результаті використання дисперсної сировини, застосування методів приготування сумішей, що забезпечують гомогенний розподіл компонентів.

Сучасний метод порошкової металургії полягає в застосуванні початкової сировини у вигляді порошків металів і неметалів, які пресуються або формуються у виробі заданих розмірів, а потім піддаються термічній обробці (спіканню) при температурі нижче за точку плавлення основного компоненту. В умовах масового виробництва цей метод відрізняється високою продуктивністю і економічністю: він дає можливість одержувати виробі високої розмірної точності, що дозволяє скоротити витрату металу і підвищити продуктивність праці в 1,5 – 2 раз. Навіть при виготовленні виробів складної форми число технологічних операцій не перевищує 3 – 5, при цьому виробництво зосереджено на одному підприємстві.

Технологія отримання керметів повинна забезпечувати рівномірний розподіл металевої і керамічної фаз в об'ємі, міцний зв'язок між ними. Звичайно шихту, для виготовлення керметів одержують помелом з одночасним перемішуванням в різних агрегатах, що мелють. Це тривалий і трудомісткий процес, при якому відбувається забруднення шихти матеріалами тіл, що мелють, окислення порошоків при сухому помелі або гідроліз їх при помелі в рідинах, що містять воду. Крім того, механічне змішування не забезпечує якісного розподілу компонентів, що особливо важливо при використуванні високодисперсних порошоків, що складаються з міцних агрегатів і що не руйнується в результаті перемішування.

Більш рівномірний розподіл компонентів досягається при електролітичному [2] або хімічному осадженні металів на нітриди, що сприяє більш активному ущільненню пресувань при спіканні таких керметів.

Проведений синтез порошоків керметів в потоці низькотемпературної азотної плазми [4]. При синтезі порошоків тугоплавких з'єднань, керметів, композитів і псевдосплавів азотна плазма є не тільки високоінтенсивним енергоносієм, але і хімічним реагентом. Механізм і кінетика хімічних реакцій в плазмі відрізняються від звичайної хімічної кінетики наявністю заряджених і збуджених частинок, високими температурами, а отже більш високими швидкостями реакцій. Хімічні реакції, процеси релаксацій і процеси зміщення протікають одночасно, і лише кінцевий результат визначається термодинамічними властивостями речовин.

Підбираючи до пари нітридоутворюючий і інертний до азоту метал, можна отримати різні кермети [3]. Відомо, що залізо, кобальт, нікель і мідь не вступають в реакцію з азотом в звичайних умовах і утворюють нітриди тільки непрямими методами.

Нітриди молібдену і вольфраму утворюються під тиском азоту. Вони нестійкі і розкладаються при порівняно низьких температурах ($W_2N - 750$ °C, $WN - 600$ °C, $Mo_2N - 1150$ °C, $MoN - 1400$ °C).

За даними рентгенівського аналізу, обробка плазмою не приводить до зміни фазового складу порошків заліза, нікелю, кобальту і міді, а в тонкодисперсних порошках молібдену і вольфраму присутні в малих кількостях низькі нітриди Mo_2N і W_2N . Рентгенографічні дослідження показали, що всі отримані зразки із змістом молібдену від 3 до 80 % є сумішшю $TiN - Mo$ з дещо збільшеним параметром кристалічних ґрат TiN ($a = 0,4239 \sim 0,4248$ нм), що пов'язане з утворенням карбонітриду в результаті взаємодії TiN і углеродвмістких продуктів піролізу $Mo(C)_6$. В одержуваних порошках присутній також кисень (2 – 3 %), який упродовжувався в ґрати нітрида і розташовувався у вигляді оксидного шару на поверхні частинок молібдену. В процесі синтезу молібден не покривал нітридних частинок, тому порошок був сумішшю огранованих кристалів, характерних для нітрида титана і вільних частинок молібдену, рівномірно розподілених між нітридом титана.

Пороші з рівномірним розподілом нітридній і металевих фаз формують в сталевих прес-формах, в еластичних оболонках або іншими методами, потім спікають. Кермети на основі нітридів звичайно спікають в азоті, вакуумі або нейтральних газових середовищах. В роботах [13, 14] є розглянутий основні закономірності спікання керметів $TiN - Mo$, $TiN - W$. Зразки спікали у високотемпературному дилатометрі в умовах безперервного нагрівання із швидкістю 10 – 20 °C/мин і ізотермічних витримок в азоті, аргоні і вакуумі. Усадка і пористість зразків після спікання протягом 30 мін приведена в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2.

Порівняльні дані по спіканню керметів TiN–Mo, TiN–W

Кермет	Режим спікання		Усадка %	Залишкова пористість %
	Середовище	T °C		
70 % TiN – 30 % Mo	Вакуум	2000	12,1	14,5
70 % TiN – 30 % Mo	Азот	2050	7,7	21,5
70 % TiN – 30 % W	Вакуум	2000	10,8	16,8
70 % TiN – 30 % W	Азот	2050	6,2	25,8

Аналіз показує, що кінетика спікання керметів підкоряється закономірностям, характерним для спікання не взаємодіючих або слабо взаємодіючих систем. Зростання контактного перешийка і зближення частинок фаз А і В є кінцевим, тобто гальмується на певному етапі і усадка припиняється. Така залежність усадки рівноплотних пресувань за однакових умов спікання для різного змісту металу властива пресуванням з взаємно нерозчинних речовин у випадку, якщо продукти їх взаємодії локалізуються в обмежених об'ємах біля різнойменних контактів.

Порівняння усадки керметів при спіканні в азоті і вакуумі показує, що в азоті процес ущільнення дещо загальмований. Велика швидкість ущільнення у вакуумі пов'язана з очищенням контактних поверхонь за рахунок видалення оксидних плівок, а також частковим випаровуванням азоту з нітридів, що приводить до збільшення дефектності нітридів і зниження їх температури спікання [15]. Крім того, дефектні нітриди більш активно взаємодіють з тугоплавкими металами.

При введенні у вольфрам добавок металів, наприклад 1 – 2 % нікелю, відбувається більш активне ущільнення пресувань на початковій стадії спікання. В результаті пористість спечених керметів знижується. Нікель сприяє підвищенню міцності зв'язку на міжфазній межі нітрид – тугоплавкий метал в результаті інтенсифікації взаємодії між компонентами,

активує спікання як тугоплавких, так і нітридів. Дослідженню кінетики і механізмів ущільнення при спіканні керметів TiN — Ni присвячені роботи [1, 5, 6, 15], в яких вивчено вплив газових середовищ і вакууму, ступеня стехіометричності нітрида, способів введення в кермети нікелю, легування нікелю молібденом.

Кермети на основі нітрида титана і нікелю, окрім відмінної твердості, мають високу корозійну і окаліностійкість [1]. Окаліностійкість нітридних керметів вище окаліностійкості кермету TiC – Ni, тому вони стійко працюють в окислювальному середовищі до 1000°C, тоді як активне окислення карбіду кермету починається вже з 800°C.

1.3. Застосування методу СВС для отримання керметів

Загальна характеристика СВС-процесів. Метод високо температурного синтезу (СВС), що саморозповсюджується, тугоплавких неорганічних з'єднань і матеріалів, відкритий близько 30 літ тому російськими ученими, зайняв міцне місце серед сучасних хімічних і металургійних технологій.

Явище СВС було вперше знайдено в 1967 році А.Г. Мержановим, И.П. Боровинской і В.М. Шкиро [16] при вивченні горіння спресованих циліндрових зразків, що складаються з суміші порошоків титана і бору.

Змішати порошкоподібні реагенти, наприклад титан (~100 мкм) і бір (аморфний), або вуглець (саджу), або інший неметал. Потім з отриманої суміші спресувати таблетку з пористістю не менше 30%. Таблетки з великою пористістю незручні в обігу, оскільки недостатньо міцні, а дуже щільні зразки, можливо, не вдасться підпалити. Горіння можна ініціювати, наприклад, вольфрамовим дротом, пропускаючи через неї електричний струм. Існує безліч способів ініціювати реакцію, і вибір одного з них визначається лише зручностями, оскільки він не впливає на властивості продукту.

Як видно з рисунка 1.3, по суміші розповсюджується хвиля горіння. Незвичність цього горіння – у відсутності полум'я, тобто газоподібних продуктів згоряє. Початкові реагенти, проміжні і кінцеві продукти реакції знаходяться в конденсуючому (твердому або рідкому) стані. Найцікавіше полягає в тому, що продукти згоряє є високоякісними тугоплавкими з'єднаннями. Для синтезу цих з'єднань традиційними пічними методами потрібен годинник, хвиля горіння справляється ж з цією задачею за секунди. При цьому не вимагається ні складного устаткування, ні великих енерговитрат, а чистота продукту обмежується лише чистотою початкових реагентів. У багатьох випадках продукт містить менше домішок, ніж початкова суміш, оскільки летючі домішки "вигоряють" в хвилі СВС.

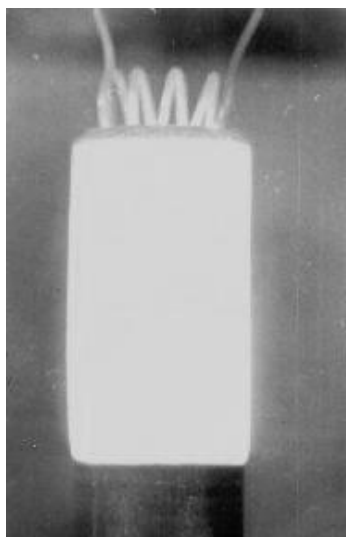


Рис. 1.3. Розповсюдження хвилі СВС за зразком.

СВС–процес характеризується високою температурою (1500 – 4000°C), великою швидкістю розповсюдження фронту горіння (0,5 – 15 см/с) і швидким нагрівом (10³ – 10⁶ град/с). Швидкість розповсюдження реагуючого шара і температура реакції залежать від цілого ряду фізико-хімічних параметрів. До них відносяться: термодинамічні параметри (теплота утворення нового хімічного з'єднання, теплоємності продуктів реакції, початкова температура процесу, склад суміші); фізичні параметри

(теплопровідність суміші порошоків, густина брикета, зовнішній тиск газу, форма і розмір частинок порошоків, полідисперсність порошоків, ступінь наклепа або дефектність структури частинок компонентів, наявність зовнішніх дій); технологічні (рівномірність перемішування компонентів суміші, ступінь активації порошоків); хімічні (ступінь зволоженості порошоків, концентрація в них адсорбованих домішок і розчинених газів). Великі швидкості горіння забезпечують високу продуктивність процесу. Природно, що вказані переваги роблять вельми прикладним використання процесів СВС для синтезу тугоплавких з'єднань багатокого і матеріалів, таких як кераміка, кермети, тверді сплави, покриття і інші.

В сучасному, сильно розширеному тлумаченні, СВС є процесами горіння будь-якої хімічної природи, що приводить до утворення цінних в практичному відношенні конденсуючих продуктів (матеріалів). Середовище, здатне реагувати в режимі СВС, може бути самою різною: твердій, рідкій, газоподібній, змішаній. Важливо лише, щоб продукт, що остигнув, горіння був твердою речовиною і викликав інтерес для подальшого використання.

Хвиля горіння. Структуру хвилі горіння СВС можна розділити на шість зон [20, 21]:

- I. початкові речовини;
- II. зона прогрівання (тут хімічна реакція ще не протікає);
- III. зона тепловиділення або розповсюдження (оскільки виділення тепла визначає величину швидкості розповсюдження фронту горіння);
- IV. зона догорання;
- V. зона формування фаз;
- VI. зона кінцевих продуктів.

Регулювання швидкості і температури горіння, складу і структури кінцевих продуктів для отримання якісного матеріалу, здійснюється в даний час на основі сучасних представлень теорії горіння і структурної макрокінетики хімічних реакцій. Згідно цим уявленням, хвильовий комплекс в СВС-процесах в загальному випадку має наступну структуру (рис. 1.4). Фронт горіння розділяє предпламенну зону і зону хімічного перетворення. Тут відбувається основне виділення тепла, впливаючи на розповсюдження фронту. В предпламенній зоні інтенсивно протікають процеси теплопереносу, але хімічні реакції ще не йдуть. На відміну від класичної структури хвилі горіння, в СВС-процесах на швидкість горіння впливає лише передня частина зони хімічного перетворення (тепловиділення), а в решті частини протікають процеси догорання, глибина хімічного перетворення в яких може бути значний.

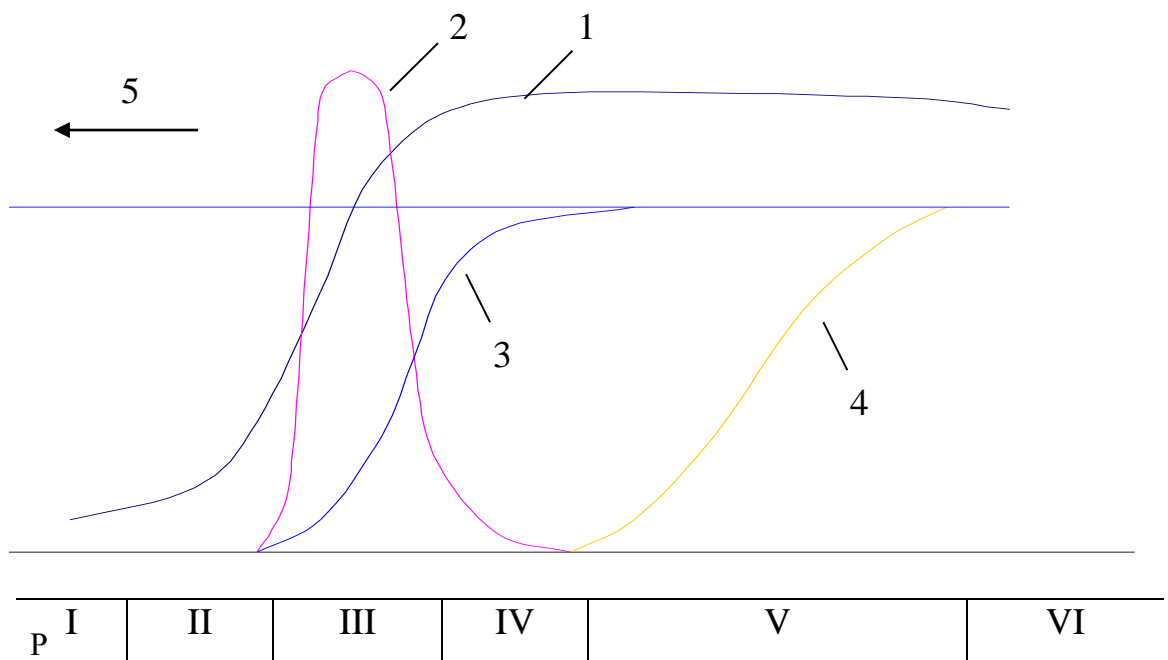


Рис. 1.4. Структура стаціонарної адіабатичної хвилі горіння
 1 – температура, 2 – швидкість тепловиділення, 3 – глибина перетворення реагентів, 4 – глибина фазоутворення, 5 – напрям розповсюдження хвилі.
 I – початкові речовини, II – прогрітий шар, III – зона тепловиділення, IV – зона догорання, V – зона структуроутворення, VI – кінцеві продукти.

Важливою особливістю СВС – процесів є наявність дуже широких зон фазових і структурних перетворень в первинних продуктах горіння, які можуть протікати і після того, як хімічні процеси вже завершені. Ці процеси визначають структуру кінцевих продуктів і грають важливу роль у формуванні властивостей матеріалів, що синтезуються. Розміри цих зон можуть значно перевищувати розміри для горіння зразків, що використовуються, – в цих випадках говорять не про зони, а про стадії процесу.

Остання зона – охолодження кінцевого продукту – не тільки визначає тривалість технологічного процесу, але і може впливати на впорядкування структури продукту, що утворився. Якщо продукт загартовується поволі, відбувається автоотжиг, і продукт має рівноважну структуру. Якщо, навпаки, темп охолодження (охолоджування) великий, відбувається гарт, продукт залишається нерівноважним, кристалічні ґрати не встигають повністю сформуватися. В деяких окремих випадках продукт може бути повністю аморфним.

Догорання і зростання зерен в двокомпонентних системах. Загальною особливістю при горінні стехіометричних складів є широкий розкид концентрацій на межі із зоною горіння і поступове його звуження у міру догорання. При цьому середній склад продукту поступово наближається до стехіометричному. У разі нестехіометричного складу на межі області гомогенності склад первинного продукту ближче до складу кінцевого, і розкид концентрацій в зоні догорання не так великий. Мабуть, склад первинного продукту визначається складом матричного розплаву, в якому відбувається кристалізація даного продукту. В системі Ti-C зерна карбиду утворюються в розплаві титана (в якому розчиняється вуглець), тому карбід в зоні догорання містить в середньому більше титана і менше вуглецю в порівнянні з стехіометрією. У міру дореагування відбувається вирівнювання

концентрації по всьому об'єму продукту, склад фаз наближається до рівноважного - TiC для суміші Ti+C і TiC_{0,5} для суміші Ti+0,5C. В системі Ni-Al плавляться обидва реагенти, і в зоні реакції відбувається злиття і взаємне перемішування розплавів (реакційна коалесценція), Закономірності цього процесу поки мало є вивчений, але, мабуть, кристалізація продукту починається спочатку в тих областях розплаву, які збагатили більш тугоплавким компонентом – нікелем (що узгоджується і з діаграмою станів). Тому в зоні реакції кристалізується фаза моноалюмініду нікелю із зниженою концентрацією алюмінію, а в зоні догорання відбувається донасичення твердого продукту алюмінієм.

Процеси повторного структураутворення дуже сильно впливають на склад, форму і розмір структурних складових. Це відкриває можливості для ефективного управління структурою продуктів, оскільки легше впливати на порівняно повільні процеси повторного структураутворення в порівнянні з екстремальними процесами у фронті хвилі СВС.

Особливості синтезу СВС-кераміки при високому тиску газу.
Отримання керамічних матеріалів у вигляді готових виробів або матеріалу, що вимагає незначної обробки до потрібної форми і розмірів, можливо здійснити методом СВС в суміші твердих спресованих реагентів при високому тиску газу. Даний метод носить назву СВС – газостативування.

Достоїнства цього способу СВС:

- високі температури в хвилі горіння;
- велика швидкість горіння, а значить і перетворення початкової речовини в продукт;
- одностадійність технології отримання готових виробів.

За участю газу-реагенту реакція протікає в режимі горіння фільтрації, підведення газу здійснюється з пор шихти і при необхідності із зовнішнього об'єму.

Умови синтезу, близькі до екстремальних, визначили деякі особливості процесу СВС, використання яких дозволило управляти формуванням хімічного і фазового складу кераміки і її структурою. Найсильніший вплив на кінцевий продукт при фіксованому співвідношенні реагентів надають такі параметри процесу, як тиск газу, пористість, розміри і форма початкових заготовок і ін.

В задачі отримання високотемпературної СВС – кераміки при високому тиску газу входить не тільки синтез з'єднань, але також і формування структури матеріалу, його геометричної форми. З цією метою використовуються такі явища, спостережувані при СВС, як об'ємний ефект реакції, лінійна і об'ємна усадка матеріалу, здатність деяких тугоплавких з'єднань утворювати каркасні структури, можливість дисперсійного зміцнення кераміки і ін.

Одним з найважливіших прийомів формування структури і геометричної форми нітридної СВС – кераміки є використання об'ємного ефекту реакції, тобто збільшення маси речовини за рахунок реакційного захоплення азоту. В деяких випадках об'ємний ефект реакції настільки великий, що може зупинити процес азотизації і привести до неповноти реагування у зв'язку із значним зменшенням пористості зразка і припиненням фільтрації реагуючого газу до фронту горіння.

Механізм дії об'ємного ефекту реакції азотизації при високому тиску газу був детально вивчений в роботах [17], що дозволяє успішно використовувати це явище при синтезі керамічних матеріалів і виробів на основі AlN і TiN. Великий об'ємний ефект реакції з азотом дає унікальну можливість отримати практично непористий матеріал, навіть при пористості початкової заготовки в 40%.

Інший, не менше важливий чинник отримання керамічних виробів прямим синтезом – лінійна і об'ємна усадка реакційної маси в процесі

горіння. Усадка спостерігається при горінні систем, що містять легкоплавкі початкові компоненти або проміжні продукти, і при правильному використуванні допомагає синтезувати матеріали і вироби з низькою пористістю. Існують експериментальні і теоретичні дослідження горіння систем з легкоплавкими компонентами, проведені на прикладі нітрида титана [18].

З метою зменшення пористості матеріалу в роботі [19] проведено докладне вивчення механізму ущільнення кераміки в процесі горіння за рахунок об'ємної усадки. Кількісно усадка визначалася відношенням об'єму початкової заготовки V_0 до об'єму згорілого зразка V_k . Було встановлено, що відношення V_0/V_k безперервно збільшується в певному інтервалі тиску, а потім залишається практично незмінним. При цьому відбувається зміна режиму горіння фільтрації від поверхневого до пошарового, що свідчить про зв'язок усадки з деформаційними процесами під дією градієнта тиску реагуючого азоту, що формується поблизу фронту реакції. Цей висновок підтверджується наявністю у синтезованих зразків переважаючого (уздовж осі горіння) напрямку усадки, а також зростанням відношення величин відносної лінійної усадки уздовж осі горіння (ΔL_{\parallel}) і в перпендикулярних до цієї осі напрямках (ΔL_{\perp}).

Є виявлений також залежності величини об'ємної усадки від параметрів СВС, у тому числі від діаметра початкового зразка, складу початкової суміші. Автори встановили, що існують мінімальні і максимальні розміри діаметра зразка, при яких величина об'ємної усадки починає зменшуватися. В обох випадках причина цього явища полягає в тепловтратах, причому у випадках максимальних діаметрів великі тепловтрати визначають холодні стіни реактора.

При зміні складу початкової суміші об'ємна усадка зростає практично пропорційно змісту горючої складової.

Ще однією особливістю, знайденою при синтезі кераміки при високому тиску газу, з'явилася здатність деяких тугоплавких з'єднань утворювати каркасні структури в процесі горіння [25]. При вивченні умов синтезу композиції на основі нітрида для створення електропровідних випарних елементів [26] були вибрано два варіанти: горіння в азотній атмосфері і в аргоні; причому в обох випадках склад кінцевого продукту однаковий.

Вивчення електропровідності отриманих композицій виявило відмінності питомого об'ємного опору матеріалів залежно від умов синтезу. Композиція, синтезована в атмосфері азоту, мала високий питомий опір, в той час, як композиція того ж складу, синтезована в аргоні, мала дуже низьке значення питомого опору, близьке до значення провідної фази.

Вивчення зразків, отриманих різними шляхами, показало відмінність мікроструктури залежно від умов синтезу. Для композиції, синтезованої в реакційній атмосфері, характерною особливістю є наявність нітридного каркаса. У випадку ж нейтральної атмосфери спостерігається рівномірний розподіл нітридній фази по всьому об'єму електропровідного матеріалу у вигляді зерен.

Закономірності процесу СВС-пресування. Силове СВС-компактування відноситься до технологічного типу ТТ-3 [22, 23].

Це тип технології, в якому ще не встигли охолонути гарячі пористі продукти СВС, ущільнюються зовнішніми силовими діями (пресуванням, екструзією, сплющенням, обробкою вибухом). Мета – отримання безпористих матеріалів і виробів заданої форми з використанням пластичних властивостей продукту горіння при високих температурах. Силове СВС-компактування отримало найбільший розвиток для виготовлення виробів з твердих сплавів: ріжучих пластин, фільтрів, штампів, валів, електродів для наплавлень і електроіскрового легування, мішеней для

магнітронного і катодного розпилення і т.д. Особливо перспективно силове СВС-компактування для заповнення ринку виробів з нових безвольфрамівих твердих сплавів [24].

Для отримання твердих сплавів використовуються пороші металів (Ti, Cr, Ni, Mo, Si і ін.) і неметалів (C, B і др). Іноді використовуються порошки сталей і тугоплавких з'єднань (TiN, AlN, NbC). Початкова суміш – шихта складається так, щоб СВС-процес здійснювався за рахунок сильноекзотермічних реакцій, наприклад, $Ti + C = TiC$ або $Ti + 2B = TiB_2$, а решта компонентів грає роль в'жучих і легуючих добавок. Оскільки утворення твердих сплавів при силовому СВС-компактуванні протікає в екстремальних умовах синтезу ($T = 2000-3000^{\circ}C$, $\phi = 0,5-15$ з), їх фазовий склад і структура практично не мають аналогів серед відомих промислових твердих сплавів, які отримуються при спіканні порошків тугоплавких з'єднань і металічної зв'язки. Тому нові безвольфраміві тверді сплави, що синтезуються при СВС-компактуванні, отримали назву СТІМ - синтетичні тверді інструментальні матеріали. Їх основу складають карбіди, борид, нітриди, карбонітриди і інші з'єднання тугоплавких металів (Ti, Zr, Nb, Ta і інших). Поклад від поставлених задач було розроблено декілька мазкий сплавів СТІМ, відмінних одна від одної за складом, механічними властивостями і поведінкою в різних умовах експлуатації.

Високоміцні сплави мазкий СТІМ-1Б/3 складу (TiC-TiB₂)+Cu, СТІМ-3Б складу (TiC-Cr₃C₂)+Ni і СТІМ-5 складу (TiC-TiN)+(Ni-Mo) мають твердість від 91,5 до 93,5 НРА і застосовуються для виготовлення ріжучих пластин з високою ріжучою здатністю. Високоміцні сплави мазкий СТІМ-2 складу TiC+Ni і СТІМ-2А складу TiC+(Ni-Mo) мають міцність на згинання від 3000 до 1800 МПа і застосовуються для виготовлення бронепластин і штампового інструменту. Сплав СТІМ-3В складу (TiC-CrC₂)- сталь - володіє високою окалиностійкістю, а сплав СТІМ-4 складу TiB-Ti володіє високою

стійкістю до теплового удару, тому ці сплави застосовуються для виготовлення інструменту для гарячої обробки тиском [27].

Разом з однорідними твердими сплавами групи СТІМ в технології силового СВС-компактування освоєно виготовлення функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ), тобто матеріалів із змінним за об'ємом складом, мазкі СІГМА. Отримані твердосплавні градієнтні пластини складу TiC-Ni двох типів: з симетричним і асиметричним розподілом в'язучого Ni (СІГМА-1 і СІГМА-2). При збереженні високої твердості смороді відрізняються значно більшою ударною в'язкістю [28].

Окрім виробництва твердосплавних матеріалів і виробів, технологія ТТ-3 успішно використовується для виробництва в одну стадію мішеней для наплення покриттів, для створення і використання жаростійких конструкційних матеріалів на основі TaC високотемпературних нагрівачів з MoSi₂ і т.д.

Якщо процес отримання твердосплавних виробів методами порошкової металургії є багатостадійним і тривалим - синтез тугоплавких з'єднань, формування, спікання, - те в технології СВС-компактування він є одностадійним і швидким, оскільки тут синтез тугоплавких компонентів твердих сплавів і ущільнення гарячих продуктів синтезу до безпористого стану суміщений в одній технологічній стадії. Це дозволяє не тільки синтезувати нові тверді сплави але і значно збільшити продуктивність в порівнянні з виробничими способами спікання і гарячого пресування. Економічний аналіз показує, що СВС-компактування найбільш ефективно для отримання габаритних і унікальних виробів. Причина в тому, що габарити і маса одержуваних виробів при силовому СВС-компактуванні не мають принципового значення, оскільки немає необхідності використання зовнішніх нагрівальних пристроїв, що різко спрощує і здешевлює вживане устаткування, а високі швидкості і температури

хімічної взаємодії обумовлюють швидкий і рівномірний нагрів навіть великих мас матеріалу [1].

Таким чином, аналіз наукової інформації дозволяє поставити наступні задачі дослідження:

1. Розробити технологію отримання керметів для систем:



2. Провести термодинамічний аналіз реакцій та їх продуктів для розглянутих СВС-систем.

3. Дослідити структури, хімічний й фазовий склад отриманих матеріалів на базі титану.

4. Дослідити фізико-механічні властивості керметів.

5. Розробити оптимальні склад матеріалу.

1.4. Устаткування та матеріали

У якості реакційного середовища, що насичує, використовувалися суміші порошків дисперсністю 100-400 мкм наступних матеріалів:

1. Al – алюміній марки АСД1 (ТУ 48-5-226-82);
2. Ti – титан марки ПТХ5-1 (ТУ 113-12-132-83);
3. Ni – нікель марки ПНЕ-1;
4. Порошок вольфраму дрібний і порошок молібдену;
5. Сажі марки ПМ-15ТС.

Процеси підготовки порошків до пресування займають досить важливе місце в загальній схемі металокерамічного виробництва. У практиці порошкової металургії металеві порошки найчастіше роблять на спеціалізованих заводах, тому неможливо врахувати всі ті вимоги, які

пред'являють до порошоків різні споживачі відповідно до технічних умов на готову металокерамічну продукцію.

Основними операціями при підготовці порошоків до пресування є сушка, розсів і змішування.

Сушку порошоків застосовують із метою підвищення їхньої пластичності й пресованості, головним чином за рахунок відновлення залишкових окислів і зняття наклепу. Застосовують також і в тих випадках, коли порошок частково окислився в результаті тривалого або неправильного зберігання. Перед змішуванням суміші порошоків просували при температурі 60-100 °С протягом 1-2 ч.

З метою одержання порошоків із частками певного розміру роблять так звану класифікацію або розсів порошоків. Під класифікацією порошоків розуміється поділ їх по величині часток на фракції для наступного складання суміші порошоків, що містить необхідний відсоток часток кожного розміру [31].

