

**НОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ  
ЇХ ОТРИМАННЯ**

***Підручник***

**Харків – 2015**

# НОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ОТРИМАННЯ

**Підручник**

**Харків – 2015**

УДК 666.3.6+66.01(075.8)

ББК 34.4

Н 766

*Рекомендовано вченою радою Українського державного  
університету залізничного транспорту як підручник  
(витяг з протоколу № 5 від 30 червня 2015 р.)*

**Рецензенти:**

професори В.М. Береснев (ХНУ ім. В.Н. Каразіна),  
Я.М. Пітак (НТУ «ХПІ»)



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ  
УКРАЇНИ**

**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО  
ТРАНСПОРТУ**

**Авторський колектив:**  
Геворкян Е.С., Семченко Г.Д.,  
Тимофєєва Л.А., Нерубацький В.П.

НОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ  
ЇХ ОТРИМАННЯ

**Н 766** Нові матеріали та технології їх отримання: Підручник /  
Е.С. Геворкян, Г.Д. Семченко, Л.А. Тимофєєва та ін. –  
Харків: УкрДУЗТ, 2015. – 341 с., рис. 124, табл. 50.  
ISBN 978-617-654-026-7

Підручник враховує досвід застосування існуючих наноматеріалів і нанотехнологій, а також акцентує увагу на можливих заходах поліпшення ефективності наноматеріалів і розвитку нанотехнологій в сучасних умовах економічної діяльності залізничного транспорту і промисловості в цілому.

У підручнику значна увага приділена особливостям застосування нових матеріалів, а також існуючим способам їх отримання і обробки.

Підручник розрахований на широке коло користувачів: студентів, аспірантів, інженерно-технічних працівників, викладачів, науковців, що спеціалізуються на питаннях розроблення і використання інноваційних матеріалів конструкційного і поліфункціонального призначення.

УДК 666.3.6+66.01(075.8)  
ББК 34.4

ISBN 978-617-654-026-7 © Український державний університет  
залізничного транспорту, 2015.  
© Е.С. Геворкян, Г.Д. Семченко,  
Л.А. Тимофєєва, В.П. Нерубацький, 2015.

**Підручник**

**Геворкян** Едвін Спартакович,  
**Семченко** Галина Дмитріївна,  
**Тимофєєва** Лариса Андріївна  
та ін.

Відповідальний за випуск Нерубацький В.П.

Редактор Ібрагімова Н.В.

---

Підписано до друку 26.02.15 р.

Формат паперу 60x84 1/16. Папір писальний.

Умовн.-друк.арк. 19,0. Тираж 100. Замовлення №

Видавець та виготовлювач Українська державна академія залізничного транспорту,  
61050, Харків-50, майдан Фейєрбаха, 7.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2874 від 12.06.2007 р.

**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ**

**Е.С. Геворкян, Г.Д. Семченко,  
Л.А. Тимофєєва, В.П. Нерубацький**

**НОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ  
ЇХ ОТРИМАННЯ**

**Підручник**

**Харків 2015**

УДК 621.7+666.3

Геворкян Е.С., Семченко Г.Д., Тимофеева Л.А., Нерубацький В.П. Нові матеріали та технології їх отримання: Підручник. – Харків: УкрДУЗТ, 2015. – 341 с.

ISBN

Підручник враховує досвід застосування існуючих наноматеріалів і нанотехнологій, а також акцентує увагу на можливих заходах поліпшення ефективності наноматеріалів і розвитку нанотехнологій в сучасних умовах економічної діяльності залізничного транспорту і промисловості в цілому.

У підручнику значна увага приділена особливостям застосування нових матеріалів, а також існуючим способам їх отримання і обробки.

Підручник розрахований на широке коло користувачів: студентів, аспірантів, інженерно-технічних працівників, викладачів, науковців, що спеціалізуються на питаннях розроблення і використання інноваційних матеріалів конструкційного і поліфункціонального призначення.

Іл. 124, табл. 50, бібліогр.: 112 назв.

#### **Рецензенти:**

професори **Береснєв В.М.** (ХНУ ім. В.Н. Каразіна),

**Пітак Я.М.** (НТУ «ХП»)

© Е.С. Геворкян, Г.Д. Семченко,  
Л.А. Тимофеева, В.П. Нерубацький, 2015

## ЗМІСТ

Список скорочень, що застосовуються в підручнику	5
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	9
1.1. Металеві армовані композиційні матеріали	9
1.2. Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали	44
1.3. Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали	51
1.4. Керамічні конструкційні матеріали	70
1.5. Керамічні функціональні матеріали	87
1.6. Полімерні композиційні матеріали	106
1.7. Наноккомпозити	140
1.8. Надтверді матеріали	147
Питання для самоконтролю	151
РОЗДІЛ 2	
ІНТЕГРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ	
ВИРОБІВ	153
2.1. Методи отримання нанопорошків і їх застосування	153
2.2. Методи консолідації порошків	168
2.3. Гаряче і холодне ізостатичне пресування	223
2.4. Магнітно-імпульсне пресування	238
2.5. Отримання пористих структур	240
2.6. Лиття під тиском	250
2.7. Інжекційне лиття	258
2.8. Вільне кування	260
2.9. Селективне лазерне спікання	282
2.10. 3D-принтери	284
2.11. Вирощування монокристалів	319
Питання для самоконтролю	330
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК	332

## **Шановні читачі!**

У підручнику авторами розглянуто сучасний стан і перспективи розвитку бачень про наноматеріали і нанотехнології. Надано огляд основ класифікації наноматеріалів і типів їх структур, а також особливості властивостей і основні напрями використання наноматеріалів. Дано докладний огляд основних технологій отримання наноматеріалів (нанопорошки, об'ємні матеріали, плівкові технології). Викладено способи обробки конструкційних матеріалів, наведено основні відомості зі сфери застосування матеріалів в різних галузях техніки, а також про виготовлення виробів з них.

Підручник призначено для студентів старших курсів і аспірантів, що навчаються за спеціальностями «Матеріалознавство і технології нових матеріалів», «Металознавство і термічна обробка металів», «Матеріалознавство в машинобудуванні», «Порошкова металургія і композиційні матеріали», «Фізика конденсованого стану», «Металофізика і металознавство», для науковців, викладачів і інженерно-технічних працівників, що спеціалізуються у сфері наук про матеріали, фізики і хімії конденсованого стану.

Даний підручник може використовуватися при виконанні курсових, дипломних і магістерських проектів всіх форм навчання, а також для підвищення кваліфікації слухачів ФПК, ІППК та інженерно-технічних працівників залізничного транспорту і промисловості.

Автори виражають подяку рецензентам за цінні зауваження, зроблені під час перегляду рукопису.

## СПИСОК СКОРОЧЕНЬ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ В ПІДРУЧНИКУ

- АСМ* – метод атомно-силової мікроскопії  
*ГІП (НІФ)* – гаряче ізостатичне пресування  
*ГТД* – газотурбінні двигуни  
*ГТЦ*-волокно – вуглецеве волокно на основі целюлози  
*ДКМ* – дисперсійнозміцнені композиційні матеріали  
*ДТА* – диференціально-термічний аналіз  
*ГРС* – гартування з рідинного стану  
*ІМ* – інтерметалід  
*К* – кубічна поліморфна модифікація діоксиду цирконію  
*КІ* – кисневий індекс  
*КМ* – композиційні матеріали  
*ЛСК* – лазерно-світлові комплекси  
*М* – моноклінна поліморфна модифікація діоксиду цирконію  
*НСМ* – наноструктурні матеріали  
*ПАН*-волокно – вуглецеве волокно на основі  
поліакурилонітрильного волокна  
*ПВС*-волокно – вуглецеве волокно на основі полівінілспиртового  
волокна  
*ПВД* – посудина, що працює під високим тиском  
*ПМ* – порошкова металургія  
*ПТЦ* – полікристалічний тетрагональний діоксид цирконію  
*ПЕД* – польові емісійні дисплеї  
*ПЕМ* – метод просвічувальної електронної мікроскопії  
*СИК* – шаруваті інтерметалідні композити  
*НТМ* – надтверді матеріали  
*СЕМ* – метод сканувальної електронної мікроскопії  
*Т* – тетрагональна поліморфна модифікація діоксиду цирконію  
*ТВО* – термоводнева обробка  
*ТГА* – термогравіметричний аналіз  
*ТКЛР* – температурний коефіцієнт лінійного розширення  
*ВВ* – вуглецеві волокна  
*УДМ* – ультрадисперсні матеріали  
*УДП* – ультрадисперсні порошки  
*УДС* – ультрадисперсні системи  
*ВВКМ* – вуглець-вуглецеві композиційні матеріали



***XIII*** – хімічне просочення полімерами

***ЦТС*** – цирконат-титанат свинцю

***ЧСЦ*** – частково стабілізований діоксид цирконію

***AF***-технології – технології «додавання» матеріалу (від Additive Fabrication)

***CIP*** – холодне ізостатичне пресування

***ЕС*** – електроспінання

***FAST*** – методи спікання активованим зовнішнім полем (від Field Activated Sintering Technic)

***FDM*** – процес «струменевого» об'ємного друкування (від Fused Deposition Modeling)

***HEHR*** – компактування з високою енергією і швидкістю

***QHIP*** – швидкісне гаряче ізостатичне пресування

***RP***-технології – технології швидкого «прототипування» (від Rapid Prototyping)

***SLS*** – селективне лазерне спікання

***UPS*** – спікання під надвисоким тиском

## ВСТУП

На сьогодні ми є свідками швидкої зміни різних технологій, у першу чергу – інформаційних, комп'ютерних і промислових. Тим часом на зміну технологій значною мірою впливає створення нових матеріалів, які у свою чергу дають поштовх для розвитку різних технологій. Досить пригадати «бронзове століття», відкриття заліза, сталі. Саме ці відкриття дали сильний поштовх для розвитку технологій у цілому. Якщо розглядати в плані розвитку людської цивілізації, то можна зазначити, що частота зміни поколінь постійна, протягом сторіччя змінюється 4-5 поколінь. Але частота зміни технологій є змінною величиною. Раніше за час «життя» одних технологій в основних галузях життєдіяльності суспільства змінювалося декілька поколінь людей. Потім кількість технологій почала зростати, а період їхнього «життя» скоротився. І зараз настав період, коли частота зміни технологій почала співпадати з частотою змінюваності поколінь. Стає очевидно, що тепер потрібні інші методології освоєння нових знань, що відповідають логіці сучасної соціальної поведінки.

Багато в чому розвиток технологій у ХХІ ст. пов'язують зі створенням наноматеріалів, які мають нові функціональні і технічними властивостями. У свою чергу створення нових матеріалів з унікальними властивостями вимагає створення відповідних технологій їхньої обробки. У середині минулого століття вперше був синтезований штучний алмаз. Фактично цей матеріал був отриманий із звичайного порошку графіту за рахунок застосування надвисокого тиску і високих температур завдяки трансформації гексогональних кристалічних ґрат у тетрагональні. Це наочний приклад того, як розвиток технологій обробки призвів до створення нового матеріалу – штучного алмазу.