У роботі застосовували ситову класифікацію порошоків з використанням різних типів сит, основними з яких є механічні сита з електромагнітними або важільним (рис. 1.5) вібраторами.

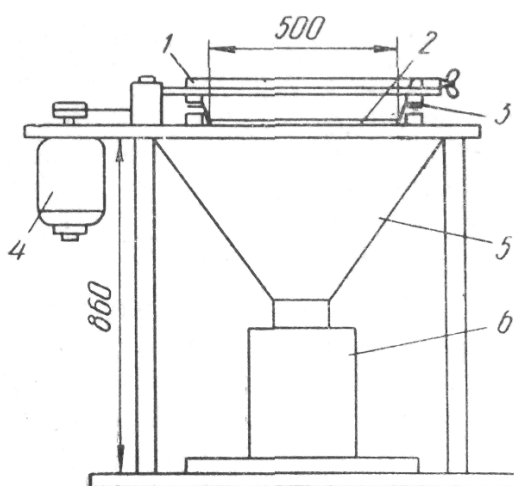


Рис. 1.5. Схема вібраційного сита: 1 - обичайка; 2 - полотно(сітка) сита; 3 - пружини; 4 - електродвигун; 5 - вирва; 6 - прийомний бачок.

Продуктивність такого роду сит досить висока й міняється залежно від діаметра обичайки. Сітки роблять із бронзового або латунного дротів, шовку або капрону з розміром осередків, аналогічним тим, які застосовуються в ситовому аналізі (табл. 1.3).

Таблиця 1.3.

Категорії порошоків

Категорія порошоків	Розмір часток, <i>мкм</i>	Категорія порошоків	Розмір часток, <i>мкм</i>
Грубі	150 - 500	Досить тонкі	0,5 - 10
Середні	40 - 150	Ультратонкі	< 0,5
Тонкі	10 - 40		

Змішування порошоків проводилося в барабанному млині протягом 2 - 4 годин залежно від маси шихти. Співвідношення компонентів вибиралося за наслідками попередніх дослідів; у випадку, якщо синтез системи проводився вперше, розрахунок співвідношення масових часток компонентів проводився по рівняннях передбачуваних реакцій з вуглецем, отриманих за допомогою програми THERMO [32].

Підготовлену таким чином, ретельно перемішану реакційну суміш, зважену на електронних терезах, засипали в реактор на пористу решітку й продували потоком аргону для створення інертної атмосфери. Суміш, насипна щільність якої становить 1000 - 1200 кг/м³, засипали в прес-форму. Для компактування початкових заготівель застосовувався прес ПСУ-125. Діапазон тиску пресування складав 26 – 100 МПа, швидкість навантаження контролювалася вручну і підтримувалася в діапазоні 0,1 – 0,5 МПа/с в цілях більш рівномірного розподілу тиску пресування за об'ємом заготівки.

У випадку якщо висота заготівлі перевищувала діаметр, здійснювалося двостороннє пресування по наступній схемі: на першому

етапі досягалася половина тиску, що вимагається, пресування (рис. 1.6а), потім дно прес-форми замінювалося на більш високе (рис. 1.6б), і пресування тривало до досягнення потрібного тиску [30].

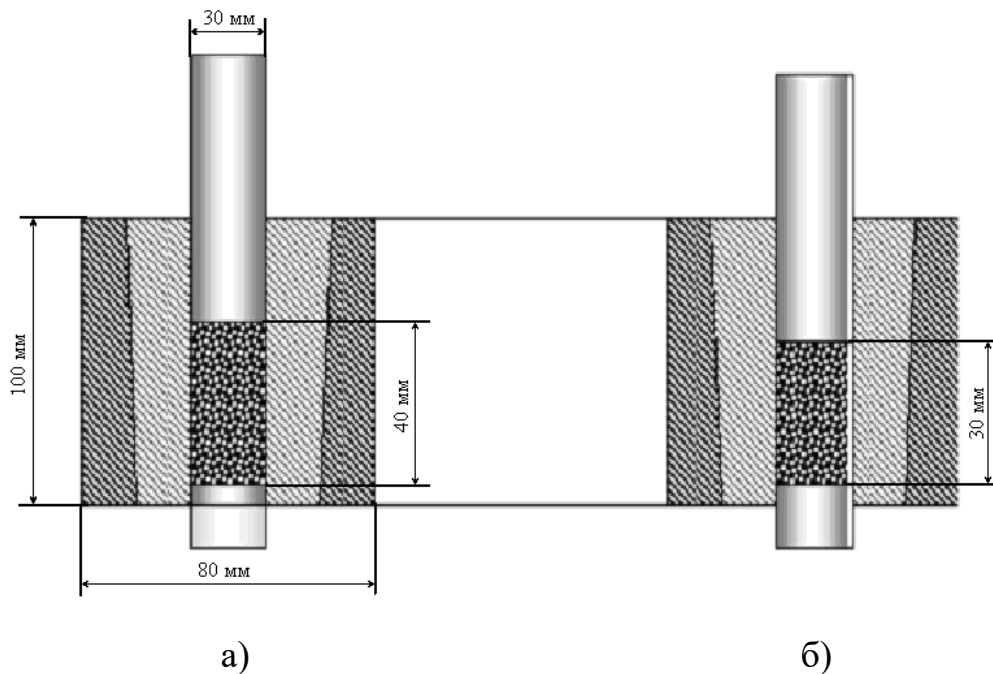


Рис. 1.6. Схема двостороннього пресування

При проведенні процесу в режимі горіння, ініціювання реакції здійснювали вольфрамовою спіраллю або екзотермічною таблеткою, виготовленою з порошку цирконію.

Вольфрамову спіраль для електричного підпалу навивали довгій 50-70 мм з діаметром витка 4-5 мм і надягали на електровведення затвора реактора високого тиску так, щоб спіраль торкалася ініціюючого шару.

Ініціацію синтезу проводили електричним імпульсом (40 - 60 В, 40 - 60 А) протягом часу, необхідного для ініціації горіння (не менш 2 секунди). Початок горіння визначали по різкому підвищенню тиску в реакторі. Через 10-15 хвилин після початку горіння включали пристрій охолодження стін реактора проточною водою.

Коли тиск в реакторі опускався до початкового, при якому проводили ініціацію, тиск скидали. Протягом подальших 20 хвилин

реактору давали остигнути, після цього розкривали і вивантажували графітний стакан з синтезованим зразком.

Початковий етап роботи з вибраними складами полягав в підборі режимів синтезу і відробітку технології отримання зразків, що задовольняють вимогам по збереженню пропорцій, відсутності оплавлення, однорідності за об'ємом. Вар'юємими параметрами синтезу були: співвідношення твердих компонентів по масі %; діаметр заготівлі d , мм; тиск пресування початкових заготівель F , Мпа.

1.5. Випробування та контроль керметів

Кінетику вивчали за допомогою мікроструктурного аналізу отриманих зразків. Дослідження проводили на зразках розмірами 30×20 , 30×30 , 30×40 мм. Визначення здійснювали на поперечних шліфах на мікроскопі «Neophot-21».

Металографічний аналіз. Мікроструктуру досліджували з поперечних шліфів на мікроскопі «Neophot-21» при збільшенні $\times 50 - 500$.

При виготовленні поперечних шліфів, з метою запобігання завалу кромки, зразки затискали в сталеві струбцини. Після шліфування на наждаковому папері проводили полірування на алмазних пастах з послідовним зменшенням розміру зерна до $0/1$ мкм. Остаточне полірування робилося на сукні в присутності водної емульсії оксиду хрому.

Рентгеноструктурний аналіз. Для дослідження фазового складу покриттів, відпрацьованої шихти використали рентгенівські установки «ДРОН-3» і «ДРОН-2» у CuK_α -випромінюванні із застосуванням нікелевого фільтра, що працюють разом з обчислювальним комплексом по програмі «АРФА». Рентгенографію проводили в автоматичному режимі запису дифракційних ліній на діаграмну стрічку зі швидкістю переміщення лічильника 1 град/хв у діапазоні кутів $2\theta = 15-163^\circ$.

Термогравіметрія. Термогравіметричні дослідження з'єднання проводили на дериватографі TAG24 S24 SETARAM на повітрі із швидкістю нагрівання $2,5$ град/мин від 27 до 202 °С. Навішування речовини не

перевищували 400 мг. Помилка визначення температури зразка при термогравиметричних експериментах складала менш 3°.

Жаростійкість захисних покриттів. Випробування на жаростійкість здійснювали на циліндричних зразках діаметром $10,0 \pm 0,2$ мм і висотою $20,0 \pm 0,5$ мм (ДСТУ 6130-71) на повітрі в інтервалі температур 800 - 1700 °С з наступним зважуванням на аналітичних вагах.

Пористість. Пористість визначили за формулою:

$$P = [1 - (M / V)(\%A / \rho_A + \%B / \rho_B)] 100 \%;$$
 (1.1)

де M - маса заготівлі (г), визначена зважуванням на електронних терезах з точністю до 0,01 г; V - об'єм циліндрової заготівлі (мм^3), визначуваний вимірюванням штангенциркулем діаметра і висоти; $\%A$ $\%B$ – відсоткове співвідношення по масі металів в шихті; ρ_A , ρ_B - теоретична густина металів ($\text{г}/\text{мм}^3$).

Випробування на міцність. Механічну міцність отриманих зразків визначали за допомогою машини УГ-20. Випробування на стискання і на вигин проводили відповідно ДСТУ 25.503-97. Зразки для випробування на стискання мали діаметр 20 мм і висоту 20 мм. Зразки для випробування на вигин мали діаметр 40 мм і довжиною 340 мм при відстані між центрами опор 300 мм.

Випробування на зносостійкість. Випробування на зносостійкість проводили при терті про нажество закріплені абразивні частки (ДСТУ 9450-76) на установці СМТ-1. Для створення абразивно-масляного середовища в масляну ванну машини тертя додавали абразивний матеріал, приготовлений із кварцового піску (ДСТУ 2138-84), при його концентрації $3 \pm 0,5$ % по масі.

1.6. Методики при дослідженнях

З метою вивчення залежності жаростійкості та твердості керметів від зусилля пресування, вмісту TiC та легуючих компонентів (Ni , Mo , W) використовуємо повний факторний експеримент по методу Бокса-Уїлсона розглянутого в роботі [29]. Потрібно вибрати оптимальний вміст

компонентів в керметі та зусилля пресування з метою забезпечення максимальної жаростійкості та твердості матеріалу.

Параметр оптимізації (Y_1) – жаростійкість керметів (ΔG);

Параметр оптимізації (Y_2) – твердість за Роквеллом (HRC).

Для визначення впливу жаростійкості та твердості керметів від зусилля пресування, вмісту TiC та легуючих компонентів (Ni, Mo, W) було використано в дослідженні різні системи: Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Al.

Для визначення жаростійкості вибраних матеріалів був зроблений термогравіметричний аналіз. Термогравіметричні дослідження з'єднань проводили на дериватографі TAG24 S24 SETARAM на повітрі із швидкістю нагрівання 2,5 град/мин від 27 до 202 °C. Навішування речовини не перевищували 400 мг. Помилка визначення температури зразка при термогравіметричних експериментах складала менш 3°.

Механічну міцність отриманих зразків визначали за допомогою машини Роквелл. Випробування проводили відповідно ДСТУ 25.503-97. Зразки для випробування на стискання мали діаметр 30 мм і висоту 20 мм.

У роботі використалося виходячи з можливостей наявного в лабораторії кафедри термічного встаткування електропечі СНОЛ-1,6.2,0.0,8/9-М1.

Складання плану експерименту. При складанні плану ПФЕ треба стежити, щоб не було повторів. Щоб уникнути повторів дослідів, скористаємося принципом (табл. 1.4)

Таблиця 1.4.

Матриця повного факторного експерименту

План	Номер досліду	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃
2 ²	1	+	+	+	+
	2	+	-	+	+
	3	+	+	-	+
	4	+	-	-	+
2 ³	5	+	+	+	-
	6	+	-	+	-
	7	+	+	-	-
	8	+	-	-	-

Фактор, позначений «X₀» – так називаємо фіктивну змінну – вводимо для розрахунку вільного члена шуканої моделі – коефіцієнт «b₀».

Після складання таблиці перевіряємо правильність її заповнення. Умова симетричності репліки вимагає, щоб в кожному стовпці містилося рівне число мінусів і плюсів. Умова виконується.

Реалізація плану експерименту. Для визначення помилки експерименту досліди слід дублювати. Частіше дублюють не всі досліди, а тільки досліди на основному рівні. В цьому випадку розрахунок дисперсії досліду S_y проводимо по формулі:

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1}$$

де n – кількість дублів на основному рівні;

i – номер дубля;

Y_{oi} – значення параметра оптимізації в i -ом дублі;

Y_o – середнє арифметичне результатів всіх дублів;

f_1 – число мір свободи ($f_1 = n - 1$).

Побудова математичної моделі. Після реалізації всіх дослідів матриці планування по їх результатах будують математичну модель процесу, що вивчається. Для цього при використанні ДФЕ розраховуємо коефіцієнти регресії рівняння по формулі:

$$b_j = \sum_{j=1}^n \frac{X_{jn} \cdot Y_n}{N}$$

де b_j – значення j -го коефіцієнта регресії;

X_{jn} – значення j -го чинника в n -ом досвіді в кодованому вигляді;

Y_n – значення параметра оптимізації в n -ом досвіді;

N – число дослідів в матриці планування.

В результаті одержують модель, яка має наступний вигляд:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_jX_j$$

Статистичний аналіз моделі. Метою аналізу є перевірка придатності моделі для її використання при описі досліджуваного об'єкту.

Аналіз складається з двох етапів. На першому етапі перевіряємо статистичну значущість коефіцієнтів регресії. У статистиці прийнято здійснювати перевірку значущості коефіцієнтів регресії за допомогою критерію Стюдента. Для цього розраховуємо довірчий інтервал коефіцієнтів:

$$\Delta b_i = t_{\alpha, f_1} \cdot S_{bi}$$

де S_{bi} – середньоквадратична помилка у визначенні коефіцієнтів регресії;

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}}$$

t_{D, f_1} – значення критерію Стюдента, яке вибирається залежно від рівня значущості D і числа мір свободи при визначенні дисперсії дослідів f_1 .

Значення коефіцієнтів регресії порівнюємо з і ті, які виявляються оп абсолютній величині менше довірчого інтервалу, виключають з рівняння.

На другому етапі остаточно одержане рівняння перевіряємо на адекватність, тобто його придатність для опису об'єкту дослідження.

Тепер перевіряємо адекватність одержаних моделей в цілому. Для цього підставляємо в одержане рівняння послідовно для всіх дослідів значення «Хі» в кодованому вигляді, які беремо з таблиці 3. Для визначення дисперсності неадекватності складаємо розрахункову таблицю 6. Таблиця 6 складаємо виходячи з алгоритму перевірки одержаного рівняння на адекватність, тобто його придатності для опису об'єкту дослідження. Послідовність перевірки така:

1. По одержаній моделі визначають по черзі для всіх дослідів матриці планування розрахункові значення параметра оптимізації ($y_{расч}$). Для цього в рівняння підставляємо значення чинників в кодованому вигляді;

2. По формулі одержуємо оцінку дисперсії неадекватності:

$$S_{неад}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (y_n^{експер} - y_n^{расч})^2}{f_2}$$

де $f_2 = N - K'$, K' – число коефіцієнтів моделі, включаючи b_0 .

3. Визначають розрахункове значення критерію Фішера порівнюють з табличним, яке вибирають з таблиці в роботі [44] залежно від рівня значущості D і числа мір свободи f_1, f_2 .

$$F_{f_1, f_2}^{расч} = \frac{S_{неад}^2}{S_y^2}$$

Інтерпретація результатів. Одержана адекватна модель дозволяє розрахувати значення параметра оптимізації для будь-якої точки вивченого факторного простору.

Крім того, одержану залежність можна представити графічно у вигляді впливу окремих чинників на параметр оптимізації. При цьому звичайно будують залежність $y = f(x_i)$ за умови, що вся решта чинників фіксує на постійному рівні. Тоді підставляємо в дане рівняння значення

чинника X_2 і X_3 в кодованому вигляді (із знаком « \rightarrow »). Потім в перетворене (спрошене) рівняння підставляємо послідовно значення чинника X_1 на нижньому, основному і верхньому рівнях, тобто -1 ; 0 ; $+1$ і одержуємо шуканий графік [33].

2 ОБРОБКА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

2.1. Ущільнення синтезованого матеріалу

Для визначення оптимальних умов отримання щільного СВС-продукту розглянемо більш детально характерний час основних стадій процесу СВС-пресування: синтезу t_R , компактування і охолодження t_0 . Ці часи залежать від складу і геометричних розмірів шихтової заготовки, а також від властивостей і розмірів теплоізолюючої сипкої оболонки [34-36].

Стадія підготовки зразка для високотемпературної обробки тиском визначається часом синтезу кінцевого продукту:

$$t_R = \frac{D}{U}$$

де D - розмір зразка, U - лінійна швидкість горіння.

Далі слідує стадія силового ущільнення гарячих пористих продуктів СВС. Розвиток процесу ущільнення в часі графічно представлений на рис. 2.1 для різних продуктів СВС.

Цей процес, у свою чергу, можна розбити на три стадії: швидкої усадки, повільного немонотонного ущільнення і монотонного ущільнення. Залежно від складу і властивостей продуктів СВС окремі стадії ущільнення можуть бути відсутні.

У системи $Ti-C-Mo-Al$ температура горіння нижче за температуру плавлення початкових реагентів і продукту реакції TiC . Тут всі компоненти суміші в ході СВС і після нього є твердими. При додатку компактуючого тиску густина матеріалу зростає монотонно із збільшенням часу витримки під тиском, цей ріст відбувається найбільш поволі, в порівнянні з іншими продуктами СВС залишкова пористість компактуючого матеріалу залишається великою [37].

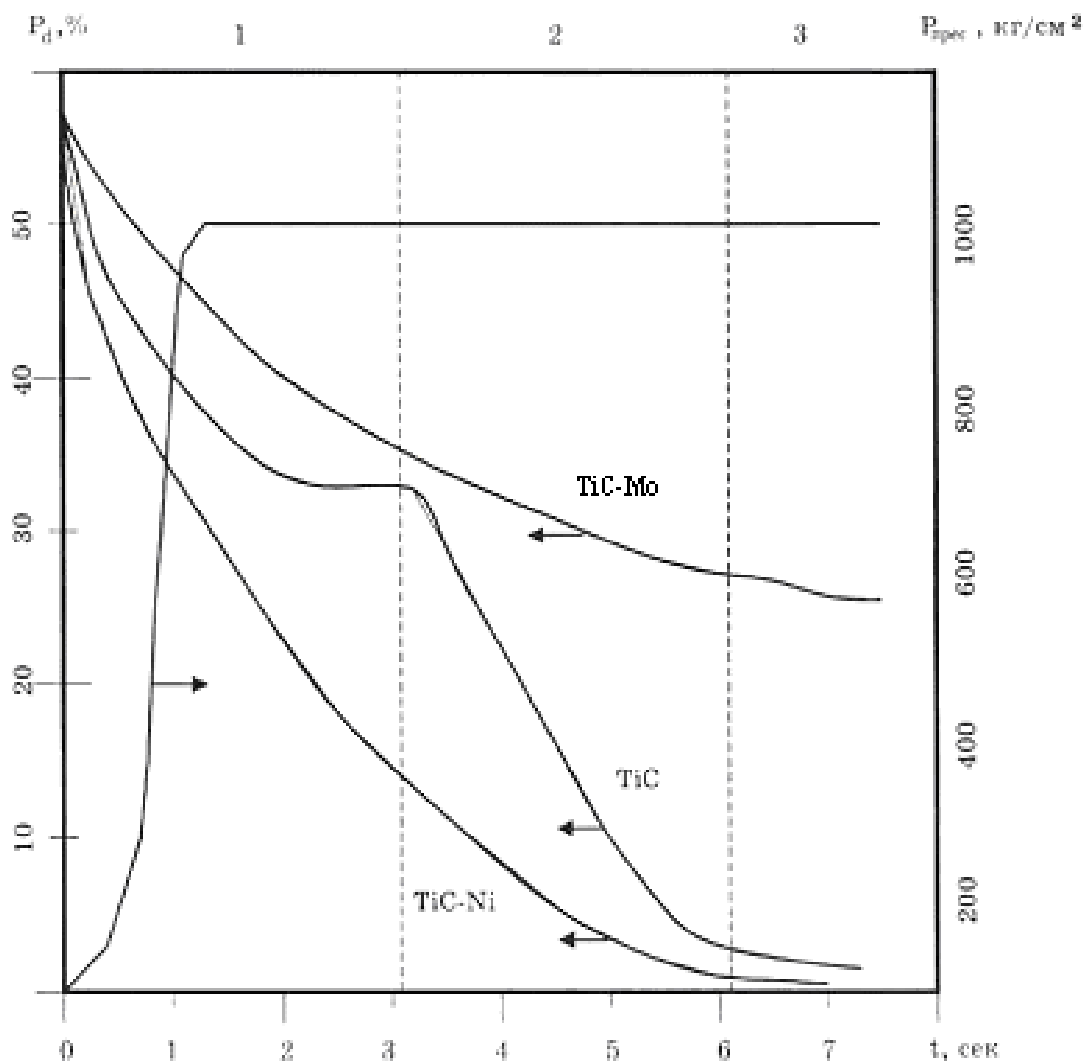


Рис. 2.1. Зміна пористості продуктів СВС (вказані у кривих) і тиску в процесі СВС. Стадії ущільнення: I - швидкої усадки; II - повільного немонотонного ущільнення; III - монотонного ущільнення

У системи Ti-C-W-Al температура горіння вище за температуру плавлення одного з реагентів (Al), але нижче, ніж у продукту реакції TiC. В хвили горіння компонент Al розплавляється, що збільшує швидкість ущільнення матеріалу. Але після закінчення горіння продукт є пористим матеріалом з твердих зерен AlC, що приводить до появи немонотонної ділянки з малою швидкістю ущільнення на кривій ущільнення. Залишкова пористість

матеріалу значно менше чим у разі системи Ti-C-Mo-Al, але ще достатньо велика [38-39].

Система Ti-C-Ni-Al містить легкоплавкий компонент Ni, який добре змочує продукт синтезу TiC. Тут температура горіння вище за температуру плавлення Ni, але нижче температури плавлення TiC. Після завершення СВС продукт є пористою гарячою масою, що складається з твердих зерен TiC і рідкого нікелю. При добрій змочуваності ущільнення такого продукту відбувається з найбільшою швидкістю, ділянка немонотонного ущільнення з малою швидкістю менш виражена, залишкова пористість може бути відсутня.

Такі закономірності ущільнення продуктів горіння при СВС-пресуванні були вивчені в попередніх дослідженнях і пояснені наступним чином.

Пориста шихтова заготовка з пористістю Π_0 має певний об'єм V_0 , щільність ρ_0 , мольний об'єм і щільність реагентів V_R і ρ_R відповідно, відносну щільність $\rho_0^{omn} = \rho_0 / \rho_K$. Можна прийняти, що при її горінні, яке протікає при незначному тиску допресування, і при помітному внутрішньому тиску домішкових газів, розміри і об'єм шихтової заготовки зберігаються. Тоді відносна густина і пористість заготовки після закінчення СВС визначатимуться зміною об'єму конденсуючої фази внаслідок хімічної реакції СВС:

$$\rho_{СВС}^{omn} = \frac{\rho_{СВС}}{\rho_p} = \rho_0^{omn} \frac{\rho_R}{\rho_p} = \rho_0^{omn} \frac{V_p}{V_R}$$

$$\Pi_{СВС} = \Pi_0 \frac{V_p}{V_R} = \Pi_0 \frac{\rho_R}{\rho_p}$$

де V_p і ρ_p – мольний об'єм і щільність продуктів. Як вже було відмічено, абсолютна більшість реакцій СВС має від'ємний об'ємний ефект:

$V_R > V_P$, тому після СВС відносна густина зразка буде менше, а його пористість $P_{СВС}$ – більше, ніж початкової шихтової заготовки.

В загальному випадку після закінчення СВС при температурі горіння і деформації синтезований матеріал складається з частинок твердої тугоплавкої фази, розплаву легкоплавких компонентів і пір. Відносна густина твердої фази $\rho_o^{отн}$ в пористому твердо-рідкому тілі визначається по залежності:

$$\rho_{тс}^{отн} = \rho_{тс}^{отн} (1 - m_L)$$

де m_L – об'ємна частка рідкої фази в конденсуючому (твердому і рідкому) продукті СВС. Тверда фаза в дисперсному стані, тобто у вигляді частинок, може знаходитися в просторово стійкому стані, тобто у вигляді пористого каркаса з контактуючих частинок, якщо її відносна густина не менше насипної густини твердої фази $\rho_n^{отн} = 0,53$.

В табл. 2.1 приведені дані розрахунку параметрів фізичного стану продуктів синтезу системи Ti-C-Ni з різним вмістом нікелю при температурі горіння T_r .

Як видно з таблиці, при температурі горіння початкова відносна густина твердої фази $\rho_{тс}^{отн}$ менше насипної густини $\rho_n^{отн} = 0,53$. Це означає, що відразу після СВС частинки твердої фази не пов'язані один з одним з утворенням пористого каркаса, а знаходяться окремо в зваженому стані в пористому рідкому середовищі. В цьому полягає принципова відмінність початкових умов по густині при СВС-пресуванні від початкових умов при пресуванні інертних порошків, коли їх формування починається з стану насипної густини $\rho_n^{отн}$ або густини утруски $\rho_{утр}^{отн} > \rho_n^{отн}$ крива ущільнення виходить монотонній.

Таблиця 2.1.

Параметри фізичного стану продуктів синтезу Ti-C-Ni-Al

Система, % мас. Ni	T_{Γ} , K	m_1 при T_{Γ}	$\rho_{ms}^{отн}$ при T_{Γ}
TiC-20NiAl	2670	0,297	0,351
TiC-28NiAl	2510	0,382	0,309
TiC-38NiAl	2350	0,443	0,278

Відповідно, різним буде і характер ущільнення продуктів.

Як було показано вище, для процесу ущільнення твердо-рідких продуктів СВС характерні дві особливості: висока початкова швидкість ущільнення при малих навантаженнях та немонотонний характер кривих ущільнення.

При зваженому початковому стані твердих частинок продукту СВС опір деформації гарячого пористого твердо-рідкого продукту нехтуємо і швидкість ущільнення повністю визначається властивостями реологій теплоізолюючої сипкої оболонки і тиском домішкових газів, що фільтруються. Тому відбувається швидке ущільнення матеріалу при незначному тиску пресування. Таке ущільнення складає першу стадію ущільнення - стадію швидкої усадки або стадію ковзання і укладання твердих частинок в пористий каркас.

Після ущільнення до насипної густини твердої фази і формування пористого каркаса із зв'язаних твердих частинок настає друга стадія ущільнення - стадія в'язкого перебігу частинок твердої фази в пористому каркасі деформації цього пористого каркасу. Деформація продуктів синтезу відбувається при гомологічних температурах не менше $0,8 T_{пл}$, при яких пластичний опір малий і основну роль грає в'язкий опір матеріалу твердої фази. Дослідження показує, що в'язкий перебіг карбиду титана описується

нелінійним законом з показником не лінійності перебігу $n = 3$. Матеріали з показником $n > 1$ називаються тиксотропними і для них початкова швидкість ущільнення рівна або близька до нуля. Тому на другій стадії повільного немонотонного ущільнення спостерігається різке зменшення темпу ущільнення з появою горизонтального плато на кривій ущільнення (рис. 2.1), коли не дивлячись на збільшення тиску пресування, густина і розміри заготовки залишаються практично незмінними.

Відповідно до закономірностей перебіг тиксотропних середовищ за початковим горизонтальним плато слідує ділянка монотонного ущільнення - третя стадія ущільнення.

Залежно від складу і властивостей продуктів СВС який-небудь вид фізичного стану і механізму деформації може бути відсутній. У системи Ti-C-Mo-Al з твердофазним горінням і незначним газовиділенням, рідка фаза не утворюється. Тут пористий каркас з твердих частинок формується вже на стадії горіння при незначному ущільненні. В цьому випадку крива ущільнення буде монотонною і пологою. Чим більше рідкої фази утворюється при горінні тим меншу частку складає тверда фаза і тим більше ущільнення утворює пористий каркас з зв'язаних твердих частинок. Тому тут ущільнення відбувається набагато швидше вже на стадії швидкої усадки, де крива ущільнення буде крутою. При великій кількості рідкої фази повне ущільнення може відбутися на стадії швидкої усадки, до утворення пористого каркаса твердих частинок. Для цього достатньо, щоб об'ємна частка рідкої фази складала не менше $m_L = 1 - \rho_n^{om}$. В цьому випадку крива ущільнення буде східчастою: за ділянкою швидкої усадки відразу слідуватиме горизонтальна ділянка безпористого стану.

У результаті досліджень закономірностей ущільнення матеріалу при СВС-пресуванні був зроблений висновок про те, що компактний

безпористий твердий сплав утворюється тільки у присутності рідкої фази за умови доброї змочуючої здатності її кінцевих продуктів горіння.

Розглянемо характерні часи СВС-компактування. Якщо ущільнення пористого матеріалу контролюється процесом в'язкого перебігу твердої фази, то час компактування t_k матеріалу при пресуванні від початкової густини ρ_0 до кінцевої густини ρ_k можна представити у вигляді:

$$t_k = \frac{4\eta}{3P} \int_{\rho_0}^{\rho_k} \frac{\rho^3 d\rho}{1-\rho}$$

де η - в'язкість твердої фази; P - тиск пресування.