Таким чином, нові матеріали дають можливість створювати нові технології і, навпаки, новітні технологічні відкриття дають можливість створювати нові матеріали з унікальними властивостями. Багато в чому створення нових матеріалів стало можливим завдяки розвитку методів «порошкової металургії». Саме завдяки цим методам стало можливо поєднати в єдине ціле

компоненти з абсолютно різними властивостями, метали з неметалами. Завдяки цьому з'явилися різні конструкційні і інструментальні композиційні матеріали, які мають високу твердість, міцність, корозійну стійкість, жароміцність, жаростійкість, високу зносостійкість, стійкість до різних агресивних середовищ і так далі. Відповідно ці матеріали повинні оброблятися інакше, ніж звичайні металеві матеріали, що дає поштовх для розвитку технологій обробки. Все частіше у створенні різних виробів використовуються так звані «інтегровані технології» замість аналогових, при яких виріб або деталь отримувались за рахунок знімання, зрізання шару з заготовок. Тепер стало можливо цю деталь вирощувати, створювати за рахунок поєднання різних порошоків і полімерних матеріалів.

У даному підручнику автори спробували показати основні тенденції створення сучасних нових матеріалів, технологій їх отримання і припустити, у якому напрямі йтиме розвиток матеріалів і технологій їхньої обробки в найближчому майбутньому.

## **РОЗДІЛ 1**

# СУЧАСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

## 1.1. Металеві армовані композиційні матеріали

Композиційні матеріали (КМ) з металевою матрицею вперше почали застосовуватися в авіакосмічній техніці, де була прийнятною висока вартість їх створення. На сьогодні вдосконалення технології їх створення зробило можливим застосування КМ з металевою матрицею в автомобільній промисловості, суднобудуванні та інших галузях техніки, де потрібне поєднання високої міцності, жорсткості, а також високий опір зносу, впливу високої температури і агресивних середовищ. Зміцнення КМ з металевою матрицею здійснюється частинками різних форм і розмірів, безперервними і переривистими волокнами. КМ із зміцнювальними частинками відрізняються від КМ, зміцнених волокнами, ізотропністю властивостей, більш низькою вартістю створення і можливістю подальшої обробки.

**КМ з алюмінієвою матрицею.** Перспективи ефективного використання КМ з алюмінієвою матрицею обумовлені досить високими питомими характеристиками міцності матеріалу матриці, наприклад застосування волокнистих КМ з алюмінієвою матрицею дозволяє отримати значну перевагу в питомій жорсткості і знизити масу конструкції на 30÷40 %. До переваг даних матеріалів слід відносити і досить низькі технологічні температурні параметри: до 600 °С при отриманні КМ твердофазними методами і до 800 °С – рідиннофазними. Алюмінієва матриця відрізняється високими технологічними властивостями, забезпечує досягнення широкого спектра механічних і експлуатаційних властивостей.

При дискретному армуванні КМ з алюмінієвою матрицею використовують частинки з високоміцних, високомодульних тугоплавких речовин з високою енергією міжатомного зв'язку – графіту, бору, тугоплавких металів, карбідів, нітриду, бориду, оксидів, а також ниткоподібні кристали і короткі волокна. Існують різні способи поєднання алюмінієвих матриць з

дисперсійнозміцнювальною фазою: твердофазне або рідиннофазне компактування порошкових сумішей, зокрема приготованих механічним легуванням; ливарні технології просочення пористих каркасів з порошоків або коротких волокон чи механічного замішування дисперсних наповнювачів у металеві розплави; газотермічне напилення композиційних сумішей. КМ з алюмінієвою матрицею, армовані дисперсними частинками, мають порівняно невисокі властивості міцності, але їх відрізняють підвищені значення модуля пружності і межі текучості, а також зносостійкості. Армуючі частинки мікронних розмірів, введені в алюмінієву матрицю, підвищують зносостійкість сплавів, збільшують гетерогенність. Модуль пружності при армуванні частинками зростає повільніше, ніж при армуванні ниткоподібними кристалами, проте залишкове подовження при армуванні частинками падає значно менше.

Ефект зміцнення даних КМ обумовлений обходом частинок дислокацій і відповідними труднощами деформації композиційного матеріалу. Ступінь зміцнення пропорційний середній відстані між частинками і їхньому розміру. Властивості КМ, зміцнених частинками, залежать від рівномірності розподілу частинок у матриці. Методи кількісної оцінки рівномірності розподілу частинок у матриці базуються, в основному, на обробці металографічних зображень структури КМ.

Ізотропний дисперсійний зміцнений КМ марки ДКА-1К на основі алюмінієвого сплаву системи Al-Mg, армований дисперсними тугоплавкими частинками карбїду кремнію, при 20-відсотковому об'ємному вмісті дисперсної компоненти має питому міцність і жорсткість у 1,5 разу вище, ніж в алюмінієвих сплавах, що застосовуються в суднобудуванні, і має виключно високу для матеріалів цього класу жаростійкість, тобто здатний певний час (до 30 хв) працювати при температурах аж до 900 °С без зміни форми. Це має велике значення для забезпечення пожежобезпеки суден з динамічними принципами підтримки.

Об'єднання високопластичної алюмінієвої матриці і високоміцних ниткоподібних кристалів і частинок дозволяє отримувати антифрикційні матеріали з гетерофазною структурою. У табл. 1.1 наведена характеристика впливу армування частинками на опір зносу алюмоматричних КМ.