Аналіз приведеної формули показує, що час компактування тим більше, чим більше в'язкість твердої фази η і товщина пористого зразка h і чим менше тиск пресування P .

За час охолодження зразка t_0 , слід прийняти час, на протязі якого в кінцевому продукті існує рідка фаза. Цей час розраховують з рішення відомої задачі про охолодження і кристалізацію плоского шару речовини поміщеного в пористе середовище. Час охолодження тим більше, чим більше товщина шару h і чим менше його теплопровідність і теплові потоки з нього в середу.

Звичайно час синтезу твердосплавного матеріалу t_f значно менше часу компактування t_k і охолодження t_0 , тому деформація зразка залежить від тиску пресування і швидкості охолодження. На рис. 2.2 представлені розраховані залежності часів компактування і охолодження від товщини шихтової заготівки при тиску пресування $P = 100$ МПа.

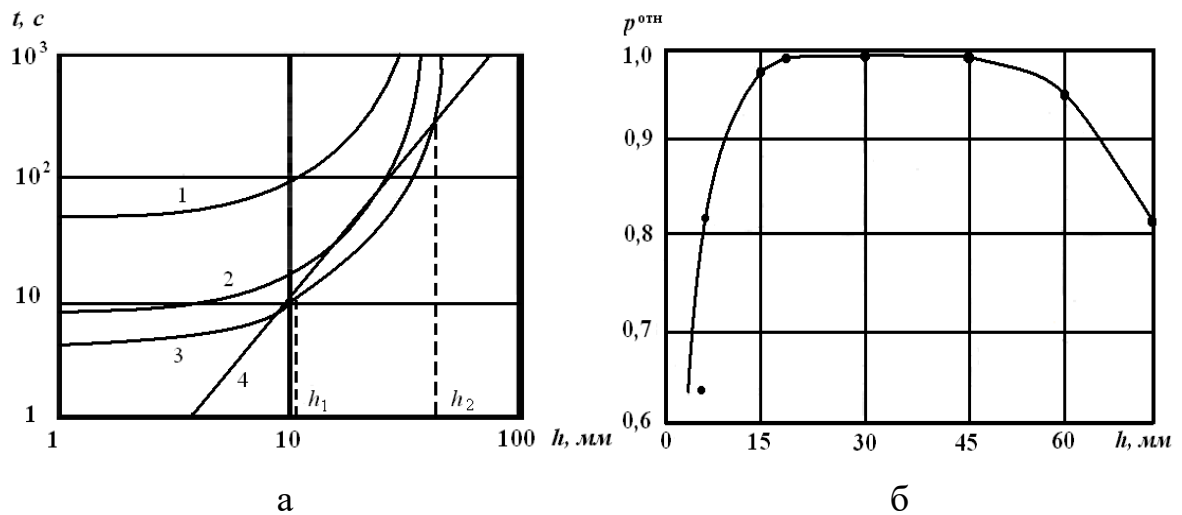


Рис. 2.2. Залежність часу компактування (криві 1-3) і охолодження (пряма 4) від товщини шихтової заготовки при різних в'язкості синтезованого матеріалу: 1- $\eta = 10^{10}$ Пс, 2 - 10^9 Пс; 3 - 10^8 Пс (а), та відносної густини СВС-пресованої кераміки Ti-C-Mo-Al від товщини шихтової заготовки (б)

Видно, що при високій в'язкості матеріалу ($\eta = 10^{10}$ Пс) крива пресування не перетинається з прямою охолодження. Це вказує на те, що при будь-якому геометричному розмірі зразка такий СВС-продукт остигає швидше, ніж досягається компактний безпористий стан. При $\eta = 10^9$ Пс крива пресування і пряма охолодження торкаються в одній крапці. Товщину шихтової заготовки, при якій виконується умова $t_k = t_o$ і досягається компактний безпористий стан називають критичною товщиною. Подальше зменшення в'язкості приводить до появи цілого діапазону геометричних розмірів, що задовольняють умові отримання щільного безпористого твердого сплаву. При $\eta = 10^8$ Пс критичні значення товщини шихтової заготовки складають відповідно 10 і 50 мм

На рис. 2.3 представлена експериментальна залежність відносної густини кераміки TiC-NiAl = 80-20% мас. від товщини шихтової заготовки. Видно, що при $15 < h < 45$ мм залишкова пористість кераміки менше 1%.

При $h < 15$ мм і $h > 45$ мм пористість зростає, тобто керамічний матеріал остигає швидше, ніж здійснюється компактування.

Розглянемо вплив рідкої фази на характерні часи СВС-компактування на прикладі двох типів, систем: Ti-C-Ni-Al і Ni-Al. В першому випадку в кінцевому продукті рідка фаза утворюється в результаті плавлення евтектики, що складається з тугоплавких з'єднань TiC і NiAl, а в другому випадку - металевої зв'язки (титана). Принципова відмінність цих систем полягає в тому, що евтектика складається з компонентів, що беруть участь в екзотермічній хімічній реакції. Навпаки, металева зв'язка в такій реакції не бере участь, тобто є тепловим розчинником. Тому із зростанням вмісту рідкої фази час існування розплавленої евтектики збільшується, а металевої зв'язки – зменшується. Аналогічно "критичної" називатимемо частку рідкої фази, при якій виконується умова $t_k = t_0$.

На рис. 2.3, а представлена залежність характерних часів: синтезу t_k , компактування t_k і охолодження t_0 від складу кінцевого продукту (кераміки TiC-NiAl) для системи Ti-C-Ni-Al. Видно, що умова $t_k = t_0$ виконується при вмісті NiAl від $m_1 = 20\%$ до $m_2 = 80\%$ мас. Це пов'язано з тим, що продукт СВС, що не остигнув, містить найбільшу кількість рідкої фази. Зіставлення розрахункових даних (крива на рис. 2.3, б) з експериментальними результатами (крапки на малюнку) визначення відносної густини кінцевого продукту показує їх відповідність. Видно, що при вмісті NiAl від 20 до 60% мас. залишкова пористість кераміки менше 1%.

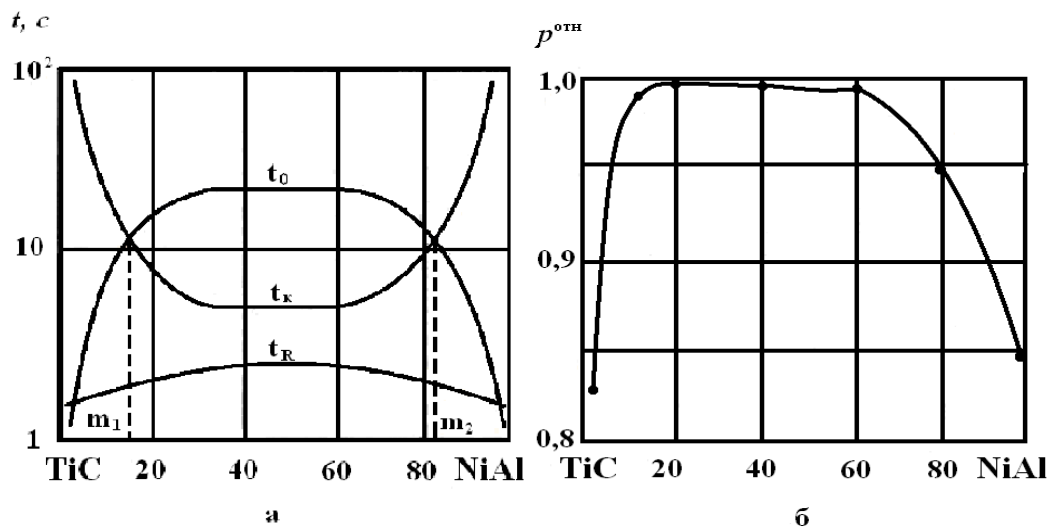


Рис. 2.3. Залежність характерних часів (а) і відносної густини (б) від складу кераміки Ti-C-Ni-Al

На рис. 2.4 приведені аналогічні результати для системи Ti-C-W-Al, кінцевим продуктом СВС для якої є твердий сплав TiC-W-Al, тобто вольфрам служить металевою зв'язкою для зерен тугоплавкого з'єднання TiC. Видно, що умова $t_k = t_0$ виконується, як і в розглянутому вище випадку, при певному співвідношенні компонентів. Із збільшенням металевої зв'язки спочатку збільшується частка рідкої фази в гарячому продукті СВС, потім через падіння температури продукту частка розплаву зменшується, а в'язкість продуктів горіння збільшується, що приводить до різкого збільшення часу компактування t_k і зменшення часу охолодження t_0 . Критичні значення частки рідкої фази при пресуванні твердого сплаву m_1 і m_2 складають близько 10 і 45% мас.

Таким чином, для отримання безпористого матеріалу при силовому СВС-компактуванні необхідно, щоб в продуктах горіння в достатній кількості була присутня рідка фаза, добре змочує тугоплавкі зерна і володіє великим часом існування.

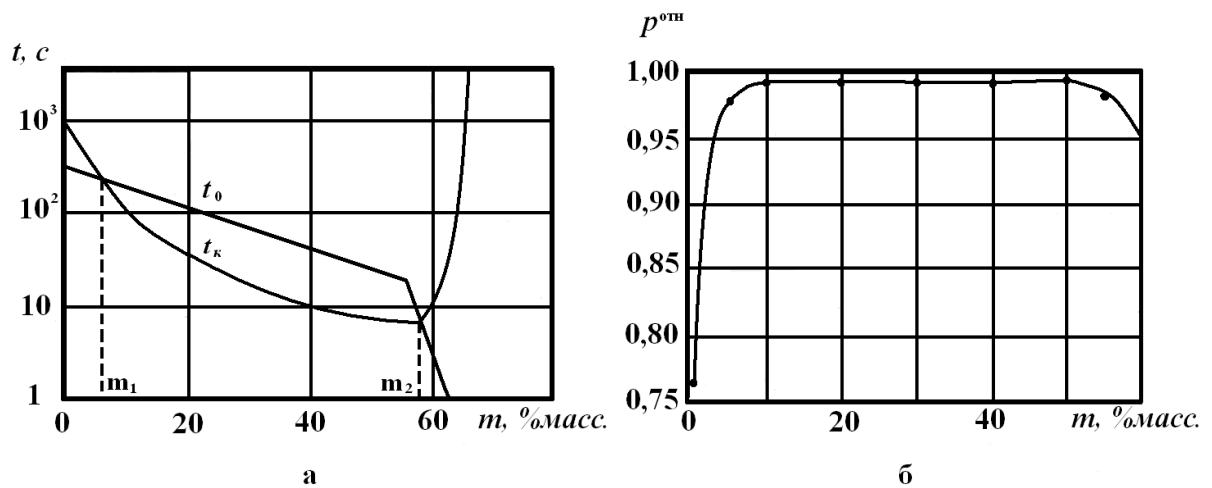


Рис. 2.4. Залежність характерних часів (а) і відносної густини (б) від вмісту металевої зв'язки в твердому сплаві Ti-C-W-Al

2.2. Дослідження процесу гарячого пресування СВС-систем з вуглецем

На рис. 2.5 приведені експериментальні дані по зміні загальної пористості $P_{заг}$ карбіду вольфраму в процесі пресування. Час дослідження τ_k є сумою значень часу досягнення тиску $\tau_n = \text{const} = 1 \pm 0,1$ з і часу витримки τ_b під тиском. Зразок, що не піддавався пресуванню, мав загальну пористість 49,3 %, що свідчить про деяке самоущільнення карбіду вольфраму в процесі горіння, мабуть, під дією сил поверхневого натягнення [40], оскільки теоретично розраховане значення $P_{заг}$ після завершення СВС складає 56,6 %.

Основна відмінність отриманої залежності від традиційних кривих гарячого пресування полягає в появі на ній горизонтальної ділянки при $1\text{с} < \tau_{оп} < 2\text{с}$. Наявність аналогічних ділянок зафіксовано і при дослідженні залежності закритої $P_{зак}$ і відкритої $P_{від}$ пористостей карбіду вольфраму від часу витримки під тиском (рис. 2.6). Як видно з приведених даних, криву ущільнення продуктів горіння системи Ti-C-W-Al залежно від швидкості ущільнення матеріалу можна умовно розбити на чотири ділянки.

Це говорить про складний характер процесу ущільнення.

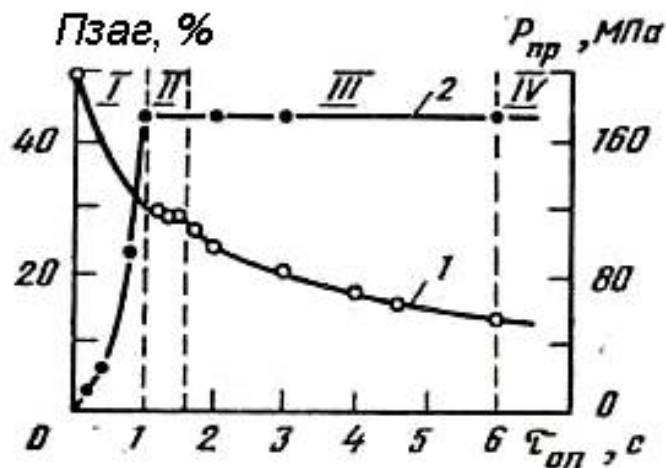


Рис. 2.5. Зміна загальної пористості (1) і тиску (2) в процесі силового СВС-компактування карбіду вольфраму, I-IV - стадії процесу.

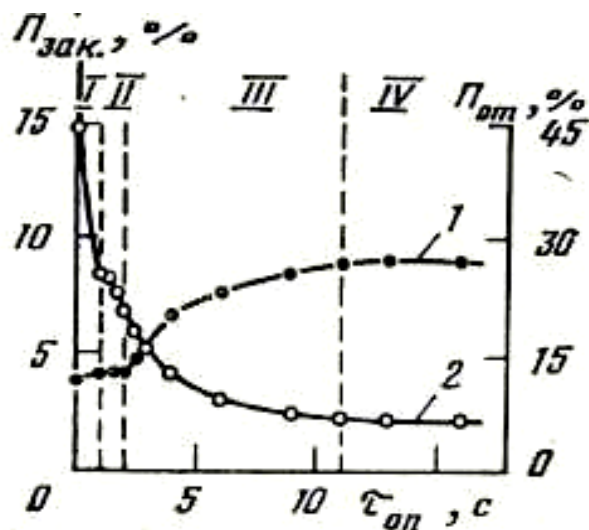


Рис. 2.6. Залежності закритої (1) і відкритої (2) пористостей карбіду вольфраму від часу досвіду, I-IV - стадії процесу.

В експериментах визначенням залежності загальної пористості зразків з від під тиском варіювали як марки порошку вольфраму, значною мірою визначальні температуру пористої заготовки після проходження по ній хвилі горіння (таблиця 2.2), так і час затримки пресування τ_z , відповідаюче за температуру початку пресування T_n . Слід зазначити, що процес пресування

в інтервалі $0 < \tau_{оп} < 1$ с протікає в динамічних умовах, що накладають певні обмеження на можливість аналізу досліджуваної залежності.

Проте хороший збіг результатів експериментів (побудова кожної крапки проводилася на основі даних п'яти незалежних дослідів, розбіжність не перевищувала ± 1 % по абсолютній величині) дозволяє достатньо аргументовано затверджувати, що, по-перше, зміна пористості карбіду вольфраму досягнення тиску ($P_{ск}$) і довжина горизонтального плато (ділянка II) в значній мірі залежать від T_n , визначеною температурою горіння складу і τ_3 , а по-друге, при підвищених значеннях часу затримки горизонтальна ділянка не фіксується, що говорить про зміну характеру ущільнення матеріалу.

Таблиця 2.2.

Умови горіння шихтових складів Ti-C-W-Al

Дисперсність, мкм	Максимальна температура, °C	Швидкість, мм/с
100	3000	3,6
150	2750	2,9
200	2200	1,1

Дослідження процесу компактування продуктів горіння системи Ti-C-Mo-Al (рис 2.8) показало, що вид одержуваної залежності аналогічний розглянутому вище (рис. 2.7, крива 4). До того ж характер ущільнення не змінюється при збільшенні часу затримки пресування. Також встановлено, що самоущільнення карбіду танталу в процесі синтезу не відбувається (експериментальне значення $P_{заг}$ складає 50,1, теоретичне - 50,3 %).

Мабуть, характер ущільнення матеріалу обумовлений існуванням рідкої фази в зразку, оскільки основною відмінністю протікання процесу СВС в розглянутих вище складах є те, що горіння системи Ti-C-Mo-Al відбувається без утворення рідкої фази, тоді як взаємодія вольфраму з

вуглецем починається після плавлення і капілярного розтікання вольфраму по твердих частинках сажі [41]. Причому ширина зони догорання в цьому випадку може перевищувати декілька характерних розмірів зразка [42].

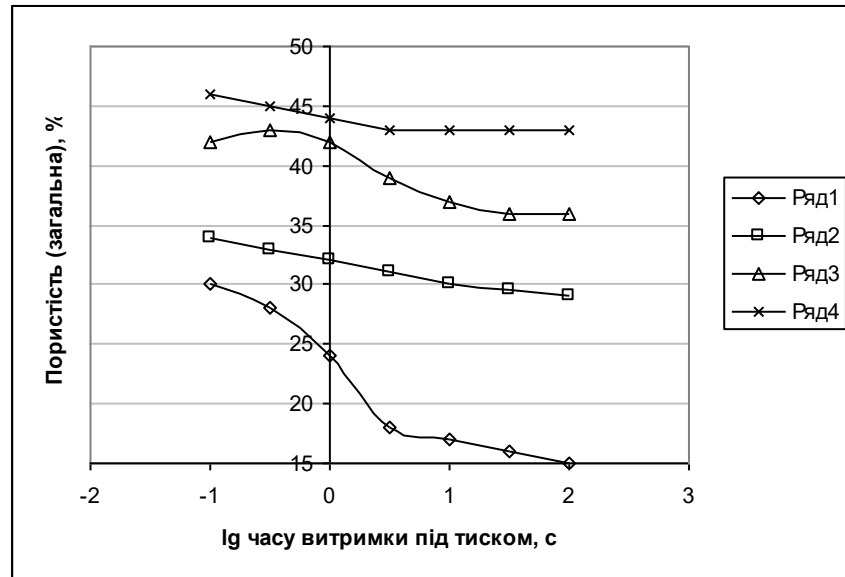


Рис. 2.7. Залежність загальної пористості карбіду титану від часу витримки $\tau_v = 1$ (1), 9 (2,3), 30 с (4) під тиском.

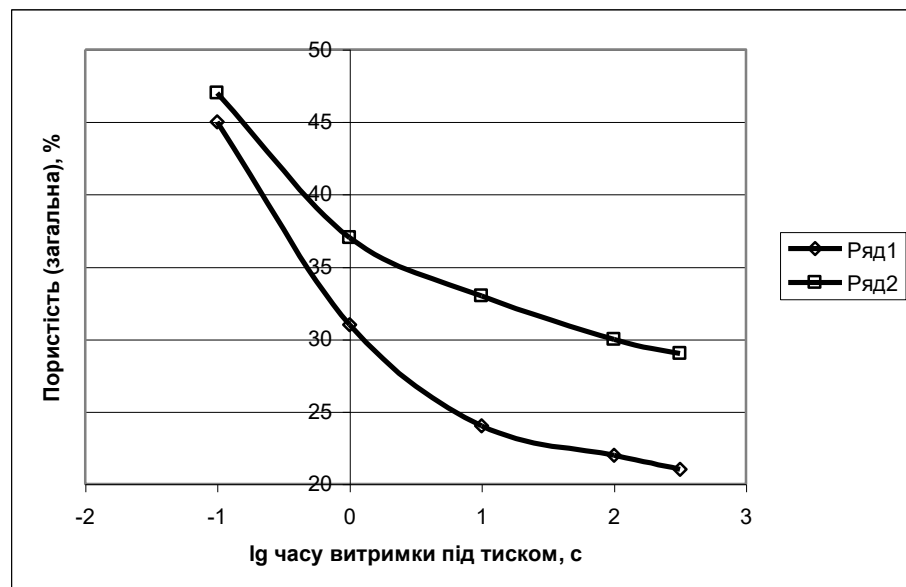
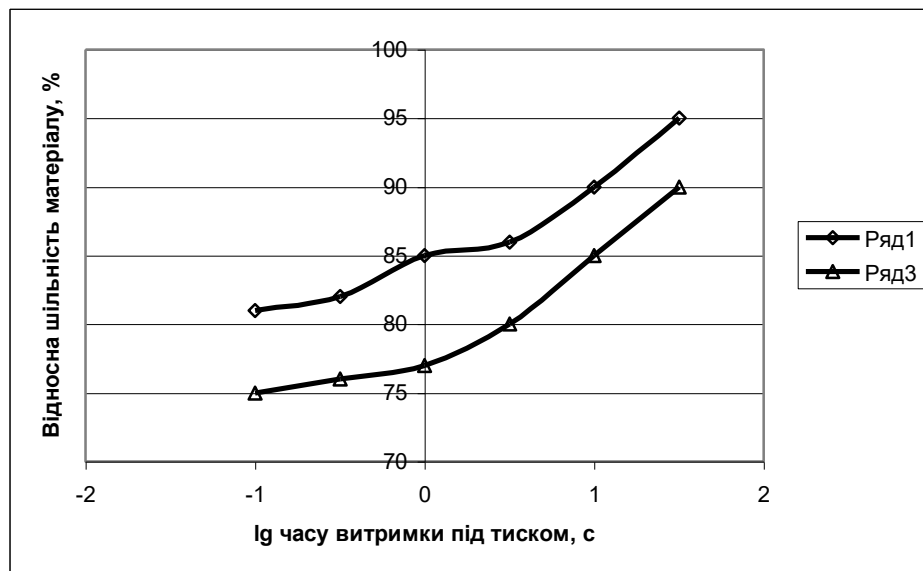
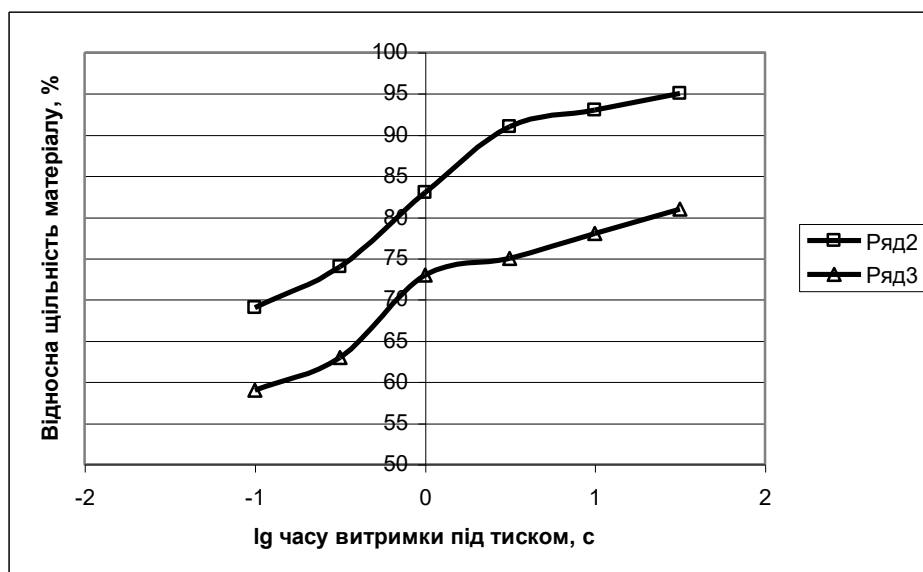


Рис. 2.8. Залежність загальної пористості карбіду молибдену від часу витримки під тиском при часі затримки пресування 3 (1) і 15 с (2).

Як свідчить представлена на рис. 2.9 кінетика ущільнення продуктів горіння систем, що містять легкоплавку і (на відміну від Ti-C-W-Al) інертну складову, характер пресування за наявності в матеріалі рідкої фази, що не змочує тугоплавкі з'єднання (система Ti-C-Ni-Al), аналогічний ущільненню системи Ti-C-Mo-Al. Введення в початкову суміш легкоплавкого компонента, що має малий краєвий кут змочування по відношенню до твердої фази (система Ti-C-Ni-Al), приводить до появи горизонтального плато на залежності $\Theta=f(\tau_b)$. Тобто по характеру ущільнення система Ti-C-Mo-Al значно відрізняється від систем Ti-C-W-Al і Ti-C-Ni-Al.



а



б

Рис. 2.9. Залежність відносної густини матеріалу від часу витримки під тиском при пресуванні продуктів горіння системи Ti-C-Ni-Al $\tau = 3$ (1), 6 (2), 30 с (3).

Компактування матеріалів першої групи характеризується монотонним збільшенням густини протягом всього часу досвіду незалежно від часу затримки пресування і температури зразка. При пресуванні продуктів горіння систем другої групи на кривій ущільнення з'являється горизонтальна ділянка II (рис. 2.5, 2.6), місцеположення і довжина якого в значній мірі визначаються значеннями τ_3 і T_r . У всіх випадках перед плато спостерігається різке зниження пористості сплаву (ділянка I), яке можна пояснити ковзанням і акомодациєю тугоплавких зерен [40]. Це припущення підтверджується також тим, що усадка матеріалу в перший момент пресування відбувається в основному за рахунок зменшення відкритої пористості, тоді як рівень закритої пористості практично не змінюється (рис. 2.6).

Ковзання зерен дозволяє пояснити і появу горизонтальної ділянки на залежності $P_{заг}$, $P_{зак}$, $P_{від} = f(\tau_b)$. Дійсно, після завершення процесу

ковзання подальше ущільнення матеріалу може відбуватися тільки за рахунок пластичної деформації зерен тугоплавкої фази. Це можливо лише за умови, що час досвіду перевищує час деформації τ_d . У випадку $\tau_{оп} < \tau_d$ на кривій з'являється плато.

Таким чином, аналіз літературних і отриманих експериментальних даних дозволяє запропонувати наступний механізм компактування продуктів високотемпературного реагування в режимі СВС. Після проходження хвилі горіння по шихтовій заготовці матеріал є високопористою системою, що складається із зерен, що утворилися, тугоплавкої фази, рідкофазної складової (за наявності в початковій суміші компоненту, що має температуру плавлення нижче за температуру горіння) і початкових компонентів, що не встигли вступити в реакцію у фронті і поволі продовжуючих реагувати. В початковий момент пресування ущільнення матеріалу, обумовлене взаємним ковзанням зерен, що утворилися, один щодо одного (стадія ковзання, ділянка I) і їх укладанням з максимально можливою для даних умов густиною, відбувається з дуже великою швидкістю. Роль мастила в цьому випадку виконує рідка фаза. Іноді це може бути і що не встиг вступити у взаємодію компонент реакційної суміші, що знаходиться в розплавленому стані.

Процес усадки матеріалу в результаті прослизання і акомодатії зерен протікає при малих навантаженнях і в надзвичайно короткі проміжки часу, а після його завершення ущільнення системи можливе лише при пластичній деформації зерен. При $\tau_{оп} < \tau_d$ усадки зразку не спостерігається.

При збільшенні часу пресування починається пластична деформація матеріалу (ділянка III). На цій стадії зерна, що утворилися, тугоплавких з'єднань ростуть, зливаються і деформуються під прикладеним тиском, внаслідок чого відбувається різке закупорення пір, а загальний рівень пористості матеріалу падає.

За остаточне компактування матеріалу відповідає процес дифузійного запливання пір (ділянка IV), швидкість якого в значній мірі залежить від температури матеріалу і характеристик рідкої фази [40]. При низькій температурі або у відсутність рідкої фази усадка матеріалу за рахунок дифузійного заліку пористості може бути незначною або не відбувається взагалі.

Слід зазначити, що розділення процесу компактування на три стадії достатньо умовно, оскільки на кожній з них одночасно протікають всі процеси, визначальні ущільнення матеріалу. Йдеться тільки про переважаючий внесок кожного процесу в загальне ущільнення продукту горіння на тій або іншій стадії компактування.

Розглянемо тепер з позицій запропонованого механізму, як різні чинники впливають на процес компактування. Встановлено, що необхідною умовою реалізації процесу ковзання є наявність в матеріалі рідкої фази, що добре змочує тугоплавкі зерна, а густина укладання зерен $P_{ук}$ залежить від температури пресованого зразка. Дійсно, при пресуванні продуктів горіння (рис. 2.7) значення $P_{ук}$ максимально, а пониження температури горіння системи приводить до зменшення густини укладання, оскільки для руйнування арок, містків і інших дефектів упаковки, що утворюється в процесі переміщення окремих зерен і блоків, потрібна деяка деформація матеріалу, що неможливе при дуже незначному часі пресування і низької пластичності твердої фази. Таким чином, для отримання щільної упаковки зерен в процесі ковзання необхідна висока температура горіння шихти, що визначає температуру пресування матеріалу.

2.3. Математичне моделювання

З метою вивчення залежності жаростійкості та твердості керметів від зусилля пресування, вмісту TiC та легуючих компонентів (Ni, Mo, W)

використовуємо повний факторний експеримент по методу Бокса-Уїлсона розглянутого в роботі [44]. Потрібно вибрати оптимальний вміст компонентів в керметі та зусилля пресування з метою забезпечення максимальної жаростійкості та твердості матеріалу.

Параметр оптимізації (Y_1) – жаростійкість керметів (ΔG);

Параметр оптимізації (Y_2) – твердість за Роквеллом (HRC).

Для визначення впливу жаростійкості та твердості керметів від зусилля пресування, вмісту TiC та легуючих компонентів (Ni, Mo, W) було використано в дослідженні різні системи: Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Al.