Таблиця 1.1

Вплив армування частинками на опір зносу  
алюмоматричних КМ

Характер впливу армування частинками	
Позитивний	Негативний
Перерозподіл навантаження (підвищення несучої здатності)	Формування місць переважного зародження тріщин
Підвищення опору тужавленню, утворенню задирів	Прискорення розповсюдження тріщин
Підвищення термічної стабільності. Прискорене деформаційне зміцнення	Формування «третього тіла», що містить тверді частинки

КМ з алюмінієвою матрицею застосовуються для виготовлення деяких деталей транспортних засобів. За кордоном вони вперше були використані для створення дизельних двигунів фірмою «Toyota» в 1982 р. До основних переваг їх використання належать в основному зменшення маси деталі, зниження зносу, збільшення терміну служби.

**Волокнисті композиційні матеріали (ВКМ)** з алюмінієвою матрицею відрізняються високими пружньо-міцнісними властивостями. Для армування алюмінієвої матриці використовують борові, вуглецеві, карбідокремнієві і оксидні ( $Al_2O_3$ ) волокна. При виборі матеріалу для армування алюмінієвої матриці слід зазначити той факт, що завдяки високій пластичності матриці допускається значна різниця термічного коефіцієнта лінійного розширення матриці і волокон. Основними операціями технології виробництва ВКМ з алюмінієвою матрицею є отримання ВКМ методом плазмового напилення матричного сплаву на шар армуючих волокон і компактування зібраного з них пакета в ізостатичних умовах. При такій технологічній схемі вдається повністю усунути розорієнтацію волокон окремих моношарів і без ускладнень набрати початковий пакет для формування листів товщиною, що змінюється в досить широкому діапазоні. Крім того, до переваг даної схеми належить можливість отримання довгомірних заготовок, а також

використання різних видів волокон при єдиній схемі технологічного процесу.

Термообробка волокнистих КМ з алюмінієвою матрицею призводить до зменшення міцності і підвищення модуля пружності, крім того, міцність зростає зі зниженням температури нагріву заготовки. Переважним механізмом руйнування є зсувне руйнування уздовж волокна, що свідчить про малу міцність межі розділення матриця-волокно. Волокнисті КМ з алюмінієвою матрицею відрізняє висока демпфуюча здатність, що забезпечує надійність і довговічність при роботі в умовах сильних вібрацій.

Найбільшого розповсюдження серед КМ завдяки кращому комплексу технологічних, корозійних характеристик і досить високим механічним властивостям отримав клас конструкційних матеріалів, що називається боралюмінієм. Прикладом можуть служити такі композиції, як Д20-АД1-В, АД1-АМг6-В та ін. Типовими представниками боралюмінієв є матеріали марки ВКА-1, ВКА-1Б. Конструкційні волокнисті композиційні матеріали на основі зварюваного корозійностійкого алюмінієвого сплаву марки 1561, армованого високоміцними високомодульними безперервними волокнами бору (матеріал марки ВКА-1Б) і тонким сталевим дротом ВНС-9 (матеріал марки КАС-1), розроблені цілеспрямовано для використання їх у якості підсилювальних елементів (у напрямі дії головної напруги) у високонавантажених корпусних конструкціях з алюмінієвого сплаву суден.

Дані КМ належать до розряду анізотропних, максимальна міцність і жорсткість реалізуються в напрямі армування відповідно до закону адитивності. У табл. 1.2 наведено типові фізико-механічні властивості КМ марок ВКА-1Б і КАС-1 у напрямі армування при об'ємному вмісті армуючих волокон 40÷45 %.

За рівнем фізико-механічних властивостей композиційні матеріали марок ВКА-1Б і КАС-1 не поступаються кращим металокомполітатам фірм «Avco Speciality Materials Div.», «DWA Composite Speciality», «Dural Aluminium Composite Corp.».

Таблиця 1.2

## Фізико-механічні властивості КМ

Властивості	Марка КМ	
	ВКА-1Б	КАС-1
ВКА-1Б. Межа міцності, МПа:		
- при розтягуванні	1100	1300
- зсуві	1500	1400
- стисненні	> 2000	1400
Модуль нормальної пружності, ГПа	> 200	110
Щільність, г/м <sup>3</sup>	2,65	4,2
Міцність при зсуві, МПа	150	140
Обмежена межа втоми на базі 2 · 10 <sup>6</sup> циклів, МПа	700	400
Питома міцність при розтягуванні, км	> 40	30
Питома жорсткість, км	> 7500	2600

Як видно з табл. 1.2, за питомою міцністю і жорсткістю композити ВКА-1Б і КАС-1 у 2÷3 рази перевищують всі сучасні суднобудівельні металеві конструкційні матеріали (сталь, титанові і алюмінієві сплави). Металокомпозит марки ВКА-1Б має найбільш високу серед всіх металевих гомогенних матеріалів міцність при стисненні. Обмежена межа втоми його на базі 2 · 10<sup>6</sup> циклів складає  $\approx 0,7$  межі міцності при розтягуванні ( $\sigma_s > 700$  МПа), тоді як для гомогенних металевих конструкційних матеріалів вона не перевищує  $0,4 \cdot \sigma_s$ .

У ЦНДІ КМ «Прометей» розроблена технологія виготовлення з даних напівфабрикатів широкого сортаменту (листи завдовжки до 6000 мм, завтовшки до 10 мм, труби з подовжнім армуванням діаметром до 600 мм, профілів різного перерізу, деталей складної форми) з використанням плазмового (зокрема двостороннього) напилення матричного матеріалу, газостатичного пресування, вакуумно-компресійного просочення розплавом, механічного легування і порошкової металургії.

Аналіз напруженого стану конструкції планера екраноплана показує, що КМ з однонаправленою структурою можуть бути використані найефективніше в якості подовжніх силових зв'язків або як локальне посилення штатних елементів корпусних конструкцій, що працюють на стиснення: пояса лонжеронів, ребер жорсткості і обшивки верхніх розтяжок носового крила і



стабілізатора, подовжнього набору обшивки і поясів шпангоутів днища і середньої частини корпусу, кіля і тому подібне. Найбільш ефективним матеріалом для посилення корпусної конструкції з алюмінієвих сплавів слід вважати високоміцний високомодульний металокомпозит марки ВКА-1Б.

Використання КМ на основі алюмінієвих і магнієвих сплавів з волокнами В, SiC, що мають високий рівень міцності (1200÷1400 МПа) і модуль пружності (230000 МПа), є перспективним для виготовлення робочих і статорних лопаток вентилятора, що працюють при 350÷400 °С. За питомою міцністю і жорсткістю матеріал перевищує ці сплави у 2÷3 рази.

**КМ з магнієвою матрицею.** КМ з магнієвою матрицею відрізняються малою щільністю. У якості матричних сплавів застосовують сплави МА2-1, МА5, МА8 і деякі інші. При створенні КМ з магнієвою матрицею застосовуються вуглецеве і борне волокна і волокно карбїду кремнію. Для створення даних КМ можуть бути використані технології просочення, компресійного лиття і гарячого ізостатичного пресування. У табл. 1.3 наведено властивості КМ магній/волокно SiC.

Таблиця 1.3

Властивості композиційних матеріалів магній/волокно SiC

Вміст волокна, % (об.)	$\sigma_s$ , МПа	$E$ , ГПа	$\delta$ , %
34	1000	169	0,83
37	1379	180,6	0,95
46	1524	209,6	0,88

**КМ з титановою матрицею.** Для зміцнення титанової матриці використовується цілий ряд сполук. До них належать TiB<sub>2</sub>, TiN, B<sub>4</sub>C, ZrC, SiC, ТАВ, TiC і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У табл. 1.4 проведено порівняння властивостей титану і керамічних зміцнювальних частинок. TiB<sub>2</sub>, TiB, B<sub>4</sub>C і TiC відрізняються високими модулями Юнга, що робить їх, безумовно, привабливими в якості зміцнювачів, проте це не є єдиним критерієм при виборі зміцнювальних частинок. TiB і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мають близькі до титану коефіцієнти лінійного термічного розширення, що вирішує проблему залишкової напруги при обробці.

Таблиця 1.4

## Механічні властивості титану і керамічних зміцнюючих фаз

Матеріал	Модуль Юнга, ГПа	Коефіцієнт лінійного розширення, $K^{-1}$
$\alpha$ -Ti	105	$8,8 \cdot 10^6$
Ti-6Al-4V	115	$8,8 \cdot 10^6$
TiB	550	$8,6 \cdot 10^6$
TiC	460	$7,4 \cdot 10^6$
TiN	250	$9,3 \cdot 10^6$
SiC	420	$4,3 \cdot 10^6$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	320	$3,2 \cdot 10^6$
TiB <sub>2</sub>	529	$6,4 \cdot 10^6$
B <sub>4</sub> C	449	$4,5 \cdot 10^6$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	$8,1 \cdot 10^6$

При виборі зміцнювальної частинки слід враховувати стабільність зміцнювальної фази в титановій матриці. Проблема полягає у формуванні зон реакції, схильних до ламкості, унаслідок високої хімічної активності титану в процесі створення КМ. Наприклад, значні зони реакції з утворенням сполук TiC і Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> відмічалися навколо частинок SiC.

При створенні волокнистих композиційних матеріалів Ti-SiC основним завданням було розроблення покриттів, що включають вуглець і TiB<sub>2</sub>, завтовшки близько 5 мкм, покликаних зменшити швидкість реакції. Проте даний підхід, з практичних і економічних міркувань, неприйнятний до КМ із зміцнювальними частинками. У результаті досліджень компанії «DERA» встановлено, що частинки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> призводять до утворення інтерметаліду TiAl<sub>3</sub>. Частинки TiC нестабільні при обробці, швидко ростуть і утворюють цілий ряд сполук. Частинки TiB<sub>2</sub> відрізняються стабільністю, це пояснюється низькою розчинністю бору в титані [ $< 0,001$  % (ат.)]. Таким чином, зміцнювальна фаза не повинна вступати в реакції з матрицею і зберігати стабільність при температурах обробки.

Найбільшою мірою цим вимогам відповідають частинки TiB<sub>2</sub>, коефіцієнт термічного розширення яких близький до коефіцієнта титану, а модуль Юнга відрізняється високим

значенням. Тому в наш час особлива увага приділяється саме композиційним матеріалам Ti-TiB<sub>2</sub>.

При створенні КМ з титановою матрицею використовуються різні технології, зокрема порошкові. При використанні порошкових технологій необхідно застосовувати компактування, яке включає холодне пресування і спікання, *гаряче ізостатичне пресування* (ГІП) або пряму екструзію порошку. Холодне пресування є найоптимальнішим за витратами методом. ГІП відрізняється вищою вартістю, проте забезпечує значно меншу пористість, ефективність даного методу збільшується зі збільшенням розмірів оброблюваної партії. При створенні таких КМ, як Ti-TiB<sub>2</sub>, Ti-6Al-4V-TiB<sub>2</sub>, використовується метод змішування порошків. Титановий порошок змішується з порошком бору або бориду і піддається консолідації. Для поліпшення розподілу бору і бориду застосовується механічне подрібнення, яке засноване на деформації і руйнуванні частинок для отримання їхнього рівномірного розподілу в титані. Перспективним методом є вакуумне дугове переплавлення. Частинки TiB<sub>2</sub> формуються як первинні, так і у формі голок евтектики. При цьому слід уникати формування крупних частинок розміром 100÷200 мкм, оскільки в процесі обробки і холодної деформації можливе їх розтріскування. Швидка кристалізація може бути використана для отримання стрічки з метастабільного, пересиченого бором, твердого розчину  $\alpha$ -Ti або для отримання порошку. Проте слід зазначити, що методи, пов'язані зі швидкою кристалізацією, є високовитратними і надзвичайно трудомісткими, що ускладнює їх промислове застосування. Такі методи вторинного формування, як прокатка, штампування і екструзія, викликають втрату ізотропії, а це може стати причиною проблем при певному використанні даних КМ.