Для визначення жаростійкості вибраних матеріалів був зроблений термогравіметричний аналіз. Термогравіметричні дослідження з'єднань проводили на дериватографі TAG24 S24 SETARAM на повітрі із швидкістю нагрівання 2,5 град/мин від 300 до 475 К. Навішування речовини не перевищували 400 мг. Помилка визначення температури зразка при термогравіметричних експериментах складала менш 3°.

Механічну міцність отриманих зразків визначали за допомогою машини Роквелл. Випробування проводили відповідно ДСТУ 25.503-97. Зразки для випробування на стискання мали діаметр 30 мм і висоту 20 мм.

Досліджувані фактори, характер їхніх змін і схеми кодування наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

Досліджувані фактори

Характеристика	Фактори		
	Зусилля пресування	TiC, %	Ni, Mo, W, %
Код	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	5	30	40

Інтервал варіації	2,5	10	5
Нижній рівень (закодоване значення -1, -)	2,5	20	35
Верхній рівень (закодоване значення +1,)	7,5	40	45

Складання плану експерименту. При складанні плану ПФЕ треба стежити, щоб не було повторів. Щоб уникнути повторів дослідів, скористаємося принципом, в роботі [43] в таблиці 2.4

Таблиця 2.4.

Матриця повного факторного експерименту

Номер дослідів	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃
1	+	+	+	+
2	+	-	+	+
3	+	+	-	+
4	+	-	-	+
5	+	+	+	-
6	+	-	+	-
7	+	+	-	-
8	+	-	-	-

Реалізація плану експерименту. Для визначення дисперсії дослідів були організовано дослідів 9-11 на основному рівні. При цьому отримані наступні значення параметра оптимізації:

Дослідження жаростійкості:

- Ti-C-Ni-Al: дослід 9 – 10,3; дослід 10 – 10,1; дослід 11 – 9,8.
- Ti-C-Mo-Al: дослід 9 – 10,3; дослід 10 – 10,1; дослід 11 – 9,8.
- Ti-C-W-Al: дослід 9 – 10,3; дослід 10 – 10,1; дослід 11 – 9,8.

Дослідження твердості:

- Ti-C-Ni-Al: дослід 9 – 75,9; дослід 10 – 75,7; дослід 11 – 76,3.
- Ti-C-Mo-Al: дослід 9 – 79,1; дослід 10 – 78,7; дослід 11 – 78,8.
- Ti-C-W-Al: дослід 9 – 61,2; дослід 10 – 60,7; дослід 11 – 60,8.

Визначаємо S_y^2 . Становимо розрахункову таблицю 2.5, 2.6.

Таблиця 2.5.

Розрахункова таблиця дисперсії дослідів жаростійкості

Матеріал	Дослід	y_e	$ y_{oe} - y_o $	Δy_e^2
Ti-C-Ni-Al	9	10,3	0,23333333	0,05444444
	10	10,1	0,03333333	0,00111111
	11	9,8	0,26666667	0,07111111
		$y_o = 10,067$		$\sum \Delta y = 0,1266667$
Ti-C-Mo-Al	9	10,3	0,23333333	0,05444444
	10	10,1	0,03333333	0,00111111
	11	9,8	0,26666667	0,07111111
		$y_o = 10,067$		$\sum \Delta y = 0,1266667$
Ti-C-W-Al	9	10,3	0,23333333	0,05444444
	10	10,1	0,03333333	0,00111111
	11	9,8	0,26666667	0,07111111
		$y_o = 10,067$		$\sum \Delta y = 0,1266667$

Тоді:

$$\text{Для Ti-C-Ni-Al: } S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1} = \frac{0,1266667}{3-1} = 0,06333;$$

$$\text{Для Ti-C-Mo-Al: } S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1} = \frac{0,1266667}{3-1} = 0,06333;$$

$$\text{Для Ti-C-W-Al: } S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1} = \frac{0,1266667}{3-1} = 0,063333.$$

Таблиця 2.6.

Розрахункова таблиця дисперсії досліду твердості

Матеріал	Дослід	y_e	$ y_{oe} - y_o $	Δy_e^2
Ti-C-Ni-Al	9	75,9	0,06667	0,00444
	10	75,7	0,26667	0,07111
	11	76,3	0,33333	0,11111
		$y_o =$ 75,967		$\sum \Delta y =$ 0,18667
Ti-C-Mo-Al	9	79,1	0,23333	0,05444
	10	78,7	0,16667	0,02778
	11	78,8	0,06667	0,00444
		$y_o =$ 78,867		$\sum \Delta y =$ 0,08667
Ti-C-W-Al	9	61,2	0,3	0,09
	10	60,7	0,2	0,04
	11	60,8	0,1	0,01
		$y_o = 60,9$		$\sum \Delta y = 0,14$

Тоді

$$\text{Для Ti-C-Ni-Al: } S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1} = \frac{0,18667}{3-1} = 0,093333;$$

$$\text{Для Ti-C-Mo-Al: } S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1} = \frac{0,08667}{3-1} = 0,043333;$$

$$\text{Для Ti-C-W-Al: } S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{oi} - Y_o)^2}{f_1} = \frac{0,14}{3-1} = 0,07.$$

Побудова математичної моделі. У реалізованій матриці планування отримані наступні результати (табл. 2.7, 2.8).

Таблиця 2.7.

Результати дослідів жаростійкості

Матеріал	Дослід							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ti-C-Ni-Al	2,1	10	1,5	8	14	20	14	19
Ti-C-Mo-Al	13	15	7,8	9	17	20	10,2	14,5
Ti-C-W-Al	12	16,8	10,4	13,5	15	21,2	12,4	18,7

По формулі розраховуємо коефіцієнти регресії шуканих моделей.

$$\begin{aligned} \text{Ti-C-Ni-Al: } b_0 &= 1/8 \cdot [2,1 + 10 + 1,5 + 8 + 14 + 20 + 14 + 19] = 11,075 ; \\ b_1 &= 1/8 \cdot [2,1 - 10 + 1,5 - 8 + 14 - 20 + 14 - 19] = -3,175 ; \\ b_2 &= 1/8 \cdot [2,1 + 10 - 1,5 - 8 + 14 + 20 - 14 - 19] = 0,45 ; \\ b_3 &= 1/8 \cdot [2,1 + 10 + 1,5 + 8 - 14 - 20 - 14 - 19] = -5,675 . \end{aligned}$$

Таким чином, отримана лінійна модель має попередньо наступний вид:

$$y = 11,075 - 3,175 \cdot X_1 + 0,45 \cdot X_2 - 5,675 \cdot X_3$$

$$\begin{aligned} \text{Ti-C-Mo-Al: } b_0 &= 1/8 \cdot [13 + 15 + 7,8 + 9 + 17 + 20 + 10,2 + 14,5] = 13,3125 ; \\ b_1 &= 1/8 \cdot [13 - 15 + 7,8 - 9 + 17 - 20 + 10,2 - 14,5] = -1,3125 ; \\ b_2 &= 1/8 \cdot [13 + 15 - 7,8 - 9 + 17 + 20 - 10,2 - 14,5] = 2,9375 ; \\ b_3 &= 1/8 \cdot [13 + 15 + 7,8 + 9 - 17 - 20 - 10,2 - 14,5] = -2,1125 . \end{aligned}$$

Лінійна модель має вигляд: $y = 13,3125 - 1,3125 \cdot X_1 + 2,9375 \cdot X_2 - 2,1125 \cdot X_3$

$$\begin{aligned} \text{Ti-C-W-Al: } b_0 &= 1/8 \cdot [12 + 16,8 + 10,4 + 13,5 + 15 + 21,2 + 12,4 + 18,7] = 15 ; \\ b_1 &= 1/8 \cdot [12 - 16,8 + 10,4 - 13,5 + 15 - 21,2 + 12,4 - 18,7] = -2,55 ; \\ b_2 &= 1/8 \cdot [12 + 16,8 - 10,4 - 13,5 + 15 + 21,2 - 12,4 - 18,7] = 1,25 ; \\ b_3 &= 1/8 \cdot [12 + 16,8 + 10,4 + 13,5 - 15 - 21,2 - 12,4 - 18,7] = -1,825 . \end{aligned}$$

Лінійна модель має вигляд: $y = 15 - 2,55 \cdot X_1 + 1,25 \cdot X_2 - 1,825 \cdot X_3$

Таблиця 2.8.

Результати дослідів твердості

Матеріал	Дослід							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ti-C-Ni-Al	80	73	75	69	82	79	77	74
Ti-C-Mo-Al	85	83	81	78	81	77	76	72
Ti-C-W-Al	69	63	66	61	64	57	59	54

По формулі розраховуємо коефіцієнти регресії шуканих моделей.

$$\begin{aligned} \text{Ti-C-Ni-Al: } b_0 &= 1/8 \cdot [80 + 73 + 75 + 69 + 82 + 79 + 77 + 74] = 76,125 ; \\ b_1 &= 1/8 \cdot [80 - 73 + 75 - 69 + 82 - 79 + 77 - 74] = 2,375 ; \\ b_2 &= 1/8 \cdot [80 + 73 - 75 - 69 + 82 + 79 - 77 - 74] = 2,375 ; \\ b_3 &= 1/8 \cdot [80 + 73 + 75 + 69 - 82 - 79 - 77 - 74] = -1,875 . \end{aligned}$$

Таким чином, отримана лінійна модель має попередньо наступний вид:

$$y = 76,125 + 2,375 \cdot X_1 + 2,375 \cdot X_2 - 1,875 \cdot X_3$$

$$\begin{aligned} \text{Ti-C-Mo-Al: } b_0 &= 1/8 \cdot [85 + 83 + 81 + 78 + 81 + 77 + 76 + 72] = 79,125 ; \\ b_1 &= 1/8 \cdot [85 - 83 + 81 - 78 + 81 - 77 + 76 - 72] = 1,625 ; \\ b_2 &= 1/8 \cdot [85 + 83 - 81 - 78 + 81 + 77 - 76 - 72] = 2,375 ; \\ b_3 &= 1/8 \cdot [85 + 83 + 81 + 78 - 81 - 77 - 76 - 72] = 2,625 . \end{aligned}$$

Лінійна модель має вигляд: $y = 79,125 + 1,625 \cdot X_1 + 2,375 \cdot X_2 + 2,625 \cdot X_3$

$$\begin{aligned} \text{Ti-C-W-Al: } b_0 &= 1/8 \cdot [69 + 63 + 66 + 61 + 64 + 57 + 59 + 54] = 61,625 ; \\ b_1 &= 1/8 \cdot [69 - 63 + 66 - 61 + 64 - 57 + 59 - 54] = 2,875 ; \\ b_2 &= 1/8 \cdot [69 + 63 - 66 - 61 + 64 + 57 - 59 - 54] = 1,625 ; \\ b_3 &= 1/8 \cdot [69 + 63 + 66 + 61 - 64 - 57 - 59 - 54] = 3,125 . \end{aligned}$$

Лінійна модель має вигляд: $y = 61,625 + 2,875 \cdot X_1 + 1,625 \cdot X_2 + 3,125 \cdot X_3$

Статистичний аналіз моделі. Розрахуємо довірчий інтервал коефіцієнтів регресії Δb_i для жаростійкості. Для цього спочатку визначимо S_{bi}

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } S_{bi} = \sqrt{\frac{0,06333}{8}} = \pm 0,08897$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } S_{bi} = \sqrt{\frac{0,06333}{8}} = \pm 0,08897$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } S_{bi} = \sqrt{\frac{0,06333}{8}} = \pm 0,08897$$

Вибираємо для $\alpha = 0,05$ й $f_1 = 2$ значення критерію Ст'юдента, рівне 4,3 [45]. Визначаємо для кожного матеріалу довірчий інтервал:

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } \Delta b_i = \pm 4,3 \cdot 0,08897 = \pm 0,38259 ;$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } \Delta b_i = \pm 4,3 \cdot 0,08897 = \pm 0,38259 ;$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } \Delta b_i = \pm 4,3 \cdot 0,08897 = \pm 0,38259 .$$

У такий спосіб у всіх випадках, отримані рівняння здобувають остаточно наступний вид:

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } y = 11,075 - 3,175 \cdot X_1 + 0,45 \cdot X_2 - 5,675 \cdot X_3 ;$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } y = 13,3125 - 1,3125 \cdot X_1 + 2,9375 \cdot X_2 - 2,1125 \cdot X_3 ;$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } y = 15 - 2,55 \cdot X_1 + 1,25 \cdot X_2 - 1,825 \cdot X_3 .$$

Так само розрахуємо довірчий інтервал коефіцієнтів регресії Δb_i для твердості. Для цього спочатку визначимо S_{bi} .

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } S_{bi} = \sqrt{\frac{0,09333}{8}} = \pm 0,10801$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } S_{bi} = \sqrt{\frac{0,04333}{8}} = \pm 0,07359$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } S_{bi} = \sqrt{\frac{0,07}{8}} = \pm 0,09354$$

Вибираємо для $\alpha = 0,05$ й $f_1 = 2$ значення критерію Ст'юдента, рівне 4,3. Визначаємо для кожного матеріалу довірчий інтервал:

1) Ti-C-Ni-Al: $\Delta b_i = \pm 4,3 \cdot 0,10801 = \pm 0,46445$;

2) Ti-C-Mo-Al: $\Delta b_i = \pm 4,3 \cdot 0,07359 = \pm 0,31647$;

3) Ti-C-W-Al: $\Delta b_i = \pm 4,3 \cdot 0,09354 = \pm 0,40223$.

У такий спосіб у всіх випадках, отримані рівняння здобувають остаточно наступний вид:

1) Ti-C-Ni-Al: $y = 76,125 + 2,375 \cdot X_1 + 2,375 \cdot X_2 - 1,875 \cdot X_3$;

2) Ti-C-Mo-Al: $y = 79,125 + 1,625 \cdot X_1 + 2,375 \cdot X_2 + 2,625 \cdot X_3$;

3) Ti-C-W-Al: $y = 61,625 + 2,875 \cdot X_1 + 1,625 \cdot X_2 + 3,125 \cdot X_3$.

Тепер перевіряємо адекватність отриманих моделей у цілому. Для цього підставляємо в отримане рівняння послідовно для всіх досвідів значення « X_i » у кодованому виді, які беремо з таблиці 2.3. Для визначення дисперсності неадекватності становимо розрахункову таблицю 2.5, 2.6. Таблиця 2.9, 2.10 становимо виходячи з алгоритму перевірки отриманого рівняння на адекватність, тобто його придатності для опису об'єкта дослідження.

Таблиця 2.9.

Розрахунок дисперсії неадекватності жаростійкості

Матеріал	Дослід	Значення у		Δy	Δy^2
		Експеримент	Розрахунок		
Ti-C-Ni-Al	1	2,1	2,675	0,575	0,330625
	2	10	9,025	0,975	0,950625
	3	1,5	1,775	0,275	0,075625
	4	8	8,125	0,125	0,015625
	5	14	14,025	0,025	0,000625
	6	20	20,375	0,375	0,140625

	7	14	13,125	0,875	0,765625
	8	19	19,475	0,475	0,225625
					$\Sigma =$ 2,505
Ti-C-Mo-Al	1	13	12,825	0,175	0,030625
	2	15	15,45	0,45	0,2025
	3	7,8	6,95	0,85	0,7225
	4	9	9,575	0,575	0,330625
	5	17	17,05	0,05	0,0025
	6	20	19,675	0,325	0,105625
	7	10,2	11,175	0,975	0,950625
	8	14,5	13,8	0,7	0,49
				$\Sigma =$ 2,835	
Ti-C-W-Al	1	12	11,875	0,125	0,015625
	2	16,8	16,975	0,175	0,030625
	3	10,4	9,375	1,025	1,050625
	4	13,5	14,475	0,975	0,950625
	5	15	15,525	0,525	0,275625
	6	21,2	20,625	0,575	0,330625
	7	12,4	13,025	0,625	0,390625
	8	18,7	18,125	0,575	0,330625
				$\Sigma =$ 3,375	

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } S_{\text{неод}}^2 = \frac{2,505}{4} = 0,62625; F_{f1,f2}^{\text{позп}} = \frac{0,62625}{0,06333} = 9,88816;$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } S_{\text{неод}}^2 = \frac{2,835}{4} = 0,70875; F_{f1,f2}^{\text{позп}} = \frac{0,70875}{0,06333} = 11,19079;$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } S_{\text{неод}}^2 = \frac{3,375}{4} = 0,84375; F_{f1,f2}^{\text{позп}} = \frac{0,84375}{0,06333} = 13,32237;$$

Таблиця 2.10.

Розрахунок дисперсії неадекватності твердості

Матеріал	Дослід	Значення у		Δy	Δy^2
		Експеримент	Розрахунок		
Ti-C-Ni-Al	1	80	79	1	1
	2	73	74,25	1,25	1,5625
	3	75	74,25	0,75	0,5625
	4	69	69,5	0,5	0,25
	5	82	82,75	0,75	0,5625
	6	79	78	1	1
	7	77	78	1	1
	8	74	73,25	0,75	0,5625
					$\Sigma = 6,5$
Ti-C-Mo-Al	1	85	85,75	0,75	0,5625
	2	83	82,5	0,5	0,25
	3	81	81	0	0
	4	78	77,75	0,25	0,0625
	5	81	80,5	0,5	0,25
	6	77	77,25	0,25	0,0625
	7	76	75,75	0,25	0,0625
	8	72	72,5	0,5	0,25
					$\Sigma = 1,5$
Ti-C-W-Al	1	69	69,25	0,25	0,0625
	2	63	63,5	0,5	0,25
	3	66	66	0	0
	4	61	60,25	0,75	0,5625
	5	64	63	1	1
	6	57	57,25	0,25	0,0625
	7	59	59,75	0,75	0,5625

	8	54	54	0	0
					$\Sigma =$ 2,5

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } S_{\text{неад}}^2 = \frac{6,5}{4} = 1,625; F_{f_1, f_2}^{\text{розр}} = \frac{1,625}{0,09333} = 17,4107;$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } S_{\text{неад}}^2 = \frac{1,5}{4} = 0,375; F_{f_1, f_2}^{\text{розр}} = \frac{0,375}{0,04333} = 8,653846;$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } S_{\text{неад}}^2 = \frac{2,5}{4} = 0,625; F_{f_1, f_2}^{\text{розр}} = \frac{0,625}{0,07} = 8,92857;$$

З таблиць, для $\alpha = 0,05$; $f_1 = 2$ і $f_2 = 1$ знаходимо табличне значення критерію Фішера, рівне 2,3. Таким чином, умова адекватності моделі $F^{\text{розр}} < F^{\text{табл}}$ виконується й нею можна користуватися для розрахунку значень середнього розміру зерна алюмінієвих сплавів залежно від умов термообробки. При цьому варто пам'ятати, що отримана модель описує процес термообробки сплавів тільки у вивчених межах варіювання факторів.

Інтерпретація результатів. Отриману залежність можна представити графічно у вигляді впливу окремих факторів на параметр оптимізації. При цьому звичайно будують залежність $y = f(x_i)$ за умови, що всі інші фактори фіксують на постійному рівні. Тоді підставляємо в дане рівняння значення фактора X_2 і X_3 у кодованому виді (зі знаком « \rightarrow »). Потім у перетворене (спрощене) рівняння підставляємо послідовно значення фактора X_1 на нижньому, основному й верхньому рівнях, тобто -1 ; 0 ; $+1$ і одержуємо шуканий графік.

Представимо графічну залежність жаростійкості від зусилля пресування (фактор X_1) та вмісту карбиду титану (фактор X_2) для випадку, коли інші $X_3 = \text{const}$. Тоді рівняння прийме вид:

$$1) \text{ Ti-C-Ni-Al: } y = 11,075 - 3,175 \cdot X_1 + 0,45 \cdot X_2 - 5,675 \cdot X_3;$$

$$2) \text{ Ti-C-Mo-Al: } y = 13,3125 - 1,3125 \cdot X_1 + 2,9375 \cdot X_2 - 2,1125 \cdot X_3;$$

$$3) \text{ Ti-C-W-Al: } y = 15 - 2,55 \cdot X_1 + 1,25 \cdot X_2 - 1,825 \cdot X_3.$$

Аналогічно представимо графічну залежність твердості від зусилля пресування (фактор X_1) та вмісту карбіду титану (фактор X_2) для випадку, коли інші $X_3 = \text{const}$. Тоді рівняння прийме вид:

1) Ti-C-Ni-Al: $y = 76,125 + 2,375 \cdot X_1 + 2,375 \cdot X_2 - 1,875 \cdot X_3$;

2) Ti-C-Mo-Al: $y = 79,125 + 1,625 \cdot X_1 + 2,375 \cdot X_2 + 2,625 \cdot X_3$;

3) Ti-C-W-Al: $y = 61,625 + 2,875 \cdot X_1 + 1,625 \cdot X_2 + 3,125 \cdot X_3$.

Будуємо графічні залежності твердості від зусилля пресування та % відношення легуючих компонентів, та графічну залежність жаростійкості від зусилля пресування та вмісту карбіду титану на графіках для керметів різних складів (рис. 3.10 – 3.15).

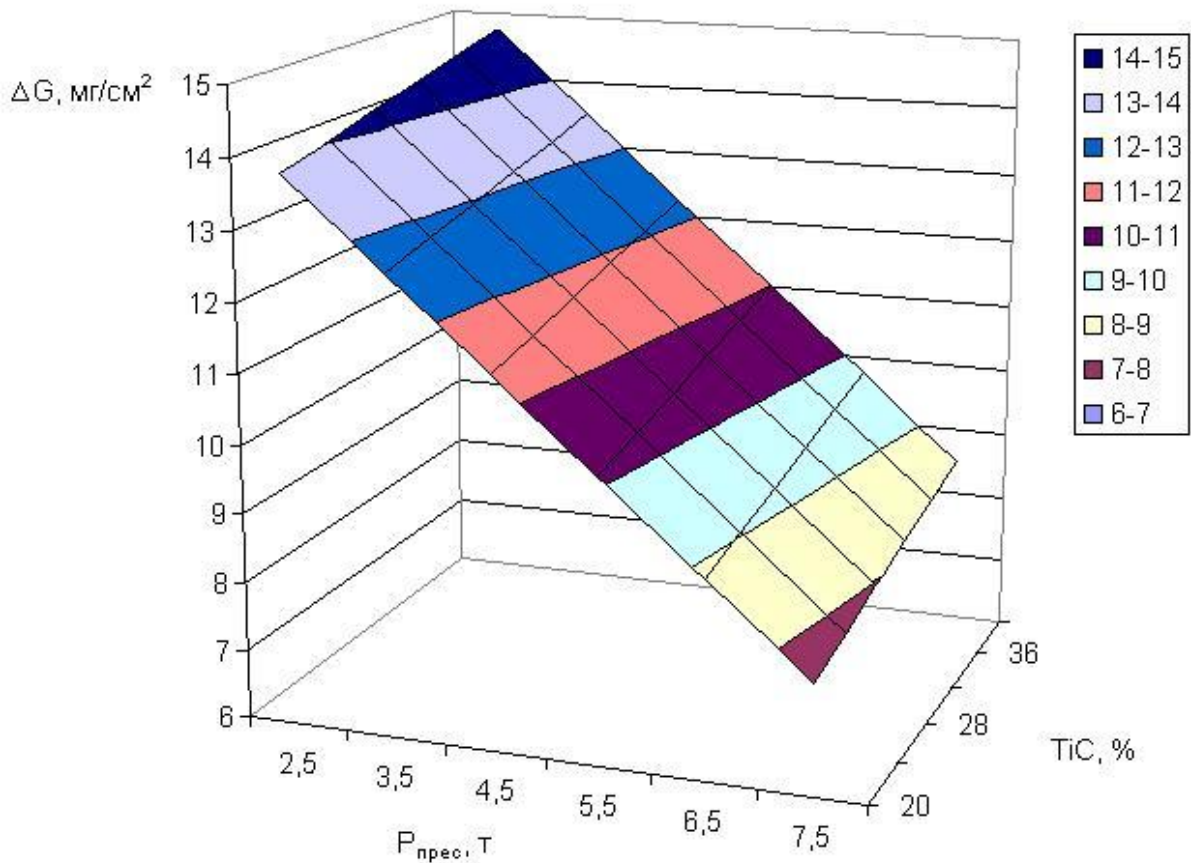


Рис. 2.10. Залежність жаростійкості від зусилля пресування та вмісту карбіду титану в системі Ti-C-Ni-Al

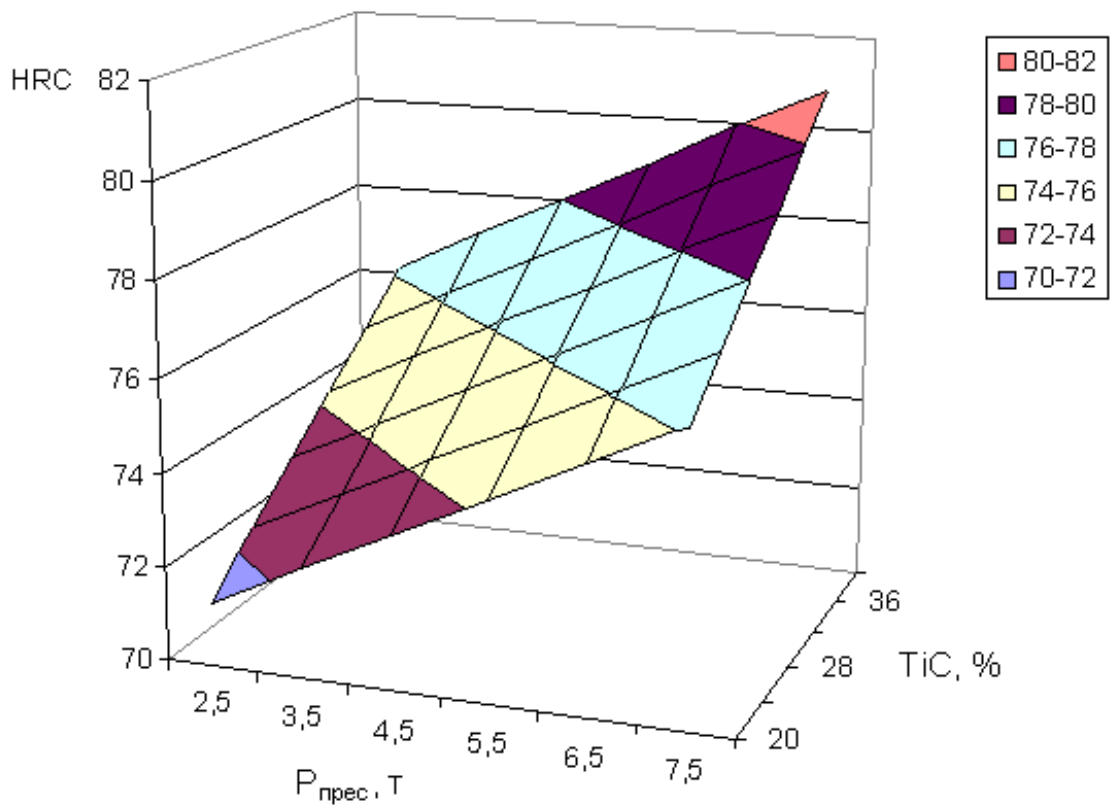


Рис. 2.11. Залежність твердості від зусилля пресування та вмісту карбіду титану в системі Ti-C-Ni-Al

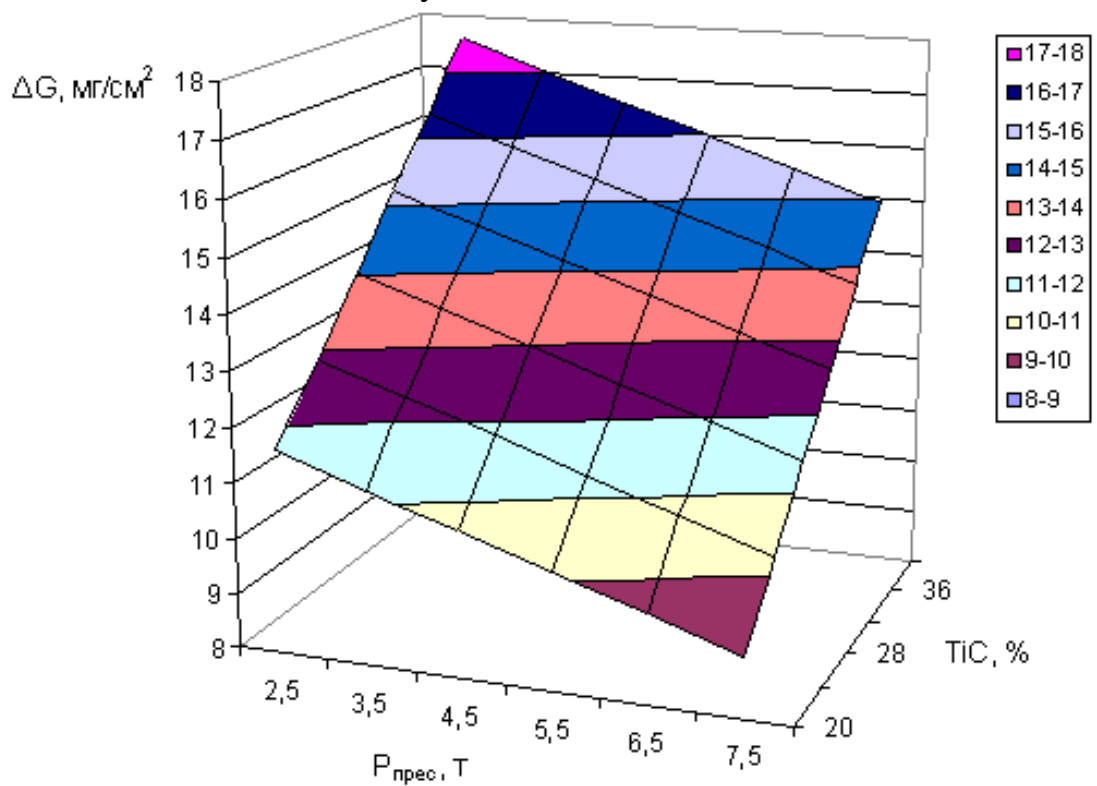


Рис. 2.12. Залежність жаростійкості від зусилля пресування та вмісту карбіду титану в системі Ti-C-Mo-Al