Якщо порівнювати механічні і експлуатаційні властивості КМ з титановою матрицею і властивості традиційних титанових сплавів, то за рядом параметрів КМ істотно їх перевищують. КМ мають підвищену жорсткість, високий опір повзучості до втомного руйнування, а також мають зносостійкість.

Дослідження властивостей при випробуваннях на розтягування показало, що модуль Юнга зростає зі збільшенням об'ємної частки зміцнювальної фази. Підхід Ешелбі (Eshelby),

заснований на співвідношенні Ешелбі, підтверджується даними досліджень композиційних матеріалів, отриманих методами порошкової металургії, у яких  $TiB_2$  має випадкову орієнтацію. Правило сумішей працює в тому випадку, якщо крупні голки орієнтовані в напрямі розтягування.

Композиційні матеріали з титановою матрицею є перспективними жароміцними матеріалами для авіакосмічної техніки і знайдуть застосування в нових конструкціях реактивних двигунів, де виникає необхідність у матеріалах, що витримують температуру експлуатації до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Використання композиційного матеріалу дозволяє значно знизити масу конструкції, що у край необхідне для аерокосмічної техніки. У наш час ведуться дослідження зі створення з КМ деталей компресора, наприклад лопаток, турбін та ін.

До матеріалу матриці жароміцного КМ висуваються такі вимоги: значний опір окисленню, висока міцність при підвищених температурах, достатня пластичність при кімнатній температурі. Між матеріалом волокон і матрицею не повинно відбуватися хімічної взаємодії при підвищених температурах.

У якості матриці жароміцних КМ можуть бути використані псевдо- $\alpha$ -титанові сплави, наприклад сплав ІМІ834. У якості зміцнювача виступають волокна SIC. Сплав ІМІ834, зміцнений волокнами SIC (SCS-6), призначений для експлуатації при температурах до  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . При створенні даних КМ використовуються технології магнетронного розпилювання і гаряче ізостатичне пресування.

Для запобігання хімічній взаємодії при підвищеній температурі волокна і матриці використовуються захисні покриття волокон і метод фазової сегрегації. Проблема термічної стабільності для таких КМ вирішена для температур до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

КМ на основі титанової матриці, зміцнені волокнами SIC, Nb і В або волокнами В з покриттями, можуть бути використані для виготовлення деталей компресора високого тиску. Застосування даних КМ забезпечить зниження маси деталей на 30 % і підвищення їхньої температури експлуатації до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ідея використовувати інтерметалід  $Ti_3Al$  в якості дисперсної зміцнюючої фази ( $\alpha_2$ ) у жароміцних сплавах на основі  $\alpha$ - і ( $\alpha + \beta$ )-структур виникла близько 30 років тому. Жароміцні титанові

сплави з інтерметалідним зміцненням  $\alpha_2$ - фазою призначені для експлуатації при температурах 600÷650 °С, тобто в такому температурному інтервалі, коли кращі промислові жароміцні сплави, такі як ВТ18У, ІМІ834, Ті1100, Ті6242, вже не можуть бути використані, а застосування жароміцніших сплавів на основі інтерметаліда  $Ti_3Al$  (типу «супер- $\alpha_2$ ») стримується цілим рядом невирішених технологічних проблем.

Проте розроблені на основі  $\alpha$ -фази сплави з інтерметалідним зміцненням  $\alpha_2$ -фазою, що містять 8÷9 % алюмінію (такі, як Ті-811 – США, СТ4 – Росія і ін.), не знайшли практичного застосування, в основному із-за низької термічної стабільності. Перевищення граничної розчинності Al в  $\alpha$ -фазі титанових сплавів традиційно вважалось неприйнятним, оскільки безперервне виділення  $\alpha_2$ -фази в процесі тривалої (більше 100 годин) витримки при температурах 500÷600 °С, що відбувається у всьому об'ємі  $\alpha$ -матриці, призводить до різкого зниження пластичності, в'язкості руйнування, тріщиностійкості. Вирішити дану проблему традиційними методами термічної і термомеханічної обробки не вдалося, проте це дозволяє зробити **термоводнева обробка** (ТВО). Така можливість проілюстрована на прикладі дослідного сплаву Ті-9Al-1Mo-3Zr-4Sn на основі  $\alpha$ -фази з інтерметалідним зміцненням  $\alpha_2$ -фазою.

Метою застосування ТВО є отримання структурного стану, що забезпечує термічну стабільність і високий комплекс механічних і експлуатаційних властивостей. Раніше проведені дослідження показали, що це досягається бімодальною структурою. Бімодальна структура містить дві структурні складові  $\alpha$ -фази з різною концентрацією алюмінію і різною морфологією – первинну і «вторинну»  $\alpha$ -фази (рис. 1.1, а). Матеріал з подібною структурою може розглядатися як дисперсійнозміцнений композит.