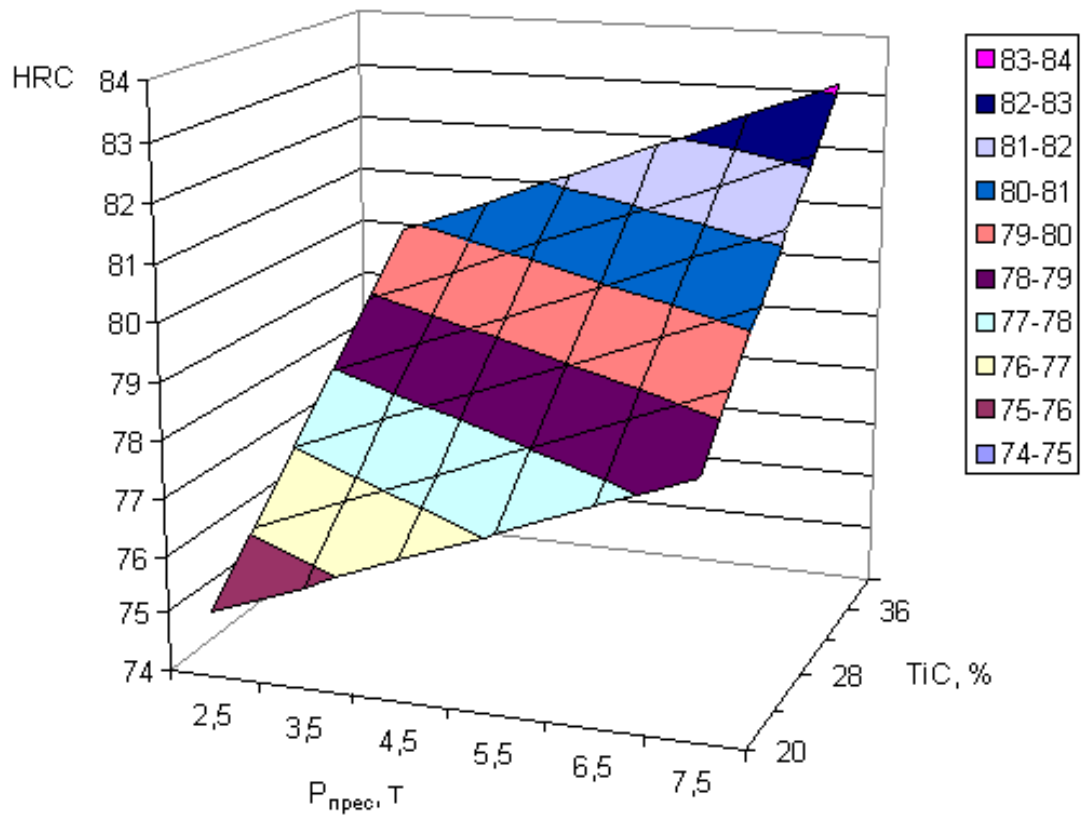


Рис. 2.13. Залежність твердості від зусилля пресування та вмісту карбиду титану в системі Ti-C-Mo-Al

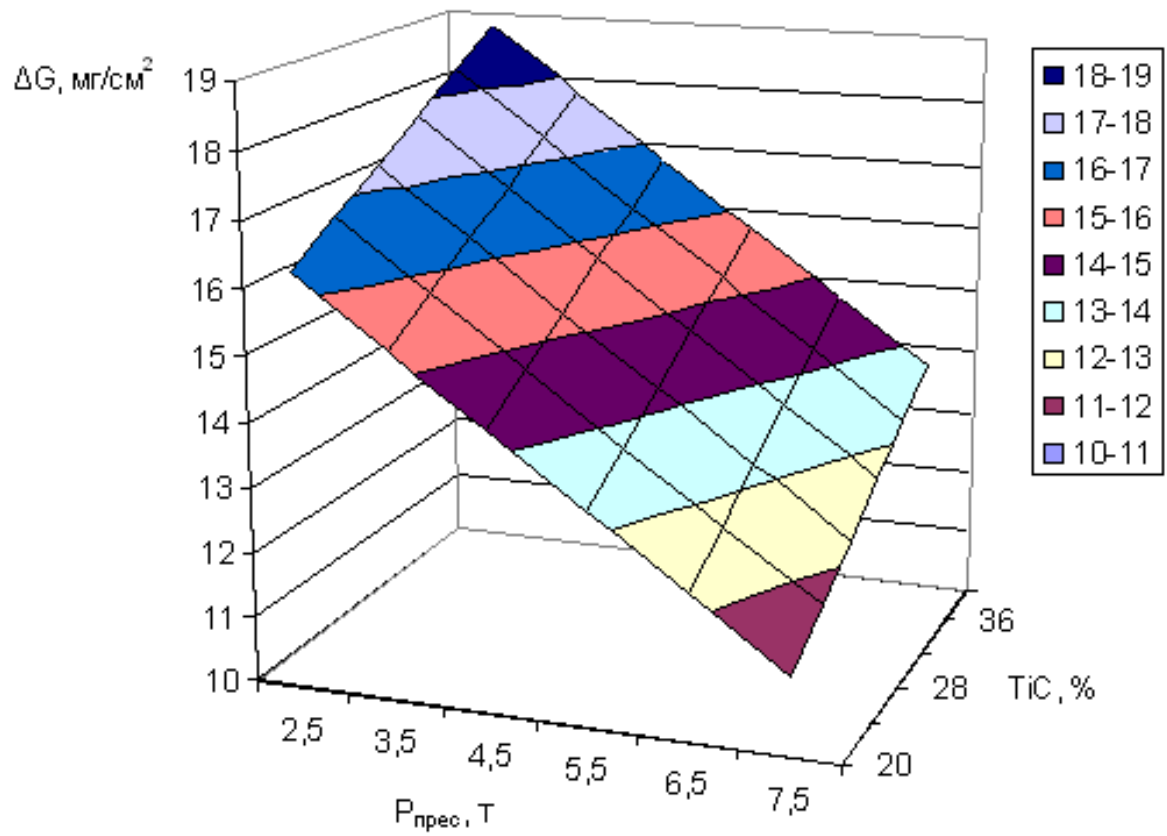


Рис. 2.14. Залежність жаростійкості від зусилля пресування та вмісту карбиду титану в системі Ti-C-W-Al

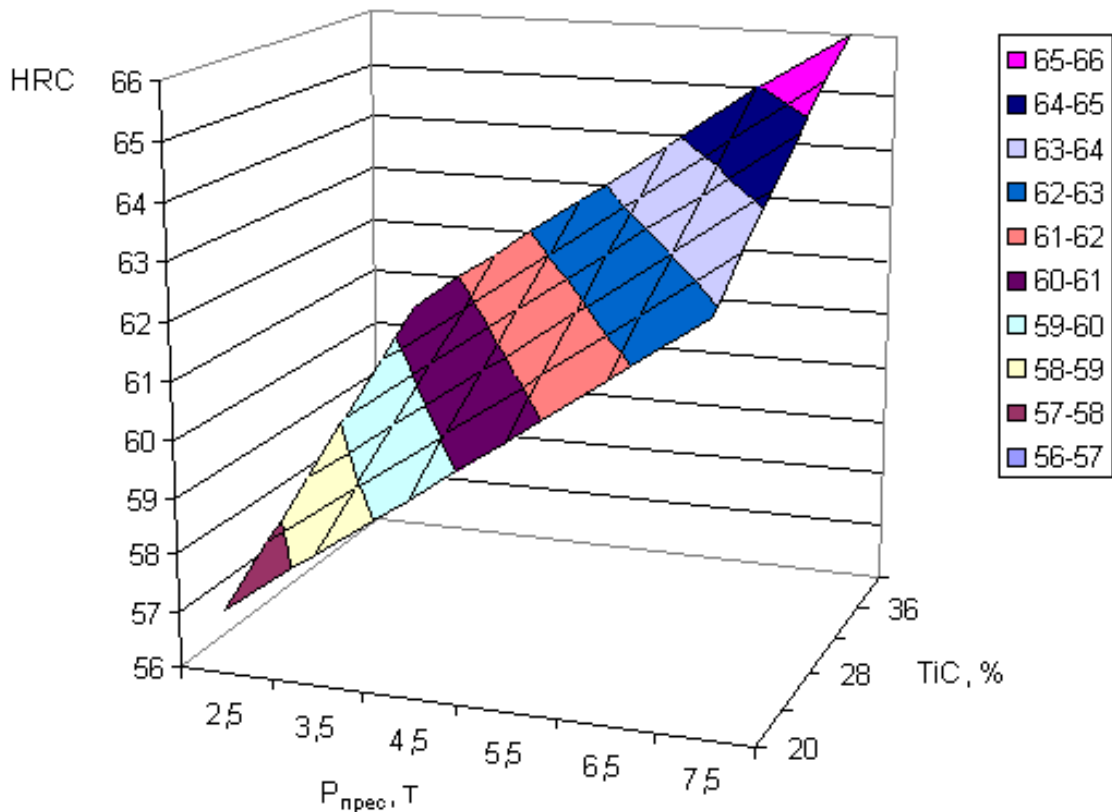


Рис. 2.15. Залежність твердості від зусилля пресування та вмісту карбїду титану в системі Ti-C-W-Al

Результати дослідження та їхній аналіз

Вплив вмісту карбїду титану на жаростійкість та твердість керметів. Зміна вмісту TiC від 20 до 40 % (у межах технічних умов), значною мірою впливала на жаростійкість керметів, так із зменшенням TiC жаростійкість зменшується до 7-11 мг/см².

Так для системи Ti-C-Ni-Al показник жаростійкості був найменшим серед інших представлених систем, це обумовлено тим що легуючі компоненти (Ni, Al) мають низьку температуру плавлення й більш за всіх під впливом підвищення температури. Найбільш високі показники жаростійкості системи Ti-C-W-Al складають 11 мг/см² та Ti-C-Mo-Al – 9 мг/см².

Протилежно зростанню зусилля пресування зростає і жаростійкість керметів вибраних систем. Найбільш вдалими є показники системи Ti-C-Ni-Al, найгіршими для системи Ti-C-W-Al.

Об'єднавши показники двох параметрів, зусилля пресування та вмісту карбиду титану, можна зробити висновок, що найліпшими характеристиками жаростійкості серед усіх вибраних систем володіє Ti-C-Ni-Al.

Вплив зусилля пресування на жаростійкість та твердість керметів. Зростання показника твердості матеріалів відбувається разом з зростанням вибраних параметрів і найбільшими володіє система Ti-C-Mo-Al. Це обумовлено тим, що у склад цього кермету входять тугоплавкі компоненти. Найбільш низькі показники твердості системи Ti-C-W-Al складають 66 HRC та Ti-C-Ni-Al – 81 HRC.

Аналіз результатів дослідження показав, що зі збільшенням вмісту карбиду титана і зусилля пресування зростає характеристика твердості. Серед вибраних систем найбільш твердою є Ti-C-Mo-Al.

Таким чином, за результатами математичного планування можна рекомендувати наступні оптимальні СВС-суміші для отримання керметів:

19,2% Ti + 4,8% C + 52,1% Ni + 23,9% Al

22,4% Ti + 5,6% C + 56,2% Mo + 15,8% Al

28,8% Ti + 7,2% C + 55,8% W + 8,2% Al

2.4. Металографічні дослідження

Система Ti-C-W-Al. Дослідження мікроструктури керметів починалося з аналізу зображень, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроаналізатора JEOL ЕМА. Спочатку було проведено дослідження зразка системи TiC + W (діаметр 30 мм). Після того, як заздалегідь підготовлений зразок був поміщений в робочу камеру аналізатора, і був створений необхідний для отримання чіткого зображення

вакуум, почався пошук характерної ділянки мікроструктури зразка в режимі відображених електронів. В результаті була знайдена ділянка, на якій чітко є видимим дві фази, причому більш важкі елементи мають більш світлий колір (рис. 2.16).

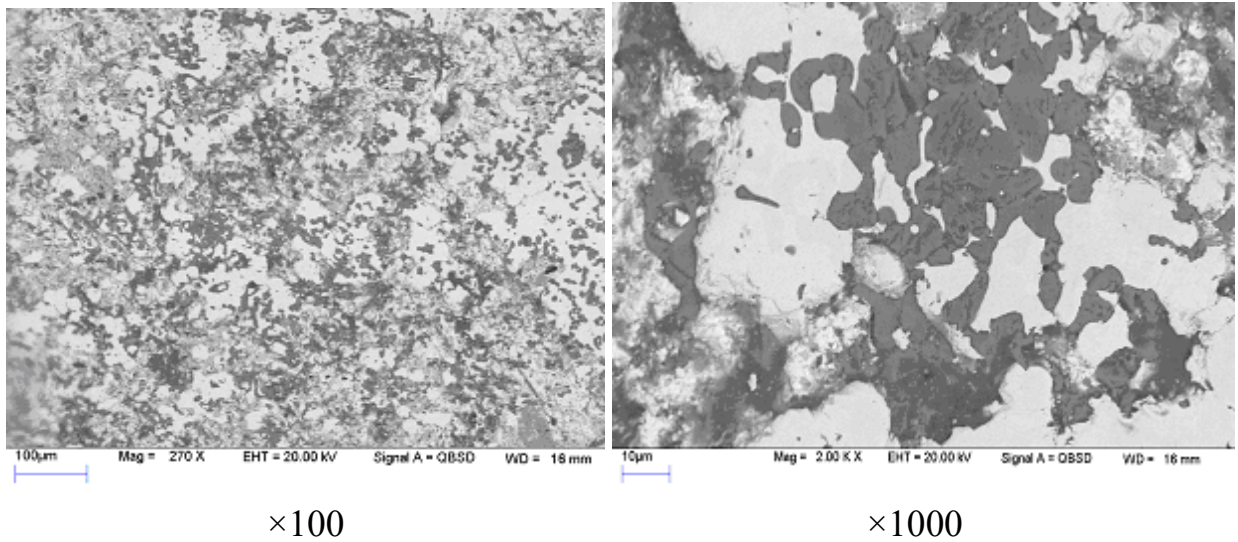


Рис. 2.16. Ti-C-W-Al, отримане в режимі відображених електронів

На наступному етапі дослідження зразка продовжилося в режимі повторних електронів. Як видно з рисунка 4.2, при перемиканні режиму якість зображення значно покращала, стали помітні пори і дрібні нерівності поверхні.

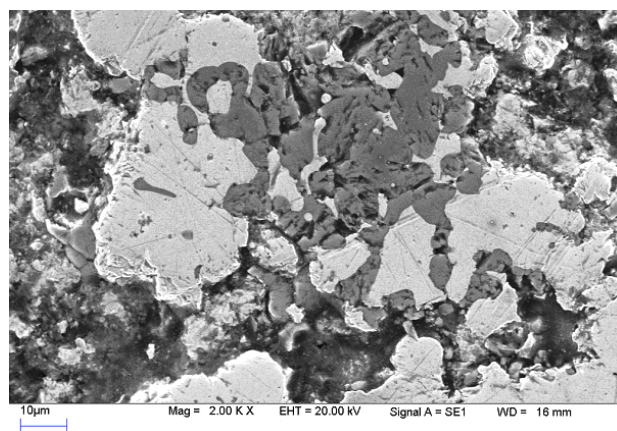


Рис. 2.17. Зображення кермету Ti-C-W-Al, отримане в режимі вторинних електронів

В цьому режимі був проведений рентгенівський аналіз по вибраних крапках (рис. 2.18). Результати представлені у вигляді таблиці і картин розподілу елементів за зразком. Як і передбачалося, в світлій фазі знаходиться більш важкий елемент - вольфрам, а в більш темній фазі - титан і зв'язаний вуглець. Спираючись на дані рентгенофазового аналізу порошку, отриманого подрібненням невеликої частини даного зразка, можна сказати, що зразок дійсно є кермет на основі нітрида титана і вольфрамової зв'язки.

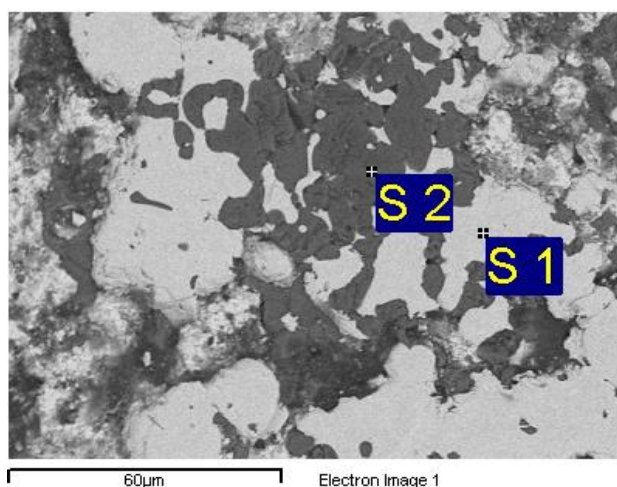


Рис. 2.18. Результати рентгенівського мікроаналізу кермету Ti-C-W-Al

Spectrum	Ti	W	C	Total
S 1	1.77	98.23	0.00	100.00
S 2	53.79	1.38	44.83	100.00

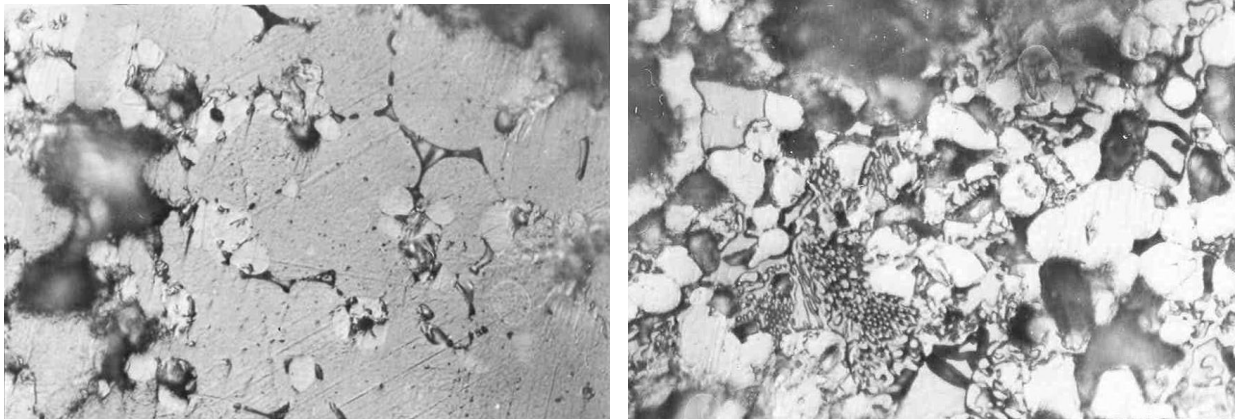
All results in Atomic Percent

Знаючи фазовий склад і розподіл фаз в отриманому керметі, можна провести аналіз процесу фазоутворення на основі фотографій мікроструктури зразків, отриманих за різних умов синтезу.

На рисунку 2.19 представлені фотографії мікроструктури краю і центру того ж зразка, який досліджувався на рентгенівському мікроаналізаторі. Мікроструктура центральної частини зразка є крупними зернами вольфраму округлої форми, на межах яких розташовані більш

світлі і дрібні зерна нітриду титана. Структура кермету тут виглядає цілком рівноважною.

На відміну від центральної частини, структура краю зразка є невеликими зернами TiC і W , навкруги яких розташована фаза вольфраму, що містить мелкодисперсні частинки карбіду титана, схожі на краплі.



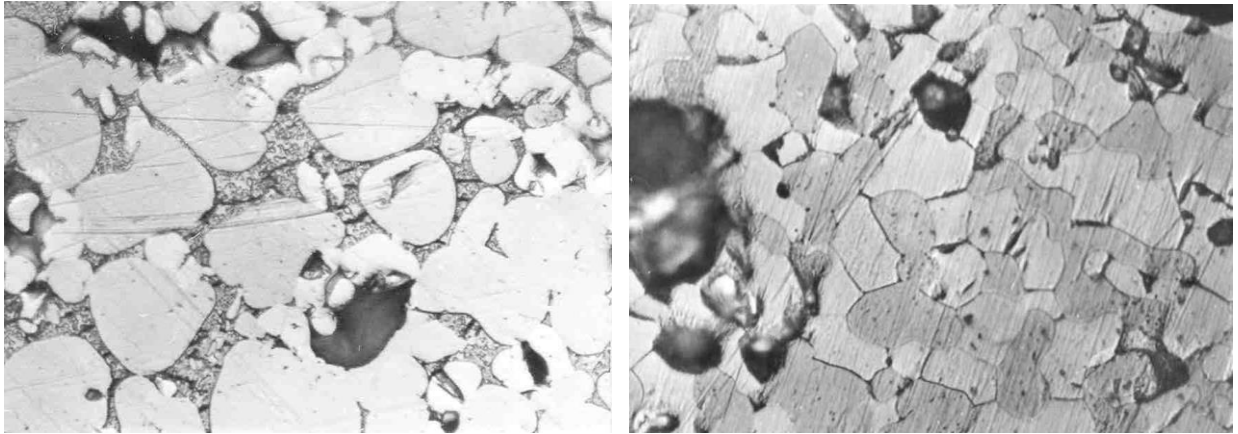
а

б

Рис. 2.19. Мікроструктура кермету $Ti-C-W-Al$, а – центр, б – край, $\times 1000$

На фотографії, представлений на рисунку 2.20,а, зображений проміжний стан мікроструктури системи $TiC + W$. Тут крупні темні зерна вольфраму оплавленої форми і більш дрібні світлі зерна карбіду титана розділені невеликим прошарком все тієї ж фази W з мелкодисперсними частинками TiC .

На відміну від попереднього, даний зразок перед синтезом мав більший діаметр (40 мм проти 30) і має великі властивості теплоізоляцій.



а

б

Рис. 2.20. Мікроструктура кермету: а – $TiC + WAl$, б – $2TiC + W$, $\times 1000$

Розглянемо так само мікроструктуру кермету, в якому зміст твердого горючого реагенту (титана) збільшений в двічі в порівнянні з попередніми складами (2 моля Ti / 1 моль W). Тут темні округлі частинки - зерна вольфраму, більш світлі незграбні частинки - зерна TiC (рис. 2.20,б).

Зовнішній вигляд даної мікроструктури, а саме форма і розмір зерен, нагадує мікроструктуру матеріалу, що утворився з розплаву. Дані термодинамічного аналізу про те, що температура фронту горіння для даного складу початкових твердих реагентів вище за температуру плавлення кінцевих продуктів ($TiC + W$) підтверджують висновок про те, що мікроструктура кермету даного складу проходить етап кристалізації з розплаву.

Система Ti-C-Mo-Al. За допомогою рентгенівського мікроаналізатора в режимі відображених електронів був виконаний пошук характерної ділянки мікроструктури кермету з молібденовою зв'язкою.

Результати мікроаналізу виявили більш рівномірне і мелкодисперсне розподіл карбіду титана в порівнянні з системою $Ti + W$. Це легко пояснити, звернувшись до результатів попереднього термодинамічного розрахунку, згідно якому температура фронту горіння нижче за температуру плавлення

нітриду і вище, ніж у молібдену. Унаслідок високих швидкостей згоряє шихти титан, що розплавився в зоні підігріву, не встигає утворювати більш крупні включення, а після взаємодії з вуглецем вже не має такої нагоди. В результаті після проходження фронту горіння матеріал є розплавом молібдену з рівномірно розподіленими в ньому твердими частинками карбіду титана.

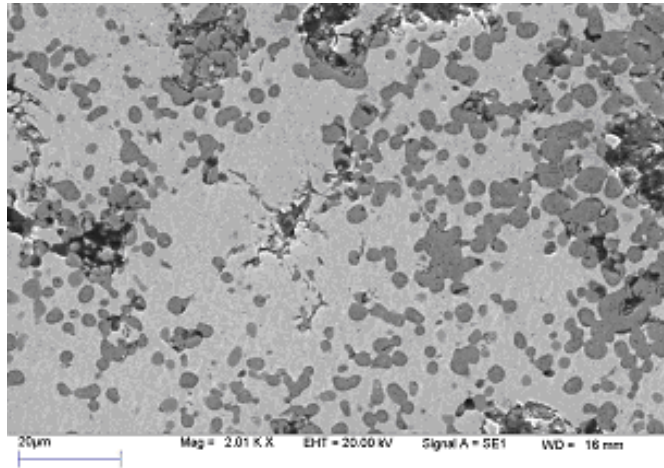


Рис. 2.21. Система Ti-C-Mo-Al, в режимі повторних електронів

При більшому збільшенні в режимі повторних електронів (рис. 2.21) можна помітити, що навкруги одних пір розташовуються частинки карбіду титана, тоді як інші знаходяться усередині фази, що містить метал - зв'язку. Можливо в останньому випадку це закрита пора, що утворилася після попереднього пресування, і оскільки в ній не містилося достатньої кількості вуглецю для утворення карбіду титана, то титан розчиняється в молібдені.

Проведений рентгенофазний аналіз зразків, синтезованих в різних умовах, виявив ще одну особливість даної системи. При рівному співвідношенні нітридоутворюючого металу (Ti) і металу - зв'язки (Mo) молібден при тиску пресування початкової суміші вище 2,5 т утворює з'єднання з вуглецем і тим самим втрачає своє призначення зв'язуючого керамічну фазу елемента. Для співвідношення $2\text{Ti} + \text{Mo}$ цей поріг настає при набагато більшому тиску (табл. 2.11). Відомо, що з'єднання Mo_2C при

атмосферному тиску розкладається при температурі 1150 °С, але при підвищеному тиску його одержували і при 1200 °С. Отже, визначальним чинником в азотизації молібдену є знижена температура у фронті горіння.

Дійсно, у разі збільшення змісту твердого реагенту (титана) і зменшення тиску пресування температура горіння значно збільшуватиметься в одному випадку за рахунок більшого екзотермічного ефекту, в іншому - за рахунок більш швидкої фільтрації газу-реагенту до зони горіння.

Таблиця 2.11.

Результати рентгенофазного аналізу кермету системи Ti-C-Mo-Al

	26,5 МПа	44,2 МПа	70,7 МПа	98,7 МПа
TiC + MoAl	–	Mo ₂ C	Mo ₂ C	Mo ₂ C
2TiC + MoAl	–	–	–	Mo ₂ C

Дослідження фотографій мікроструктури отриманих керметів виявило також залежність утворення Mo₂C від відстані до краю зразка (рис. 2.22, 2.23).