Механізм формування цієї структури є таким. При насиченні сплаву воднем у його структурі збільшується об'ємна частка  $\beta$ -фази. Цей ефект тим сильніше, чим більше концентрація водню, що вводиться. Первинна  $\alpha$ -фаза (пластинчастої або глобулярної морфології) не зазнає  $\alpha \rightarrow \beta$  перетворення при відпалі, наповненому воднем, якщо температура останнього відповідає (

$\alpha + \beta$ )-області сплаву, наповненого воднем. Первинна  $\alpha$ -фаза збагачена алюмінієм порівняно з його вмістом у сплаві.

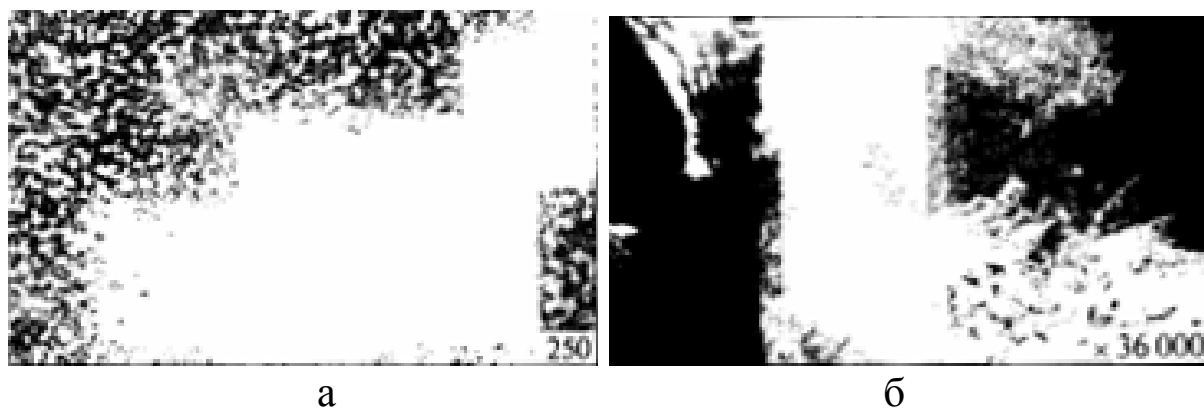


Рис. 1.1. Мікроструктура сплаву Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn, підданого ТВО (а) і ТВО з подальшою ізотермічною витримкою при 600 °С протягом 300 год (б)

Видалення водню в процесі вакуумного відпалу призводить до втрати стабільності  $\beta$ -фази і  $\alpha \rightarrow \beta$  перетворення, внаслідок чого утворюється «вторинна»  $\alpha$ -фаза. Вона є більш дрібнодисперсною порівняно з первинною і, як правило, має пластинчасту форму. Експериментально показано, що різниця концентрацій алюмінію в цих структурних складових досягає 4÷8 %. Вміст алюмінію в них визначає можливість протікання процесів впорядкування в первинній  $\alpha$ -фазі і практично виключає їх у «вторинній», що було підтверджено експериментально методами рентгеноструктурного і електронно-мікроскопічного аналізів.

Утворення  $\alpha_2$ -фази тільки в обмежених мікрооб'ємах і відсутність вирівнювальної дифузії Al між первинною і «вторинною»  $\alpha$ -фазою забезпечують стабільний структурний стан сплаву при тривалій термічній дії при температурах до 650 °С. Задовільні пластичні властивості, підвищений опір втомі, повзучості, зародженню і розповсюдженню тріщини в такій структурі повинна забезпечувати дрібнодисперсна «вторинна»  $\alpha$ -фаза зі зниженим порівняно з середнім в сплаві вмістом алюмінію. Частилки первинної  $\alpha$ -фази, збагачені алюмінієм, у яких відбувається впорядкування, підвищують жароміцність сплаву.

Вибір концентрації водню і температури при відпалі, наповненому воднем, обумовлений необхідністю отримання кількості  $\beta$ -фази, достатньої для утворення значної об'ємної частки вторинної  $\alpha$ -фази у ході  $\alpha \rightarrow \beta$  перетворення при дегазації. Температуру вакуумного відпалу вибирали виходячи з необхідності формування потрібної структури і видалення водню до безпечних концентрацій за мінімально можливий час. Слід зазначити, що в структурі сплаву, підданого ТВО, після додаткової 300-годинної витримки при 600 °С підвищується ступінь впорядкування первинної  $\alpha$ -фази (рис. 1.1, б), тоді як морфологія і розміри частинок первинної і «вторинної»  $\alpha$ -фази і їхній хімічний склад практично не змінюються. Таким чином, у результаті ТВО була сформована термічно стійка структура, у якій процеси впорядкування при тривалій термічній дії протікають тільки в локальних мікрооб'ємах первинної  $\alpha$ -фази. Для визначення впливу ТВО на механічні властивості і термічну стабільність сплаву були проведені випробування на розтягування і ударну в'язкість при нормальній температурі. Результати випробувань наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Механічні властивості сплаву Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn

№ п/п	Режими обробки	$\sigma_s$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	KCV, МДж/м <sup>2</sup>
1	Відпал 930 °С, 1 год	1010	920	5,5	0,21
2	Відпал 930 °С + ізотермічна витримка 650 °С, 100 год	1090	990	1,2	0,06
3	ТВО (0,6 % Н <sub>2</sub> )	1080	980	7,0	0,29
4	ТВО (0,6 % Н <sub>2</sub> ) + ізотермічна витримка 650 °С, 100 год	1110	1010	6,8	0,27

За результатами випробувань можна зробити висновок про те, що розроблений режим ТВО забезпечує термічну стабільність і високий рівень механічних властивостей сплаву. Межа міцності після ТВО підвищується на 100 МПа порівняно з відпаленим станом, а відносне подовження при розтягуванні і ударна в'язкість після ТВО і 100-годинної ізотермічної витримки при 650 °С зберігаються на достатньому рівні.