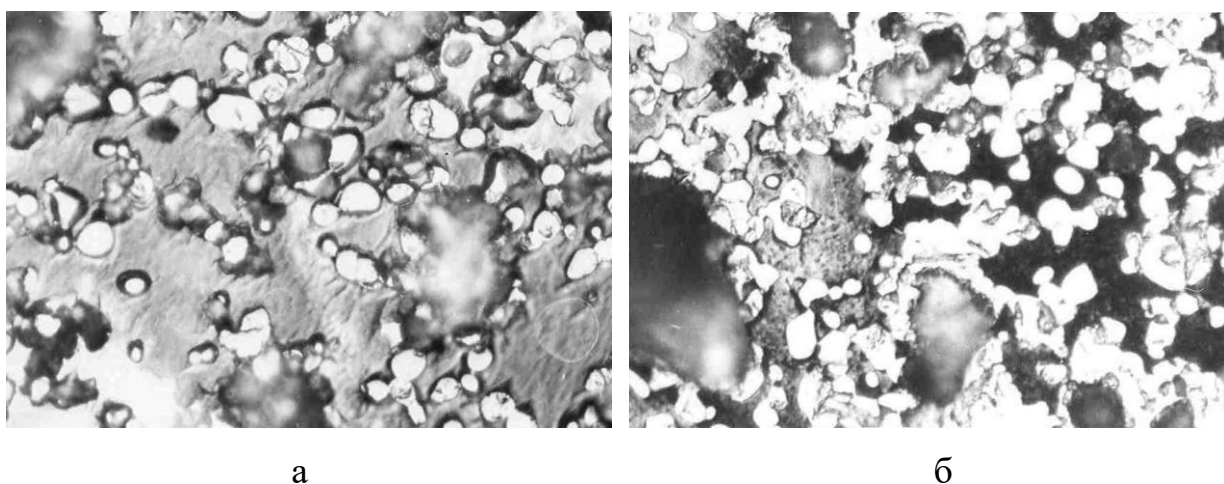
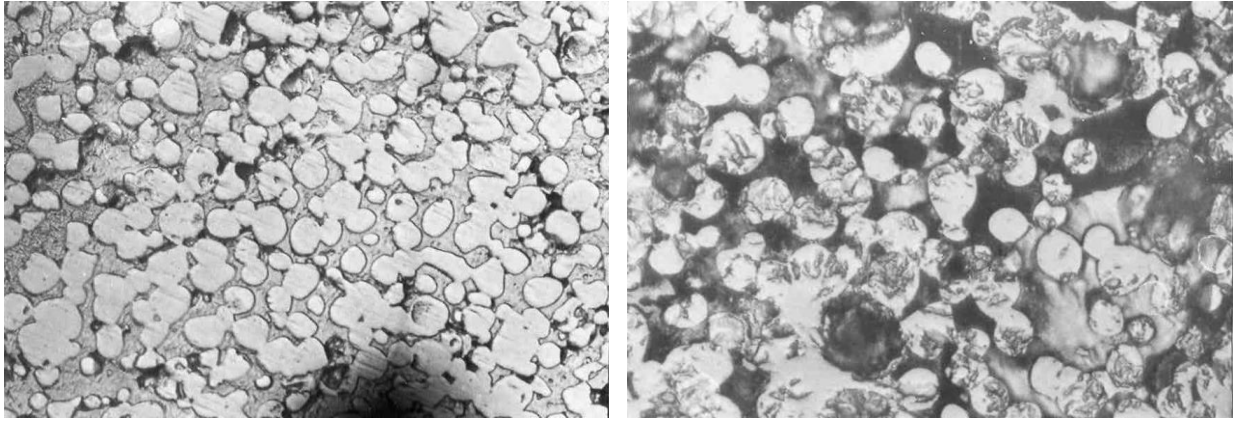


Рис. 2.22. Мікроструктура кермету Ti-C-Mo-Al, а – центр, б – край,

×1000



а

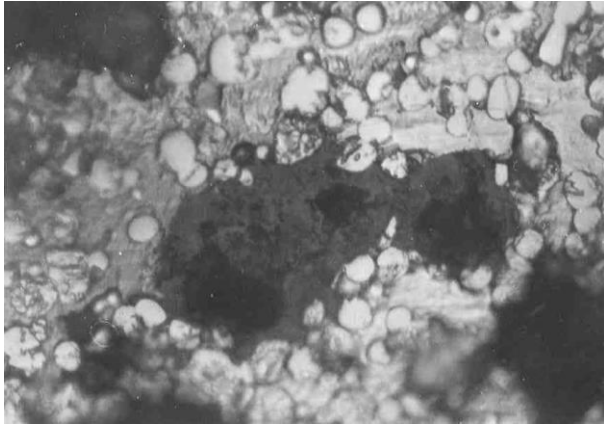
б

Рис. 2.23. Мікроструктура кермету $2\text{TiC} + \text{MoAl}$, а – центр, б – край, $\times 1000$

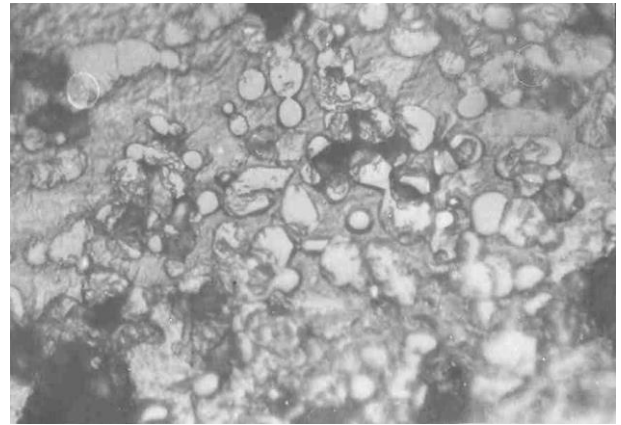
Тут світлі округлі частинки на фотографії - фаза карбіду титана; між ними - фаза молібдену і більш темна - фаза Mo_2C . Зменшення температури фронту горіння в при поверхневому шарі, що призводить до утворення карбіду молібдена.

Але, виявляється, не тільки температура фронту горіння впливає на утворення карбіду молібдену, але і факт утворення Mo_2C впливає на теплові умови формування кермету.

Фотографії мікроструктури, зроблені після відпалу в електричній печі (рис. 2.24), показують, що процес окислення відбувається через сквозні пори з утворенням TiO_2 . Причому першим окислюється титан, розчинений в молібдені, а титан, зв'язаний в карбіді, зберігає стійкість набагато довше.



TiC + MoAl

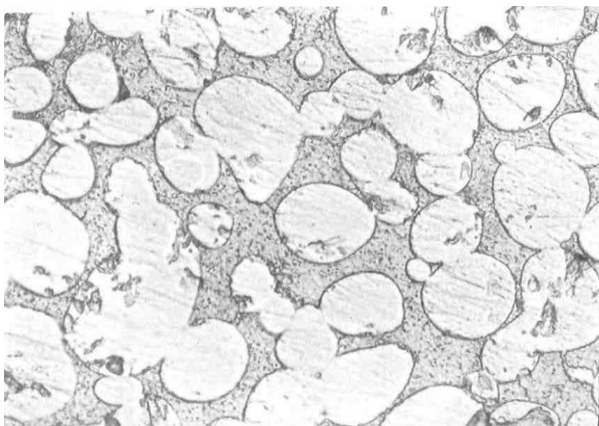


2TiC + MoAl

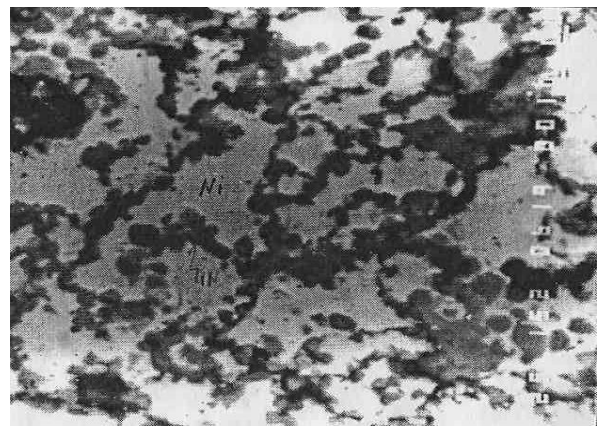
Рис. 2.24. Мікроструктура кермету системи Ti-C-Mo-Al, $\times 1000$

Система Ti-C-Ni-Al. Одним з об'єктів дослідження служив кермет Ti-C-Ni-Al (NiTi, Ni₃Ti), як кінцевий продукт реакції. Початковими твердими реагентами для синтезу були Ni, Ti або інтерметалід NiTi.

Інтерес до структуро- і фазоутворенню в системі Ti-C-Ni-Al виник після порівняльного аналізу мікроструктур керметів, отриманих в різних режимах синтезу з різним співвідношенням початкових компонентів (рис. 2.25).



а



б

Рис. 2.25. Структуро- (а) і газоутворення (б) в системі Ti-C-Ni-Al, $\times 1000$

Мікроструктура кермету, зображеного на рис. 2.25,а, є крупними сферичними частинками карбіду титана (за наслідками рентгенофазного аналізу - $TiC_{0,5}$), розділені між собою інтерметалідною фазою (NiTi). Співвідношення твердих компонентів тут складало 5 моль Ti / 1 моль Ni, питомий тиск пресування початкової заготівки – 72 МПа.

Повною протилежністю є мікроструктура кермету, зображена на рисунку 2.25,б. Тут дрібні частинки карбіду титана (TiC) утворюють каркас, в якому розташована фаза твердого розчину титана в нікелі. Як тверді початкові компоненти тут використовується суміш інтерметаліда NiTi і порошку нікелю в співвідношенні 1 моль NiTi / 1 моль Ni. Кардинально відрізнялися і умови синтезу: в двічі більший питомий тиск пресування початкової заготівлі – 100 МПа.

Мікроструктури отриманих керметів свідчать про різні механізми формування структур матеріалів. В першому випадку процес протікає з перекристалізацією карбіду титана, зерна якого набувають округлу форму, а нікель з розчиненим в ньому титаном, що не прореагував, розтікається по межах. В процесі перекристалізації твердий розчин Ni-Ti утворює інтерметалід NiTi. Цей механізм близький до процесів, що протікають при спіканні порошків карбіду титана з нікелем.

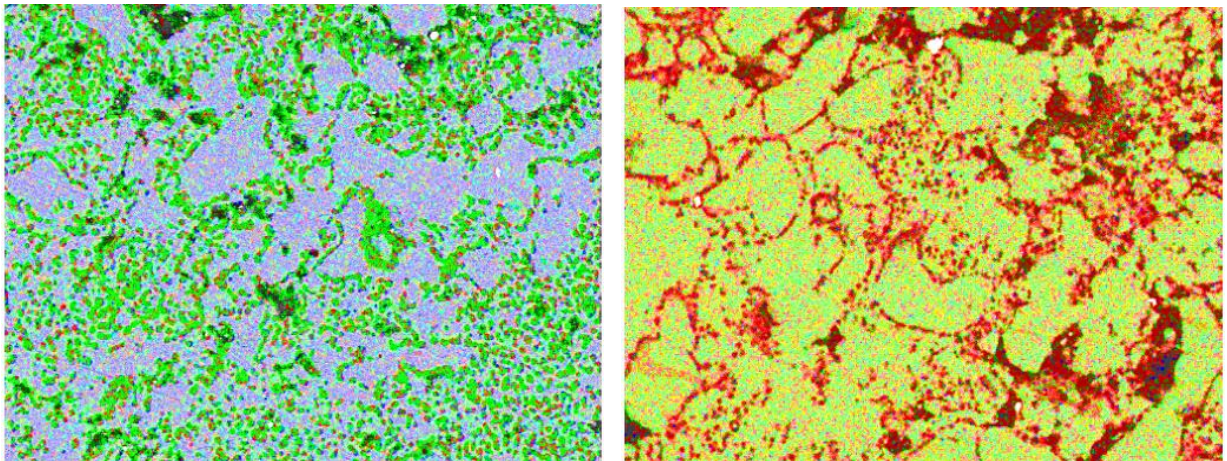
Була проведена серія експериментів, в результаті якої вибрані оптимальні режими синтезу кермету з порошків Ti + Ni і інтерметаліда NiTi.

Для синтезу кермету з елементних порошків було вибрано співвідношення 2 моля Ti / 3 моля Ni, питомий тиск пресування початкової заготівлі збільшений до 100 МПа. Зображення мікроструктури, зроблені за допомогою електронного мікроаналізатора (рис. 2.26), показують, що в даних умовах синтезу утворюються мелкодисперсні частинки карбіду титана, схильні до утворення каркасних структур, особливо ближче до краю

зразка; основу ж, за даними рентгенофазного аналізу, складає інтерметалід Ni_3Ti і твердий розчин титана в нікелі.

Для синтезу кермету, як твердий початковий компонент для якого використовувався інтерметалід, було вирішено відмовитися від добавки порошку нікелю. Питомий тиск пресування початкової заготовки склав 10 МПа. Зображення мікроструктури, представлене на рисунку 2.27, показує крупні зерна карбіду титана, нерівномірно розташовані в твердому розчині Ni-Ti, а так само значну пористість з краю зразка.

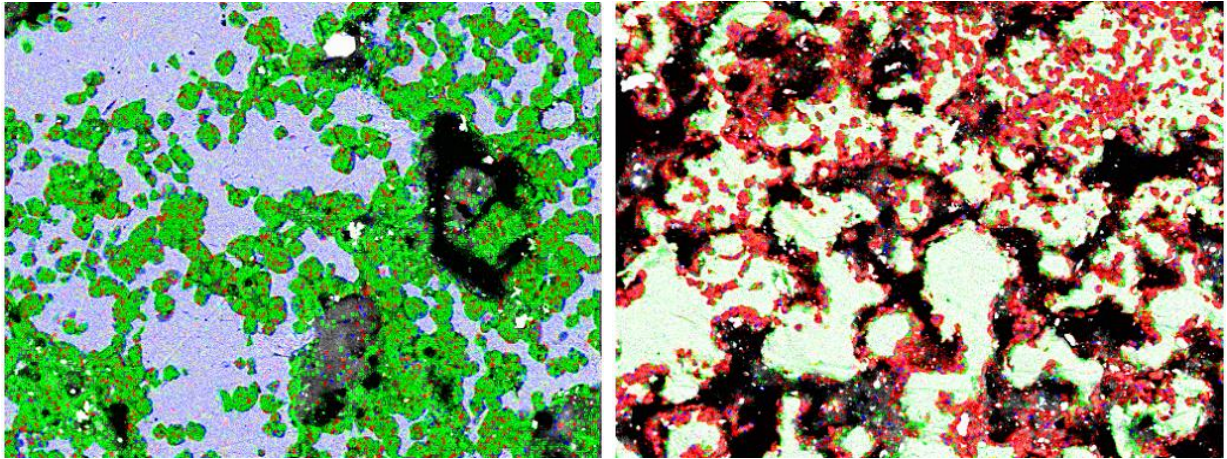
Структура матеріалу визначає не тільки хімічні і термічні властивості матеріалу, але і його фізико-механічні і електрофізичні властивості. Були проведені вимірювання електропровідних властивостей отриманих керметів (табл. 2.12).



а

б

Рис. 2.28. Мікроструктура кермету системи Ti + Ni, а – центр, б – край
×1000



а

б

Рис. 2.28. Мікроструктура кермету системи NiTi, а – центр, б – край
×1000

Таблиця 2.12.

Електрофізичні властивості отриманих керметів системи Ti + Ni

Вихідні компоненти	Кінцеві продукти	Питомий електроопір, мкОм·м
5Ti + Ni	TiC + NiTi	1,4
2Ti + 3Ni	TiC + Ni ₃ Ti + Ni-Ti тв. р-р	1,15
NiTi	TiC + Ni-Ti тв. р-р	0,57
NiTi + Ni	TiC + Ni-Ti тв. р-р	0,5

Видно, що ніж більше нікелю міститься в початкових компонентах і чим більше система схильна до утворення каркасних структур, тим більше електропровідні властивості кермету.

На макрошліфі зразка системи Ti + Ni чітко видно загартований фронт горіння, що розповсюджувався півколом зверху зразка в перебігу 2 секунд з моменту підпалу. Гартівні тріщини відділяють зону кінцевого продукту (TiC + Ni₃Ti) від зони спечених початкових компонентів (Ti + Ni).

На фотографіях мікроструктури зразків з витримкою в 3 секунди (рис. 2.29) і 2 секунди (рис. 2.30) можна бачити крупні частинки інтерметалідної фази з тонкими прожилками з дрібних частинок нестехіометричного карбиду

титана. Причому для зразка, загартованого в обсіпанні з великими властивостями теплоізоляції, розмір частинок карбіду більше, не дивлячись на менший час гарту.

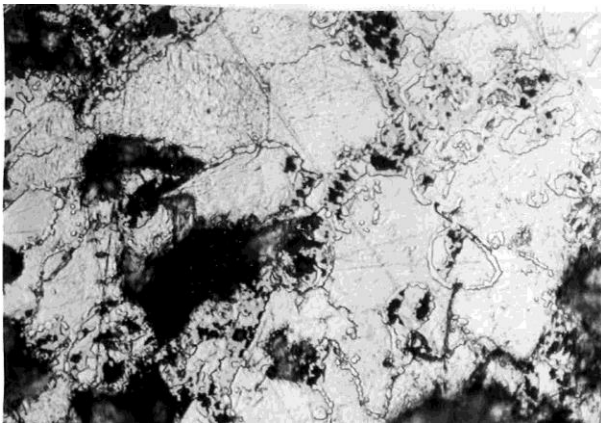


система Ti + Ni

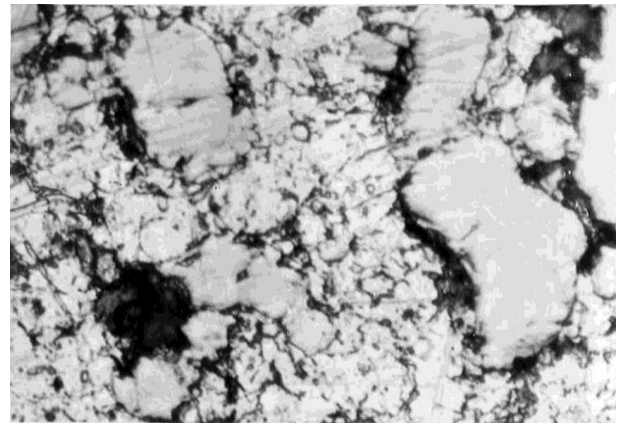


система NiTi

Рис. 2.29. Зразки с загартованим фронтом горіння

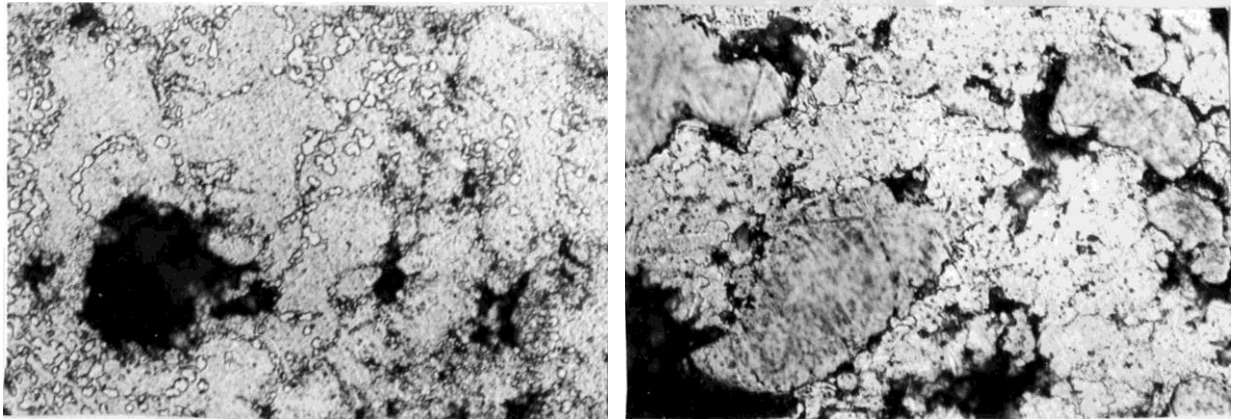


а



б

Рис. 2.30. Мікроструктура загартованого кермету системи Ti-C-Ni-Al, а – верх, б – низ, $\times 1000$



а

б

Рис. 2.31. Мікроструктура загартованого кермету системи Ti-C-Ni-Al, а – верх, б – низ, $\times 1000$

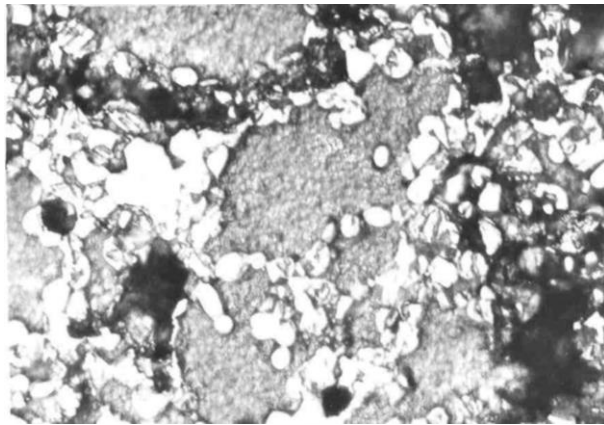
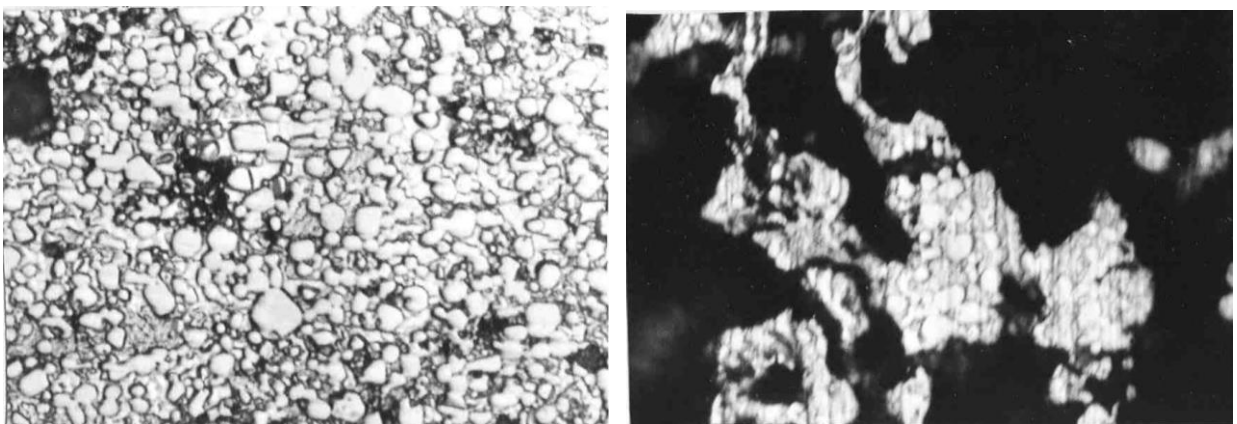


Рис. 2.31. Мікроструктура загартованого кермету системи NiTi з витримкою в 2 секунди, $\times 1000$



а

б

Рис. 2.32. Мікроструктура загартованого кермету системи NiTi з витримкою в 7 секунд, а – верх, б – низ, $\times 1000$

На макрошліфі зразка системи NiTi видно зона догорання, розташована зверху і збоку зразка. Як показує вивчення мікроструктури зразка з часом витримки в 2 секунди (рис. 2.31) і 7 секунд (рис. 2.32), а також рентгенофазовий аналіз, в процесі догорання карбід титана набуває склад, більш близький до стехіометричного, а зв'язуюча фаза з твердого розчину Ni-Ti перетворюється в інтерметалід Ni₃Ti - вузька зона жовтого кольору зверху і збоку зразка.

2.5. Термогравиметричні дослідження

Система Ti-C-W-Al. Для вивчення поведінки керметів на повітрі при підвищених температурах проводилися модельні термогравиметричні і диференціально - термічні дослідження на приладі TAG24 S24 SETARAM. Він забезпечений симетричною двокамерною системою печей, яка дозволяє компенсувати виникаючі при нагріві теплові потоки і визначати зміну маси зразка. Швидкість нагріву і охолодження складала 2 - 50 °C/сек. Дослідження показали, що кермет складу Ti-C-W-Al зберігає стійкість до окислення при підвищенні температури аж до 655 °C (рис. 2.33). Після повного циклу нагрівання - охолодження вага зразка збільшувалася на 10 %.

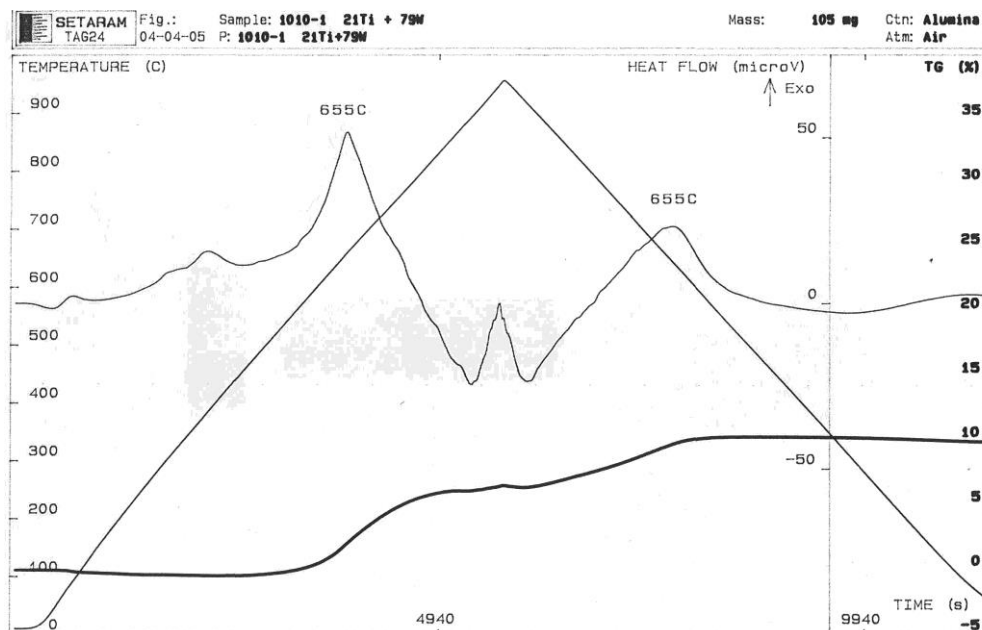


Рис. 2.33. Термогравиметричні дослідження кермету Ti-C-W-Al.

Спроба аналогічного дослідження кермету складу $2\text{TiC} + \text{W}$ закінчилася тим, що зразок розсипався на початку нагріву, що говорить про у край низьку стійкість кермету литої структури до окислення при підвищеній температурі.

Система Ti-C-Mo-Al. Термогравиметричне дослідження керметів системи $\text{TiC} + \text{MoAl}$ (рис. 2.34) і $2\text{TiC} + \text{MoAl}$ (рис. 2.35) виявили два екзотермічні піки при температурах 560°C і 700°C , що, можливо, пов'язано з окисленням розчиненого і зв'язаного титана. Приріст маси після повного циклу нагрівання - охолодження при максимальній температурі 950°C склав 5%, що значно менше ніж в системі Ti-C-W-Al.

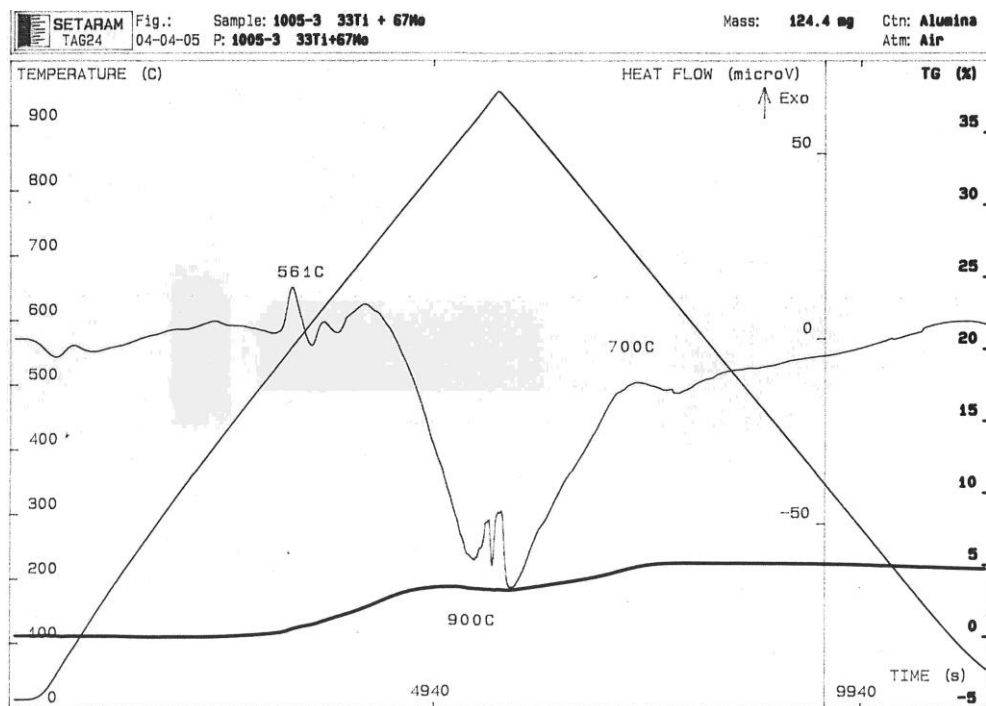


Рис. 2.34. Термогравиметричні дослідження кермету TiC + MoAl.

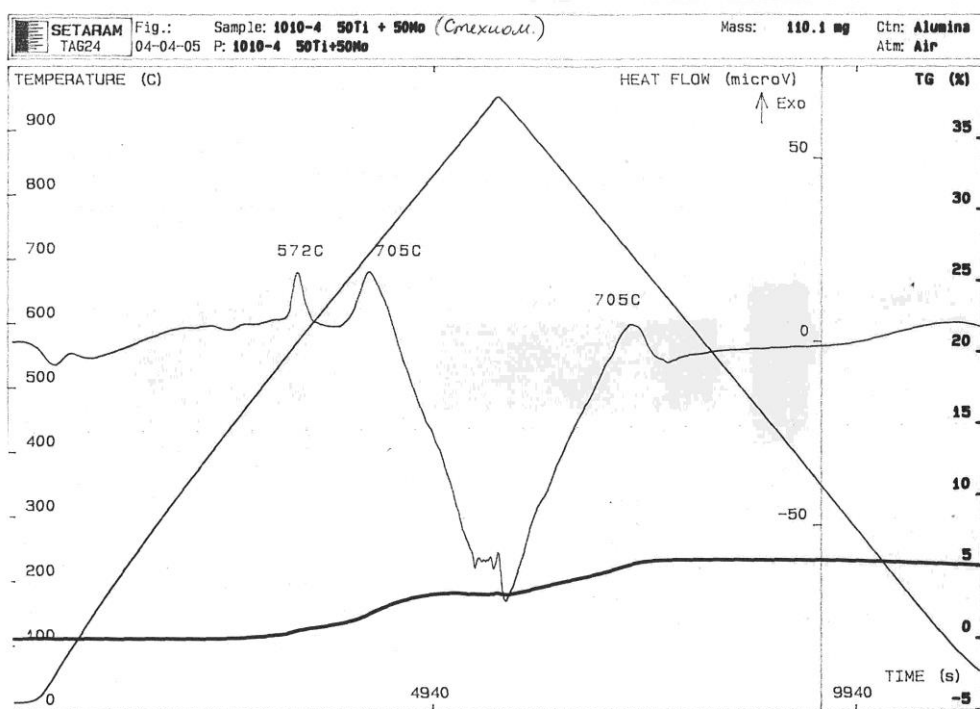


Рис. 2.35. Термогравиметричні дослідження кермету 2TiC + MoAl.

Система Ti-C-Ni-Al. Як показали гравіметричні дослідження, СВС-кермет з такою структурою володіє високою стійкістю до окислення при

підвищених температурах, як при швидкому нагріванні, так і при тривалих витримках. При окисленні на повітрі при температурі близько 710 °С інтерметалід з екзотермічним ефектом переходить в оксид NiTiO_3 - з'єднання з високою стійкістю до тривалого окислення при температурах вище 1000 °С.

Іншу картину можна спостерігати при горінні суміші інтерметаліда і порошку нікелю. Внаслідок малої величини початкової пористості може спостерігатися відносно повільне розповсюдження фронту горіння, а так само широка зона догорання. В цьому випадку утворюється каркас з дуже дрібних, субмікронного розміру частинок карбіду титана з основою з твердого розчину Ni-Ti.

Термогравіметричне дослідження показали низьку стійкість даного кермету до окислення при підвищених температурах. При температурі вище 740°C спостерігається пік тепловиділення що супроводиться набором маси і зв'язаний, як показує рентгенофазний аналіз, з утворенням оксиду TiO_2 . Загальний набір маси циклу нагрівання - охолодження склав 7%.

При повторному випробуванні при температурі 905°C знов спостерігається тепловиділення, що супроводиться різким зростанням маси зразка до 7%.

Аналізуючи результати випробувань можна сказати, що стійкість кермету до окислення при підвищених температурах повністю визначається характером мікроструктури і фазовим складом. У зв'язку з інтенсивним окисленням фази карбіду титана при температурах вище 900°C і утворенням непроникної оксидної плівки на поверхні інтерметаліда, найвигіднішим з погляду термостійкості розташуванням фаз є структура з сферичними частинками карбіду титана, оточеними інтерметалідною фазою. Проте, унаслідок надвисокої температури у фронті горіння, набагато перевищуючій

температуру продуктів реакції, кермет даної структури значно оплавлявся і не зберігав форму.

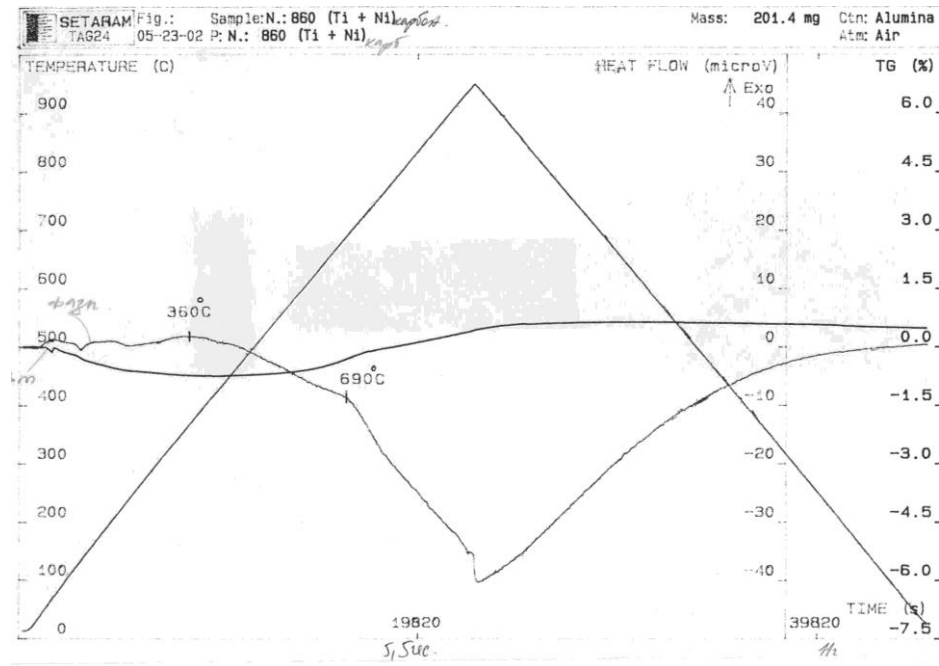


Рис. 2.36. Термогравіметричне дослідження кермету системи Ti + Ni

Термогравіметричне дослідження кермету (рис.2.36.) показало екзотермічний пік при температурі 798 °С, пов'язаний з набором маси менше 5 %, що трохи краще, ніж для кермету з чітко вираженою каркасною структурою.

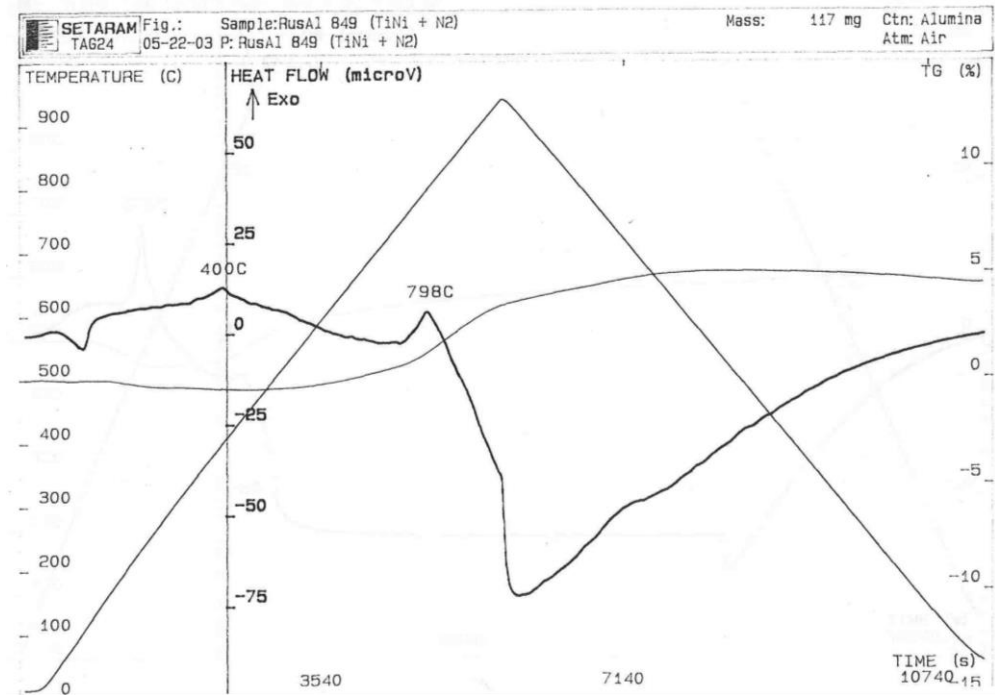


Рис. 2.37. Термогравіметричне дослідження кермету системи NiTi

Структура матеріалу визначає не тільки хімічні і термічні властивості матеріалу, але і його фізико-механічні і електрофізичні властивості.

Видно, що ніж більше нікелю міститься в початкових компонентах і чим більше система схильна до утворення каркасних структур, тим більше електропровідні властивості кермету.

3 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА

3.1. Відмінність в областях застосування

Кермети систем Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Mo-Al, Ti-C-W-Al — синтетичні тверді інструментальні матеріали, розроблені в лабораторії експертного матеріалознавства є групою нових інструментальних і конструкційних матеріалів (табл. 3.1), які одержують за технологією силового СВС-компактування, описаною у попередніх розділах. Характеристики з твердості і жаростійкості, якими володіють ці матеріали дозволяють застосовувати їх у багатьох областях промисловості (авіабудування, ракетобудування, машинобудування, тощо).

Таблиця 3.1.

Склад вибраних матеріалів

Система кермету	Склад матеріалів по шихті, % мас.
Ti-C-Ni-Al	19,2% Ti + 4,8% C + 52,1% Ni + 23,9% Al
Ti-C-Mo-Al	22,4% Ti + 5,6% C + 56,2% Mo + 15,8% Al
Ti-C-W-Al	28,8% Ti + 7,2% C + 55,8% W + 8,2% Al

Перерахуємо інструменти, що виготовляються з керметів вибраних складів.

Непереточувані ріжучі пластини. Методом СВС-пресування синтезуються твердосплавні заготовки з кермету з найвищою твердістю, а потім механічною обробкою (шліфуванням, розрізанням, заточуванням) з них виготовляються непереточувані ріжучі пластини розміру, що вимагається. В лабораторії експертного матеріалознавства відпрацьована технологія виготовлення пластин квадратних без центрального отвору з розмірами 12,7x12,7x4,76 (3,18) мм з граничними відхиленнями по ДСТУ

19086-80. При дослідженні ріжучих властивостей знайдені оптимальні геометричні параметри заточування: задній кут 11° ; радіус при вершині 0,8 мм; зміцнююча фаска шириною 0,2-0,3 мм під кутом мінус 20° .

Пластини керметів володіють високою міцністю і жаростійкістю при високих температурах, тому можуть застосовуватися без використання охолоджуючої рідини, що спрощує і здешевлює процес обробки деталей різанням. З цієї ж причини найбільший ефект від застосування пластин керметів досягається при високих швидкостях різання. Головний недолік пластин із керметів вибраних систем їх крихкість, але вона властива їм в різному ступені: найбільш крихкі пластини із кермету системи Ti-C-Mo-Al з найбільшою твердістю, якнайменше - із кермету системи Ti-C-W-Al з якнайменшою твердістю; пластини із кермету системи Ti-C-Ni-Al займають проміжне положення. Цим пояснюється відмінність в областях застосування ріжучих пластин керметів.

Пластини із кермету системи Ti-C-Mo-Al витримують малі глибини гладкого (не ударного) різання, тому рекомендуються для високошвидкісної чистової токарної обробки конструкційних легованих сталей і чавуна. Найближчим аналогом є пластини з промислового вольфрамвмісткого сплаву T30K4, а також кращі керамічні непереточувані пластини, на рівні яких працюють і кермету системи Ti-C-Mo-Al.

Пластини із кермету системи Ti-C-Ni-Al можуть використовуватися при більш значних ударних навантаженнях, ніж пластини кермету системи Ti-C-Mo-Al, тому рекомендуються як для гладкого, так і перервного точіння (чистових і напівчистових операцій при обробці різанням) конструкційних і інструментальних сталей і чавуна. Для них найближчим промисловим аналогом є сплав T15K6.

Кермет системи Ti-C-W-Al має велику ударну міцність, ніж кермети систем Ti-C-Mo-Al і Ti-C-Ni-Al, і рекомендується для чистових, напівчистових і напівчорнових режимів обробки сталей і чавуна.

Найбільш ефективний при обробці середнєуглецевих конструкційних сталей і чавуна при швидкостях різання 150-200 м/мин і здатний працювати як при гладкому точінні, так і при переривистому. Стійкість кермету системи Ti-C-W-Al при точінні сталі 45 в 2,5 раз більше, ніж промислового сплаву КНТ-16, і в 3 раз більше, ніж Т5К6. Більш того, кермет системи Ti-C-W-Al показав високу стійкість при обробці заготовок із сталі 45 в стані поставки з кіркою після прокату, а також при фрезеруванні. Він більш універсальний, ніж інші ріжучі сплави, і може використовуватися замість вольфрамвмістких сплавів як кукаїнського так і зарубіжного виробництва.

Штампове оснащення для гарячого ізостатичного пресування (ГІП). Кермет системи Ti-C-Ni-Al, який володіє якнайкращою жаростійкістю серед інших сплавів, був спеціально розроблений для виготовлення елементів пресового оснащення при отриманні виробів з труднодеформуючих матеріалів методом ГІП. Із кермету системи Ti-C-Ni-Al були виготовлені штампи діаметром 65 мм і заввишки 25 мм, які виявилися працездатними аж до температури 1100 °С, при якій міцність на стиснення складала близько 600 МПа. Стійкість оснащення при цій температурі виявилася в 5-6 разів вище, ніж у аналога із сплаву Ж6У.

Волоки і фільтри. Для їх виготовлення використовуються кермет системи Ti-C-Mo-Al (з найбільшою міцністю) і кермет системи Ti-C-W-Al (з найбільшою термостійкістю). Були виготовлені партії волок із керметів систем Ti-C-Mo-Al і Ti-C-W-Al, які пройшли промислову апробацію при волочінні сталевих прутків круглого і квадратного перетину. Результати випробувань показали, що волокни вибраних керметів по зносостійкості не

поступилися промисловим волокам із сплаву ВК8 при більш низькій собівартості.

Із кермету системи Ti-C-W-Al можуть бути виготовлені фільтри для волочіння дроту діаметром більше 3 мм. Фільтри були виготовлені як в металевому бандажі, так і без нього. Промислові випробування показали, що фільтри із кермету системи Ti-C-W-Al перевершують в 1,5 раз по зносостійкості фільтри з промислових сплавів ВК8 і ВК6.

Крупногабаритні кільцеві заготовки і вироби. Такі заготовки і вироби великих розмірів можуть виготовлять в промислових умовах із керметів систем Ti-C-Mo-Al і Ti-C-W-Al в одну технологічну стадію методом СВС-пресування на великому пресі зусиллям 20 МПа. Розміри заготовок: діаметр 200-370 мм, висота 20-60 мм. Розміри кільця: діаметр зовнішній - 180-350 мм, діаметр внутрішній - 130-160 мм, висота - 15-45 мм; маса кільця - до 15 кг.

Заготовки призначені для виготовлення прокатних валів і витяжних матриць для кольорових металів. Кільця використовуються як ущільнювачі в газотранспортних установках в газо- і нафтовидобувній промисловості, а також у виробництві фарб. Тут вони можуть замінити сталеві ковані балки, що промислово випускаються, кільця з ВК15, зносостійкі елементи млинів з ВК8 при збільшенні стійкості і зносостійкості виробів в 1,5-2,0 раз.

Удароміцні градієнтні твердосплавні пластини. Кермети вибраних систем можуть бути використані як удароміцні твердосплавні пластини. Технологія виробництва удароміцних пластин з градієнтного твердого сплаву TiC+NiAl, яка складається з двох стадій: стадії СВС-пресування заготовок з градієнтного матеріалу і стадії механічної обробки цих заготовок в квадратні пластини потрібного розміру: довжина сторони квадрата 60 мм, товщина 7 мм, маса 160-170 г. Матеріал пластин має розподіл твердості по товщині від 62 до 76 HRC і міцність на вигин 1000-1200 МПа.

Такі пластини призначені для виробів, що працюють в умовах ударних навантажень і підвищеного зносу:

різців для чорнової обробки металів;

бурового інструменту;

броньових плит в дробильному устаткуванні;

бронезилетів і захисту легких танків і вертольотів від ураження кулями і осколками;

броньованих автомобілів;

облицьовування ракет і вузлів двигунів.

Ударна в'язкість пластин із керметів в три рази перевищує в'язкість пластин з промислових твердих сплавів ТН-20, КНТ-16, Т15К6, Т30К4 і т.п. Робота руйнування градієнтного матеріалу керметів вибраних систем в 20 разів перевищує роботу руйнування аналогічного однорідного матеріалу [46].

3.2. Економічні аспекти дослідницької проблеми

При переході від теорії СВС до практичного застосування технології СВС, до ухвалення рішення про створення нового СВС-виробництва визначальну роль в умовах ринкової економіки грає економічна ефективність створюваного СВС-виробництва. Очевидно, що не вигідне виробництво створюватися не буде.

Чудові якості СВС і його екстремальні фізичні параметри визначають високу технологічну і економічну ефективність технології СВС. Підтвердженням цьому можуть служити приклади багатьох конкретних матеріалів, виробів і видів технології СВС.

Технологія СВС альтернативна традиційним порошковим технологіям отримання матеріалів і виробів, заснованим на використуванні зовнішніх джерел тепла (пічний і плазмохімічний синтези, спікання і гаряче пресування, напилення покриттів і наплавлення і т.д.). Характерні риси СВС-технології:

- використання більш дешевої внутрішньої хімічної енергії взаємодії реагентів замість зовнішньої електричної;
- простота і дешевизна устаткування завдяки відсутності зовнішніх джерел тепла;
- велика швидкість процесів, пов'язана із значним самостійним розігріванням в хвилі горіння і обумовлені ці малі часи синтезу і висока продуктивність процесу;
- пошаровий характер виділення тепла і, як наслідок цього, можливість роботи з великими кількостями речовини;
- можливість створення безперервних процесів.

Завдяки цим властивостям СВС-технологія успішно конкурує з традиційними процесами.

Проте, не дивлячись на безліч переваг, СВС-технологія має одне серйозне обмеження. Не будь-яку реакцію можна провести в режимі СВС, не будь-яку систему можна підпалити.

В цьому відношенні, наприклад, пічний синтез (ПС) більш універсальний. В піч можна помістити будь-яку шихту і провести будь-яку термодинамічно дозволена реакцію, а для здійснення СВС-процесу необхідно підібрати енергоємний склад, що виділяє тепло при реакції. Тому підбір реагентів, складання екзотермічної суміші є важливою задачею в СВС. Досвід показав, що в принциповому відношенні це не дуже складна задача - для будь-якого з'єднання або матеріалу вдається підібрати потрібну для СВС суміш реагентів. Але суміш може виявитися дефіцитною або дорогою, і саме це обмежує реальні можливості СВС. Тому сировинна і економічна оцінка є найважливішим чинником попереднього аналізу СВС [47].

В лабораторії експертного матеріалознавства ЗДІА проведено техніко-економічне обґрунтування практично важливих СВС-процесів. Стисло його результати можна сформулювати таким чином.

Витрати власне на виробництво у всіх різновидах СВС-технології набагато менше ніж у традиційних аналогів і прототипів, через вище приведені особливості СВС. Головний чинник, лімітуючий, а через це і визначальний ефективність - це вартість сировини. Особливо сильно він позначається при виробництві порошків. При однаковому висхідному матеріалі перевага СВС незаперечно. При різній сировині (а в ПС воно, як правило, дешевше) необхідне проведення кількісного аналізу, який вимагає і обліку витрат на виробництво сировини. Особливо гостро ця проблема може стояти в технології порошків, ПС яких є заснований на карботермічних процесах з дешевою сировиною (оксиди, вуглець). Розрахунки показують, що, наприклад, порошки ВІ вигідніше одержувати в СВС-процесах з використанням Mg, ніж методом ПС з використанням вуглецю. Отримання ТЧС методами СВС ($Ti+C$; TiO_2+Mg+C) і ПС (TiO_2+3C) приводить до приблизно однакової вартості продукту. Ачесоновській процес виробництва абразивного SiC, заснований на електротермічному нагріві сумішей піску і вугілля, настільки дешевий, що не може бути замінений СВС-технологією.

Що стосується прямого отримання методом СВС виробів і покриттів, коли процеси горіння суміщені з процесами утворення матеріалу, виробу або покриття, то тут ситуація інша. Роль вартості сировини в таких процесах менше ніж у виробництві порошків, і тому тут економічна ефективність СВС-технології очевидна, хоча проведення техніко-економічних розрахунків у кожному конкретному випадку корисно.

На основі досвіду виробництва різних порошків виконана велика робота по підготовці технічної документації і проведенню економічних розрахунків для організації промислового виробництва СВС-порошків. Накопичений досвід свідчить про велику економічну ефективність СВС-виробництва багатьох порошків. Приведемо деякі результати порівняльного аналізу технологічних і економічних параметрів виробництва порошків. При цьому

порівнювалися технологічні операції виробництва продуктів в печах, з використанням плазмотронів і в СВС-реакторах. Дані, що відносяться до отримання порошків карбіда алюмінію, представлені в таблиці 3.1. СВС-технологія виявилася краще за свої аналоги в усіх відношеннях. Особливо вражаючими виявилися дані по витраті енергії і вартості.

Виробництво СВС-порошків обходиться удвічі дешевше, ніж при використанні пічного методу, і в чотири рази дешевше, ніж при використанні плазмохімічних технологій. Інші, самі загальні характеристики виробництва різних СВС-порошків декількома технологічними способами (елементний, магній-термічний, алюмотермічний синтези) представлений в таблиці 3.2. Розрахунки ґрунтувалися на українському промисловому досвіді, їх результати можуть бути використані і в умовах західного виробництва, оскільки при оцінці використовувалися західні норми вартості висхідних матеріалів, виробництва і т.д. В першій колонці таблиці наводяться порівняльні дані по вартості СВС-продуктів з цінами на світовому ринку.

Таблиця 3.2.

Порівняльні характеристики способів виробництва нітрида алюмінію

Характеристики	Спосіб виробництва		
	СВС	Пічний синтез	Плазмо-хімічний
Витрата матеріалів:			
- алюміній, кг/кг;	0,7	0,9	1,5
- вуглець, кг/кг	0,9	1,65	12,3
Витрата електроенергії	3,31	31	150
Трудовитрати, від. од.	1	1,4	3,5
Число технологічних стадій	8	18	5
Продуктивність установки, кг/година	4,0	1,0	0,75
Час технологічної стадії, година	0,6	2,5	0,5
Вартість порошку, проізд. од.	1	2	4

Таблиця 3.3.

Узагальнені параметри ефективності виробництва СВС-порошків

СВС-технологія	Співвідношення вартості СВС-продуктів світовим цінам	Прямі витрати			Продуктивність праці, час·с/1кг продукта	Витрата енергії, кВт·год/1 кг продукта
		матеріали	електроенергія	робоча сила		
Литі порошки (карбід хрому і т.п.).	0,25-0,35	40-45	0,2-0,5	13-18	0,15-0,25	0,6-0,7
Елементні порошки з нітридів неметалів (нітриди алюмінію і кремнію)	0,33-0,25	25-30	0,8-1,0	11-15	0,06-0,09	0,8-1,2
Композитні порошки	0,27-0,32	65	0,4	9,7	0,13	0,65
Магнітермічні порошки (діборид титану, нітрид бору)	0,4-0,45	60-80	1,6-1,8	1,5-1,7	0,88-0,93	5,6-6,2

Видно, що рентабельність виробництва СВС-порошків є достатньо високої і організація їх виробництва обіцяє бути прибутковою.

При економічній ефективності необхідно урахувати технічний рівень продукції, тобто оцінювати економічну ефективність не тільки виробників, але і у споживачів. З цієї точки зору СВС-технологія також знаходиться на високому рівні, що підтверджують ще раз дані (табл. 3.3). Слід зазначити, що

фахівці в області СВС все частіше звертають увагу на економічні аспекти виробництва і починають відноситися до цієї проблеми професійно [48].

Таблиця 3.4.

Технічний рівень СВС-продукції

СВС-продукт	Промисловий (комерційний) прототип	Поліпшення технічних параметрів в порівнянні з прототипом		Примітки. Інші переваги СВС
		параметр	поліпшення	
Абразивний матеріал з рожевого корунду	Синтетичний корунд	Збільшення шліфуючої здатності	в 1,4-2,3 рази	Збільшення мікротвердості в 1,2 рази
Композит на основі титан-хром-нікель для покриттів	Пічний карбід титана	Збільшення зносостійкості і покриття	в 2,8 рази	Ефективний як абразивний матеріал
Порошок нітриду кремнію як наповнювач діелектричного клею-герметика	Пічний нітрид кремнію	Поліпшення діелектричних параметрів	в 1,2-2,0 рази	Забезпечує високу теплопровідність підкладки
Порошки магніто-м'яких феритів (Ni-Zn, Mn-Zn)	Ферити пічного синтезу	Зменшення розкиду електрофізичних параметрів	в 2 рази	Зниження витрат на виробництво в 1,5-3 рази
Зернистий матеріал на основі Ti-Cr-W для наплавлення	Плавлений карбід вольфраму (вольфрамід)	Економія енергії при виробництві	в 250 разів	Зменшення трудомісткості в 1,7 рази
Порошок дисиліциду молібдену для електричних нагрівачів	Електронагрівачі з пічного дисиліциду молибдена	Збільшення термостійкості нагрівачів	в 14 разів	Зниження витрат на виробництво в 5-10 разів. Підвищення екологічної безпеки

Продовження таблиці 3.4.

СВС-продукт	Промисловий (комерційний) прототип	Поліпшення технічних параметрів в порівнянні з прототипом		Примітки. Інші переваги СВС
		параметр	поліпшення	
Азотований ферованадій для легування сталі	Ферованадій, азотований в печі	Збільшення вміст азоту	в 2-3 раз	Збільшення засвоєння азоту сталлю
Алюмінід цирконія як геттера в лампах розжарювання	Порошок цирконія	Збільшення терміну роботи лампи	в 1,2 раз	Зменшення собівартості в 2,9 рази
Дісульфіди вольфраму і молібдену як матеріали сухого тертя	Природний молібден	Збільшення терміну роботи вузлів тертя з дісульфідами	в 10 разів	Зміна електроопору більш ніж в 100 разів при легуванні ніобієм
Фумігант "Термофос"	Фумігант "Фостоксин" фірми Дегеш (Німеччина)	Збільшення виділення фосфорного водню	в 1,5 раз	Екологічна безпека при синтезі
Не переточуємі ріжучі пластини з Кермету Ti-C-W-Al	Пластини з твердого сплаву T15K6	Збільшення терміну роботи різців	в 3 рази	Велика стійкість різців при підвищених швидкостях різання
Резистивні мішені для магнетронного нанесення тонких плівок	Резистивні сплави PS-4800	Характеристики втоми матеріалу після 1000 годин роботи	в 10 разів	Не потрібна механічна обробка після синтезу
Крупно габаритні заготовки для прокатних валків	Заготовки з сталі М-13 (США)	Збільшення стійкості	в 2,5 раз	Поліпшення якості плющення
Різні вироби із зміцнюючими корозійностійкими покриттями	Вироби без покриття	Збільшення терміну роботи	в 3-5 разів	Товщина покриття 0,15-0,2 мм Мікротвердість 8000-24000 МПа

Роботи в області СВС спочатку розвивалися по дорозі від науки до виробництва. Результати наукових досліджень, які придбали практичне значення, у ряді випадків завершувалися створенням виробництв того або іншого масштабу. Іншими словами, спочатку ставилася чисто наукова задача, яка потім могла перерости у виробничу.

Зараз, в умовах ринкової економіки, розвивається іншій, протилежний підхід - від попиту, від практичної задачі до цілеспрямованих досліджень і потім - до створення виробництва. Робота починається з чітко сформульованої технічної або ринкової задачі. Потім після попереднього аналізу проводяться необхідні дослідження з виходом на технологічні розробки. Робота закінчується створенням дослідного, досвідчено-промислового або промислового виробництва залежно від об'єму потреб в СВС-продукції і стійкості попиту на неї. На кожному етапі роботи можуть бути отримані результати, що мають самостійне, чисте наукове значення. В цьому випадку розробка може внести внесок в розвиток тієї або іншої наукової області, навіть не вирішивши свою основну задачу.

Підкреслимо, що в ринкових умовах визначальну роль в ухваленні рішення про створення нового СВС-виробництва грає економічна ефективність. Очевидно, що не вигідне виробництво ніхто створювати не буде. В оцінці економічної ефективності можливі два підходи — теоретичний і практичний. При теоретичному підході проводиться порівняння основних технологічних характеристик і економічних показників нової СВС-технології з промисловим прототипом і оцінюється реальна ефективність з урахуванням такої як у виробника, так і у споживача. Це коректний підхід, але часто його важко реалізувати через конфіденційність техніко-економічних показників. Практичний підхід елементарно простий — розраховується собівартість продукції і порівнюється з

цінами на ринку. Якщо вартість нижче, то утворюватиметься прибуток — значить, проводити продукцію вигідно.

Звичайно, при створенні виробництва треба ураховувати і інші чинники (попит на ринку і наявність дефіциту, доступність сировини і транспортні витрати, наявність виробництва спеціалізованого устаткування, ступінь автоматизації виробництва і забезпечення пожаро- і вибухобезпечності до ін.). Слід мати на увазі, що "прорватися" на ринок і придбати свою нішу - це виключно складна задача [47].

Можливими варіантами розвитку виробництва на основі технології СВС можуть бути:

- організація заводів порошкової металургії (виробництво СВС-порошків і їх переробка у вироби і покриття);

- створення будь-яких виробництв, заснованих на прямому отриманні виробів (непереточувані ріжучі пластини і ін.);

- випуск матеріалів і виробі для потреб різних галузей промисловості, а також багато що інше.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ПРИ ПРОВЕДЕНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1. Загальні положення охорони праці в лабораторії.

Всі співробітники лабораторії для попередження нещасних випадків зобов'язані строго дотримувати правил техніки безпеки, протипожежної профілактики та виробничої санітарії. Неакуратність і недостатнє знання устаткування і правил експлуатації приладів і обладнання можуть викликати нещасний випадок. Виходячи із цього, кожний співробітник, що приступив до виконання дорученого йому завдання, зобов'язаний:

1. Перевірити своє робоче місце, наявність і справність устаткування, апаратури, пристосувань і інструмента, необхідного для виконання завдання.

2. Ознайомитися із правилами техніки безпеки й одержати від свого керівника докладний інструктаж з безпечних прийомів праці. Проведень інструктаж на робочому місці винний бути зафіксований у журналі інструктажу співробітників.

3. До роботи, пов'язаної з використанням електричних установок, приладів, вимірювальних апаратів (напруга до 1000 В), можуть бути допущені співробітники інституту з дозволу начальника лабораторії або особи що його заміняє, знайомство із пристроєм, схемою, правилами експлуатації обладнання, проінструктованого адміністрацією й що здав іспитами на відповідну кваліфікаційну групу, передбачену ПТЕ і ПТБ при експлуатації електроустановок.

4. До самостійного обслуговування високовольтних установок (напругою вище 1000 В), високочастотної та рентгенівської апаратури можуть бути допущені особини, що мають спеціальний допуск на право самостійної роботи й відповідну кваліфікаційну групу по техніці безпеки.

Допуск видається кваліфікованою комісією, затвердженої наказом по інституті, строк допуску - 1 рік.

5. Установки, що працюють при високій напрузі, повинні бути постачені правилами технічної експлуатації та інструкціями з техніки безпеки на видному місці.

6. З метою попередження нещасних випадків під час проведення робіт у лабораторії повинні перебувати не менш двох осіб. Один з їх із кваліфікаційної групою не нижче третьої.

7. Струмоведачі частини, що перебувають під високою напругою, повинні бути захищені ізолюючими екранами і постачені попереджувачими надписами білою або червоною фарбою.

8. Всі металеві корпуси електричних установок і приладів повинні бути заземлені.

9. Забороняється користування електричними паяльниками без спеціальних підставок.

10. Всі співробітники лабораторії повинні стежити за якістю ізоляції шнура паяльників, силових кабелів устаткування й настільних ламп. У випадку виявлення ушкодження повідомити відповідальному по техніці безпеки в даній лабораторії. Категорично забороняється користуватися штекерами і несправними вилками для включення в силову мережу.

11. Зборку електричних схем і виміру в них дозволяється проводити тільки при відключеній напрузі живлення.

12. Забороняється залишати без догляду включені схеми і устаткування.

13. Після закінчення роботи кожний співробітник, ідучи з лабораторії, зобов'язаний упорядкувати робоче місце, забрати інструмент, виключити паяльник, вимірювальні прилади і усі вилки із силового живлення.

14. Правила надання першої (долікарської) допомоги потерпілому.

При хімічних отруєннях потерпілого винести на свіже повітря, звільнити від одягу, що стискує подих, а при втраті свідомості - зробити штучний подих. Викликати медичну допомогу.

При пораненнях, щоб запобігти зараженню, необхідно дотримувати наступних правил:

- не доторкатися руками до рани або різними предметами (хусткою, папером, одягом і т.п). Не можна стирати з рани пісок, тому що це тільки забруднює рану;

- у жодному разі не промивати рану ні сирою, ні кип'яченою водою, ніякими ліками, як би вона не була забруднена. Треба лише змазати водою шкіру навколо рани, накласти стерильну пов'язку та доставити потерпілого до лікаря;

- при сильній кровотечі застосовувати здавлювання кровоносних судів, що живлять поранену область тіла. Здавлювання може проводитись пальцем, згинанням кінцівки в суглобі, накладенням джгута або закручення. Місце кінцівки, на яку накладається джгут або закручення, повинне бути попередньо обгорнено бинтом або шматком матерії. Перетягання не повинне бути дуже сильним і припиняється, як тільки кров зупиняється.

При переломах і вивихах знайти для ушкодженої кінцівки саме зручне та спокійне положення. До області ушкодження обережно прикладати холодні предмети (пляшки з холодною водою, холодні примочки). Потім прибинтувати до ушкодженої кінцівки шини або їхні предмети, що заміняють (фанера, дошка) так, щоб суглоби нижче місця перелому були нерухомими, і негайно викликати лікаря.

При забитих місцях голови, груди, живота можуть бути ушкоджені внутрішні органи (мозок, серце, печінка й ін.). Якщо потерпілий знепритомнів, його варто негайно доставити в медпункт.

При опіках ушкоджене місце варто змочити етиловим спиртом або слабким розчином марганцевокислого калію або накласти пов'язку з маззю від опіків.

4.2. Правила по техніці безпеки при роботі на пресі.

1. Пускова деталь повинна мати запобіжний пристрій, що не допускає випадкового включення пресу.

2. Прес повинен мати «дворуке» включення.

3. Прес повинен мати запобіжні пристрої, що зупиняють його у разі перевантаження в будь-якому положенні.

4. Прес повинен мати гальмівні пристрої, які оберігають повзун від мимовільного опускання після відключення пресу. Вони повинні працювати автоматично при кожному включенні пресу.

5. При пресуванні з матеріалу, різаного на смуги, ручна подача смуги на штампі відкритого типу допускається за умови, що руки не потрапляють в робочу зону.

6. Пресовані зразки повинні кріпитися на столах пресів надійно і по центру, в уникненні крену пресу.

7. Правильне і найзручніше планування робочого місця, включаючи способи і місце укладання заготовки, готових деталей і відходів.

8. Необхідна підготовка матеріалів, напівфабрикатів.

9. Забезпечення робітника додатковими інструментами.

10. Вміст в робочому стані пресів і штампів.

11. Зміст в порядку і чистому виді робочого місця

Планування і організація робочого місця залежать від вигляду і розмірів заготовки, ступеня механізації робіт і способу подачі заготовок, способу зняття деталей, типу пресу, його потужності і розміру деталей.

4.3. Пожежна безпека при роботі з електроустаткуванням і електроприладами.

Всі співробітники та студенти зобов'язані знати та строго виконувати правила пожежної безпеки, а у випадку виникнення пожежі застосовувати всі залежні від них заходи щодо порятунку людей, майна та гасінню пожежі.

1. Роботи в лабораторії та інших навчальних приміщеннях повинні проводитися при наявності справного електроустаткування. При виявленні дефектів в ізоляції проводів, несправності пускачів, розеток, вилок, а також заземлення варто негайно повідомити відповідальній особі за протипожежний стан приміщення. Всі несправності електроприладів повинні усувати тільки фахівцем-енергетиком.

2. Забороняється підключати до клем щитів силової лінії прилади освітлювальної мережі, що споживають струм високої напруги.

3. У випадку припинення подачі струму в мережі всі електроприлади повинні бути негайно виключені.

4. У випадку загоряння електропроводів або електроприладів необхідно їх негайно знеструмити та приступитися до гасіння наявними засобами пожежогасіння.

4.4. Дії на випадок пожежі

Кожний, що виявив пожежу або загоряння, зобов'язаний:

1. Негайно сповістити про це в пожежну охорону.
2. Приступитися до гасіння вогнища пожежі наявними на робочому місці засобами пожежогасіння.

3. Вжити заходів по організації виклику до місця пожежі адміністрації навчального закладу.

4. Видалити із приміщення або небезпечної зони людей, не зайнятих ліквідацією пожежі.

5. Організувати відключення електроенергії (за винятком систем протипожежного захисту).

4.5. Міри безпеки при роботі з електропіччю

1. До роботи з електропіччю допускається тільки спеціально навчений персонал, що знає конструкцію і правила обслуговування печі, принцип дії встановленої на ній електроапаратури та схему її живлення, а також правила безпеки при експлуатації електроустановок до 1000 В.

2. Перед початком роботи з електропіччю необхідно переконатися в надійності кріплення й приєднання проводів в електричному блоці, а також у правильності підключення до мережі та контуру заземлення.

3. При порушенні нормальної роботи електропечі необхідно відключити її від мережі та вжити заходів по усуненню несправностей. Ремонтні роботи тільки після зняття напруги. Температура поверхні передньої стінки та дверцят 100°C , тому слід дотримуватися обережності при роботі з електропіччю.

4.6. Безпека праці при готуванні та травленні шліфів.

Під час готування та травлення шліфів потрібне дотримання певних правил роботи. Всі операції варто проводити в спеціальному вентилярованому приміщенні (шафі). На шліфувальних і полірувальних верстатах дотримувати всі правила безпеки праці, передбачені для роботи з отрутними та шкідливими хімічними речовинами, а також правила пожежної безпеки.

Працювати треба в спецодязі - халаті. Рукава халата повинні бути застебнуті (у запобігання влучення у верстат при обертанні кола). Щоб захистити шкіру рук від шкідливого впливу хімічних речовин і розчинів, а очі від влучення бризів травителя, становити травителі та труїти шліфи треба в тонких гумових рукавичках і захисних окулярах.

Вимоги безпеки під час роботи

При механічному шліфуванні та поліруванні шліф варто міцно тримати в руці, щоб він не вирвався та не наніс ушкоджень. Особливу обережність треба проявляти, користуючись хімічними речовинами при готуванні реактивів і електролітів.

Більшість електролітів і реактивів, застосовуваних для готування та травлення шліфів, являють собою розчини та суміші різних кислот, солей і лугів. Ці речовини впливають на організм людини. Потрапляючи на шкірні покриви (у вигляді крапель, бризів або струменя) і слизуваті оболонки (у вигляді пар), шкідливі речовини можуть викликати опіки різного ступеня, а також зробити місцева або загальтоксична дія.

Найбільш швидкі та сильні опіки викликає суміш азотної та соляної кислот («царская водка»). Далі по інтенсивності шкідливого впливу кислоти розташовуються в наступному порядку: суміш сульфатної та хромистої кислот (хромова суміш), азотна, сульфатна, плавикова, хромова, соляна, оцтова, молочна, ортофосфорна, щавлева та ін. Гарячі кислоти та суміші можуть викликати обуглювання уражених ділянок. Сильні опіки можуть бути викликані і концентрові розчини лугів (їдкий натр і їдке розжарюй).

При вдиханні газів, що виділяються при електрополіруванні та травленні шліфів у більших кількостях, можуть відбутися опіки слизуватих оболонок і отруєння організму. Тому при роботі зі шкідливими речовинами необхідно дотримувати спеціальних мір обережності.

При виявленні мікроструктури металу працювати із травителями треба під витяжкою, найкраще на столі витяжної шафи:

- підігрівати реактиви необхідно на піщаній лазні або на плиті із закритою спіраллю;

- при травленні, шліфи потрібно брати пінцетом або тигельними щипцями;

- розчиняти реактиви треба в зазначеному в рецепті порядку, не наближаючи особу до посудини з хімічними розчинами;

- відпрацьовані реактиви перед зливом у каналізацію повинні бути нейтралізовані (кислоти - лугами, а лугу - кислотами);

- після закінчення роботи весь посуд повинна бути ретельно вимита та висушена;

- приготовлені реактиви (травителі) повинні зберігатися в пухирцях із притерної пробкою в добре вентильованому приміщенні.

При травленні макро- і мікрошліфів у випадку влучення на шкірний покрив або слизуваті оболонки кислоти уражене місце необхідно негайно промити рясним струменем води. Влучення на шкірний покрив 3-5% розчину азотної кислоти не представляє небезпеки.

У лабораторії в спеціальній шафці завжди повинні зберігатися засоби надання першої медичної допомоги: розчини соди та марганцевокислого калію, слабкі розчини оцтової та соляної кислот, нашатирний спирт, спиртової розчин йоду.

ВИСНОВКИ

У магістерській роботі були виявлені, розглянуті і проаналізовані найбільш характерні літературні джерела, що відносяться до проблеми одержання матеріалів з високими властивостями. На цій основі визначені основні напрямки технічного розвитку в розглянутій області, проаналізовані переваги і недоліки кожного напрямку і перспективи його розвитку.

Розглянуто методи виробництва подібних матеріалів, причини погіршення їх характеристик та способи їх усунення, зв'язок тих чи інших компонентів та зовнішніх факторів на структуроутворення.

У системи Ti-C-Mo-Al температура горіння нижче за температуру плавлення початкових реагентів і продукту реакції TiC. Тут всі компоненти суміші в ході СВС і після нього є твердими. При додатку компактуючого тиску густина матеріалу зростає монотонно із збільшенням часу витримки під тиском, цей ріст відбувається найбільш поволі, в порівнянні з іншими продуктами СВС залишкова пористість компактуючого матеріалу залишається великою.

У системи Ti-C-W-Al температура горіння вище за температуру плавлення одного з реагентів (Al), але нижче, ніж у продукту реакції TiC. В хвили горіння компонент Al розплавляється, що збільшує швидкість ущільнення матеріалу. Але після закінчення горіння продукт є пористим матеріалом з твердих зерен AlC, що приводить до появи немонотонної ділянки з малою швидкістю ущільнення на кривій ущільнення. Залишкова пористість матеріалу значно менше чим у разі системи Ti-C-Mo-Al, але ще достатньо велика.

Система Ti-C-Ni-Al містить легкоплавкий компонент Ni, який добре змочує продукт синтезу TiC. Тут температура горіння вище за температуру плавлення Ni, але нижче температури плавлення TiC. Після завершення

СВС продукт є пористою гарячою масою, що складається з твердих зерен TiC і рідкого нікелю. При добрій змочуваності ущільнення такого продукту відбувається з найбільшою швидкістю, ділянка немонотонного ущільнення з малою швидкістю менш виражена, залишкова пористість може бути відсутня.

Для визначення оптимальних умов отримання щільного СВС-продукту було розглянуто більш детально характерний час основних стадій процесу СВС-пресування: синтезу t_R , компактування і охолодження t_0 . Ці години залежать від складу і геометричних розмірів шихтової заготовки.

Вплив часу затримки пресування умови протікання процесу ковзання обумовлений не тільки газовиділенням, що традиційно розглядається, але і ще двома причинами. По-перше, збільшення τ_3 істотно знижує температуру і пластичність матеріалу, що, як показано вище, зумовлює неможливість отримання високих значень $L_{ук}$. По-друге, при великих τ_3 окремі зерна зростають, зливаються, з'являються міцні міжзеренні містки, внаслідок чого утворюються великі міжзеренні блоки. Ці процеси уповільнюють ущільнення матеріалу, оскільки прослизання великих блоків, хоча і можливо, але сильно утруднено. При дуже великому часі затримки пресування цей процес може призвести до утворення єдиного тугоплавкого каркаса, міцність якого обумовлена наявністю значної кількості міжзеренних містків.

Рідка фаза в матеріалі за умови її хорошої змочуючої здатності по відношенню до тугоплавких зерен і достатньому часі існування дозволяє значно загальмувати процес утворення каркаса і збільшити $L_{ук}$. До того ж при цьому активується стадія дифузійного запливання пір, а пористість матеріалу знизиться до 1 % і менше.

Зробивши серію експериментів та провівши розрахунки, можна зробити висновок, що найліпшими характеристиками жаростійкості серед

усіх вибраних систем володіє Ti-C-Ni-Al, та, зі збільшенням вмісту карбиду титана і зусилля пресування, зростає характеристика твердості. Серед вибраних систем найбільш твердою є Ti-C-Mo-Al.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Серета Б.П., Кругляк І.В., Жеребцов А.А., Белоконь Ю.А. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах. Монографія – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008 – 250 с.
2. Серета Б.П. Обробка металів тиском. Нав. посібник з грифом МОНУ. Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008 - 250 с.
3. Серета Б.П., Обдул В.Д., Кругляк І.В., Галочка В.Г., Іващенко В.І., Косинський В.В., Шейко С.П. Технологія ковальсько-штампувального виробництва. Навчальний посібник з грифом МОНУ. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2009. – 258 с.
4. Серета Б.П. Матеріалознавство та термічна обробка чорних та кольорових металів. Навчальний посібник з грифом МОНУ. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008. – 302 с.
5. Серета Б.П. Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини. Нав. посібник з грифом МОНУ. Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008 - 238 с.
6. Мержанов А.Г., Боривинская І.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте. „Докл. АН СССР”, 1972,206, №4.
7. Рогачев А.С., Сычев А.Е., Кальченко Ю.А., Боярченко В.И., Питюлин А.Н. Структура и механические свойства керметов, полученных в режиме СВС, Москва, изд. МиСиС, 1988.
8. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Ответственный редактор А.Е. Сычев – Черноголовка, „Территория”, 2001, 432с.
9. Виноградов Г.А., Родомыслевский И.Д. Прессование и прокатка металлокерамических материалов. Машгиз, 1963

10. Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления. *ФГВ*, 1978, №5, с.42-47.
11. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. В кн.: *Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М.Колотыркина. М.: Химия, 1983, с. 5-44.*
12. Zhigarev V.D. Some aspects of intensification of SHS technology of production of refractory powder compounds. *Int. J. SHS*, 1999, v.8, № 4, p.459-472.
13. Пинес Б.Я., Сиренко А.Ф. К вопросу о роли замкнутых пор при спекании металлокерамических тел. *Изв. вузов СССР, Физика*, 1960, №1, с. 23.
14. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МІСІС., 2004. – 462 с.
15. Мержанов А.Г., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений. – *Вестн. АН СССР*. – 1976. - №10. – с. 76-84.
16. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений. Авт. свид. № 255221, 1967.
17. Стельмах Л.С. Тепловые режимы экструзии реологически сложных тугоплавких соединений. Материалы Межд. Школы-семинара. «Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах» – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1989. – ч.2, с. 21-30.
18. Жиляева Н.Н., Стельмах Л.С. Тепловые режимы СВС-прессования. Материалы Межд. Школы-семинара. «Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах» – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1989. – ч.2, с.44-53.
19. Стельмах Л.С. Реодинамика выдавливания вязких сжимаемых материалов. – *Инж.-физ. Ж.*, 1991. – т.61, №2. – с. 268-276.

20. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings. N.Y.: VCH publ., 1990, p.1-53.
21. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений. *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, 1979, т.24, №3, с.223-227.
22. Кингери У.Д. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.
23. Подлесов В.В. Технологические основы СВС-экструзии. ИФЖ. – 1992. т. 63, №5. – с. 525-537.
24. Стельмах Л.С. Тепловые режимы экструзии реологически сложных тугоплавких композиций. Теплообмен: Тез. международного форума. – Минск: ИТМО АН БССР, 1988. – с. 26.
25. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия. 1991. – 205 с.
26. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. – М.: Металлургия, 1979.
27. Стельмах Л.С., Жилиева Н.Н., Сталин А.М. Реодинамика и теплообмен горячего компактирования порошковых материалов. – Инж.-физ. Ж., 1992. – т.63, №5. – с. 612-622.
28. Стельмах Л.С. Макрореологическая теория СВС-компактирования. – Докл. РАН, 1995. - №1, т.344, - с. 72-77.
29. Рогачев А.С. Безгазовое горение в системе титан – углерод – никель. Физика горения и взрыва. – 1988. №6. – с. 86-93.
30. Глазунов С.Г., Борзцовская К.М. Порошковая металлургия титановых сплавов. – М.: Металлургия. – 1989. – 136 с.
31. Лобашев Б.П. и др. Порошковая металлургия в новой технике. – Изд-во «Наука», 1968.

32. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий. Изд-во 2-е, переработанное и дополненное. – М.: Металлургия., 1990. – 240 с.
33. Середа Б.П., Кругляк І.В., Белоконь Ю.О. Оптимізація процесів обробки металів тиском. Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи. – Запоріжжя, 2006. – 79 с.
34. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. ДАН, 1972, т.204, №2.
35. Стельмах Л.С., Майзелия А.В., Столин А.М. „Реодинамика и теплообмін при СВС-измельчении.” Докл. РАН, 1997, т. 353, №3, с.358-361.
36. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Питюлин А.Н. и др. Прямое получение методом СВС безвольфрамовых твердых сплавов и режущих пластин марки СТИМ-2. – Черноголовка, 1981, 40 с.
37. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975.
38. Дульнев Т.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. - М.: Энергия, 1974.
39. Раковский В.С., Саклинский В.В. Порошковая металлургия в машиностроении. М.: Машиностроение, 1973.
40. Гегузин Я. Е. Диффузионное деформирование пористых кристаллических структур. Физика твердого тела, – 1975. – 17, № 7. – С. 50–54.
41. Островский В.С. Пористость и проницаемость углеродных материалов. – М.: Минцветмет СССР, 1971. – 89 с.

42. Епишин К.Л., Питюлин А.Н., Мержанов А.Г. Уплотнение материалов, образующихся при СВС. Порошковая металлургия. – 1992. – № 6. – С. 14-19.
43. Вагнер Г. Основы исследования операции. Т.1: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. – 516 с.
44. Горский Л.К. Статические алгоритмы исследования надежности. М.: Наука, 1980. – 540 с.
45. Ройтбурд Л.Н. и др. Математические методы. М.: Металлургия, 1982. – 296 с.
46. Амосов А.Н., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. Учебное пособие. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
47. Горохов В.М., Звонарев Е.В., Коваяьченко А.С. Кинетика уплотнения пористых материалов при горячем прессовании в квазиизостатических условиях. Порошковая металлургия. — 1978. — № 10. — С. 23—27.

Додаток А

Публікації за темою кваліфікаційної магістерської роботи

«РОЗРАХУНОК ТА ПРЕСУВАННЯ ВАЖКОТОПКИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КЕРМЕТІВ ВИСОКИХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК»

Вступ. Нові етапи розвитку техніки та реалізація наукових відкриттів вимагають створення матеріалів, що відповідають підвищеним вимогам - легкі, високоміцних, жароміцних - таких як кермети. Кермети повинні були забезпечити роботу машин і апаратів сучасної техніки при підвищених температурах, напругах і швидкостях, тому що очікувалося, що вони успадкують високу міцність кераміки, і в'язкість металу.

Метою роботи є отримання керметів за допомогою процесу пресування в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) з високими експлуатаційними властивостями.

Неметалічні речовини надають керметам необхідні експлуатаційні властивості - твердість, жароміцність і зносостійкість, металева фаза забезпечує виробам необхідну міцність і пластичність.

Залежно від властивостей складові кермети використовуються в різних областях техніки. Ті самі кермети можуть застосовуватися для різних цілей. Однак по властивостях і призначенню можна виділити наступні основні види керметів: жароміцні, високозносостійкі, висококорозійностійкі, зі спеціальними електрофізичними властивостями.

Одним з найважливіших напрямів з'явилося силове СВС-компактування, за допомогою якого можна одержувати різні твердосплавні матеріали і вироби.

Один з найекономічніших способів оформлення керамічних виробів з порошків є пресування. Під впливом тиску в прес-формі одержують достатньо міцну заготовку, що моделює готовий виріб. Під дією зовнішнього зусилля формується шар з густиною упаковки.

Порошки для пресування (прес-порошки) повинні володіти достатньою текучістю, міцністю зерен, визначеними гранулометричним складом і насипною масою.

Методика дослідження. В області СВС виявилися настільки продуктивними, що до теперішнього часу виник ряд науково-технічних напрямів, відмінних між собою задачами досліджень і способами їх рішення.

Результати дослідження. На рис. 1 спроба аналогічного дослідження кермету складу $2\text{TiN} + \text{W}$ закінчилася тим, що зразок розсипався на початку нагріву, що говорить про украй низьку стійкість кермету литої структури до окислення при підвищеній температурі.

На фотографіях мікроструктури зразків з витримкою в 3 секунди в обсипанні VN (рис. 2) і 2 секунди в обсипанні дрібного SiO_2 можна бачити крупні частинки інтерметалідної фази з тонкими прожилками з дрібних частинок нестехіометричного нітриду титана. Причому для зразка,

загартованого в обсіпанні з великими властивостями теплоізоляції, розмір частинок нітриду більше, не дивлячись на менший час гарту.

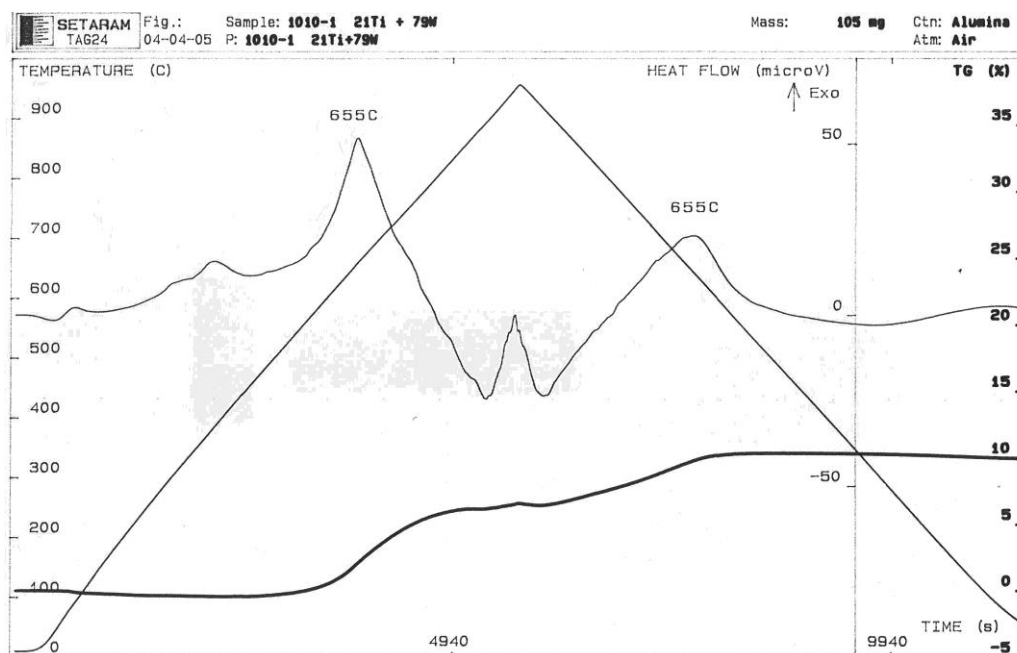


Рисунок 1 – Термогравиметричні дослідження кермету TiN + W.

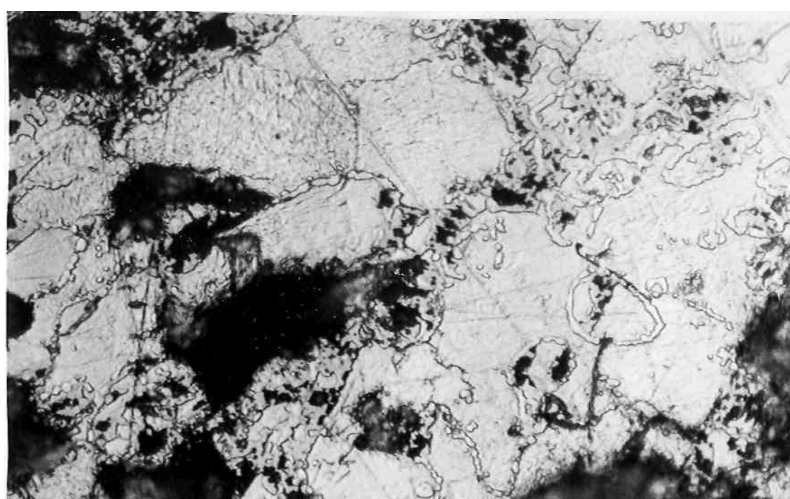


Рисунок2 – Мікроструктура загартованого кермету системи Ti + Ni в обсіпці BN, $\times 1000$

«ЕНЕРГО-ТА РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ»

Енергозбереження – це новий виток в технологічному розвитку, а також абсолютна необхідність при сучасних цінах на енергоносії і екологічних вимогах, що постійно посилюються. Енергозбереження стосується зменшення споживання енергії за рахунок використання меншої кількості енергетичних послуг.

Одним з шляхів підвищення ефективності металургійного виробництва є використання вторинних ресурсів (ВР) (табл. 14.1), що забезпечує:

- зменшення обсягів видобутих з надр первинних ресурсів;
- зниження матеріальних ресурсів і витрат на виготовлення продукції;
- скорочення витрат на спалювання та захоронення сміття внаслідок збільшення частки відходів, що перероблюються;
- зниження питомих витрат енергетичних ресурсів;
- заміщення в ряді випадків імпортованих матеріалів;
- поліпшення стану навколишнього середовища (зменшення забруднення ґрунту, водних ресурсів, повітряного басейну та інше).

Модернізація сталеплавильного виробництва

- вивести з експлуатації мартенівські печі та запровадити конвертери з електропечами. Для забезпечення конкурентоспроможності на зарубіжних ринках печі мають роз приділятися наступним чином: конвертери – 75%, мартени – 10%, електропечі – 15%;
- спорудження нових металургійних підприємств;
- знизити енерговитрати за рахунок новітніх технологій та виробничого обладнання: піч-ківш, машин безперервного лиття заготовок;
- розробити на базі науково-технічних досліджень способи безперервної розливки сталі нового покоління та ливарно-прокатні модулі.

Виробництво труб

- модернізувати обладнання термообробки для виготовлення гарячедеформованих зварних та холоднодеформованих труб;
- розробити нову енергозберігаючу технологію виробництва труб для атомної енергетики із тугоплавких металів титану, вольфраму, цирконію а також корозійностійкої сталі довжиною до 25 метрів на високопродуктивних поточних лініях, а також труб із нових низьконікелевих хромомарганцевих

марок сталі та труб діаметром більше 920 мм для теплової енергетики, також труб із чавуну з кулястим графітом для теплових мереж, насоснокомпресорних, обсадних та нових видів труб для житлово-комунального господарства та паливно-енергетичного комплексу.

Феросплавне виробництво

- технічного переоснащення для виробництва феросплавів та спеціальних сталей та сплавів;
- підвищення якості продукції та обсягів випуску, а також розширення сортаменту феросплавів та лігатур, а саме: силікоцирконій, силікокальцій, ферованадій, феротитан, ферохром.

Гірничорудна галузь

- впровадження нових технологій, котрі підвищують якість залізної сировини, дадуть можливість випуску нової якісної сировини, а саме: пряме відновлення заліза;
- модернізації збагачувальних та агломераційних фабрик заради підвищення якості залізорудної сировини;
- підвищення безпосереднього вмісту заліза на 1,5% у залізорудному концентраті;
- впровадити якомога більше енергозберігаючих технологій.

Розробка технології коксохімічної галузь

реконструкції коксових батарей, модернізації печей, а також впровадження технологій енергозберігаючих та ресурсозберігаючих при підготовці вугілля до коксування;

- впровадження технології сухого гасіння коксу, котра, в свою чергу, істотно знизить витрати на енергетичні ресурси;
- впровадження технології термолізу вугілля для виробництва газів, котрі в подальшому будуть використовуватись в хімічній галузі та енергетичній;
- розробка технології виробництва коксу із генерацією електроенергії;
- одержання відновлюваних газів та їхнє подальше використання замість природного газу;
- впровадження технології з утилізації відходів від коксохімічного виробництва за для повного використання сировини; запровадження технології брикетування залишків коксівного вугілля, а також використання технології трамбування, термічної підготовки для підготовки шихти для подальшого процесу коксування.

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



ДИПЛОМ ПЕРЕМОЖЦЯ

*І туру Всеукраїнського конкурсу
студентських наукових робіт
з галузей знань і спеціальностей у 2021/2022 н.р.
спеціальність «Матеріалознавство»*

*Калашник Світлани
Миколаївни*

Ректор ЗНУ



М.О. Фролов

Наказ № 701-с