Досліджено тріщиностійкість і закономірності розповсюдження втомної тріщини в сплаві Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn [% (мас.)] з різним структурним станом. Дослідження проводили за спеціальною методикою в колоні сканувального електронного мікроскопа на мікрорізках завтовшки до 1 мм з металографічно проявленою структурою.

Визначено основні механізми розповсюдження тріщини: перетинання  $\alpha$ -пластин по смугах ковзання; здолання  $\alpha/\beta$ -міжфазної межі та  $\beta$ -прошарків; переміщення «сходиною», тобто послідовне чергування перетинання  $\alpha$ -пластин з рухом тріщини по межі розділу  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз і рух тріщини по міжфазній  $\alpha/\beta$ -межі. Характер розповсюдження тріщини в зразках, загартованих з  $\beta$ -області, а також загартованих з  $(\alpha + \beta)$ - і  $\beta$ -області і зістарених при 650 °С, принципово не відрізняється.

Проведення ТВО значно змінює параметри тріщиностійкості ( $V_{cp}$ ,  $N_3$ ) і має помітний вплив на характер поширення втомної тріщини. Тріщина поширюється переважно за об'ємом нерегульованої «вторинної»  $\alpha$ -фази, що має дрібнопластинчасту морфологію. При цьому реалізуються всі перераховані вище механізми. У тому випадку, якщо на шляху магістральної тріщини знаходиться крупніша частинка «первинної»  $\alpha$ -фази, з когерентними мікрооб'ємами  $\alpha_2$ -фази, тріщина змінює напрям і рухається по міжфазній  $\alpha/\beta$ -межі (рис. 1.2). При цьому утворюються «вторинні» тріщини, а швидкість руху магістральної тріщини знижується. Випадків «перетинання» тріщиною частинок первинної  $\alpha$ -фази практично не спостерігали.

Середня швидкість поширення тріщини в зразках після ТВО склала 0,1 мкм/цикл, а після ТВО з подальшою ізотермічною витримкою – близько 0,2 мкм/цикл. У стані після ТВО величина  $N_3$  склала 41000, після додаткової витримки при 650 °С протягом 100 год – 49000 циклів. Збільшення  $N_3$  пов'язане з наявністю в сплаві дрібнодисперсної «вторинної»  $\alpha$ -фази, що призводить до зростання роботи зародження втомної тріщини. Таким чином, ТВО більш ніж у 10 разів покращує показники тріщиностійкості.



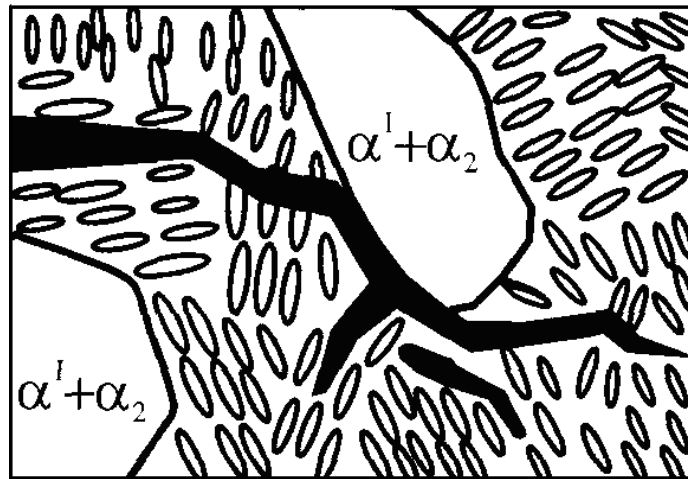


Рис. 1.2. Характер поширення втомної тріщини по ділянках мікроструктури сплаву Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn після ТВО

Дослідження структури тонкої фольги підтвердили, що в початковому і зістареному стані частинки  $\alpha_2$ -фази присутні як у тілі  $\alpha$ -пластин, так і по  $\alpha/\beta$ -межі. У процесі ТВО і подальшої ізотермічної обробки впорядкування відбувається тільки в первинній  $\alpha$ -фазі, забезпечуючи її зміцнення, тоді як у вторинній  $\alpha$ -фазі рівень пружної напруги мінімальний. Цей стан забезпечує достатню тріщиностійкість, параметри якої не погіршуються при тривалих витримках в інтервалі температур експлуатації.

**КМ на основі металевих компонентів, що не змішуються. Системи на основі міді.** Техніка, що постійно розвивається, настійно вимагає створення нових матеріалів. Відомо, що тільки втрати на тертя і знос щорічно складають багато мільярдів доларів. Теоретичний аналіз, виконаний фахівцями НАСА на початку 1960-х рр., показав, що існує особливий тип систем компонентів, найбільш перспективних з цієї точки зору. Цей тип систем був названий «системами, що проявляють схильність до розшарування в рідкому стані» або «системами компонентів, що не змішуються». Проте до недавнього часу через ряд специфічних особливостей велика кількість цих систем була фактично поза практичним розглядом, хоча тільки подвійних систем компонентів, що не змішуються, налічується більше 500. Основні особливості даних систем, що заважають їм бути «зручними» для металургів, зводяться до такого:

- велика різниця питомих мас і точок плавлення;

- сильна тенденція сплавів компонентів, що не змішуються, до розшарування в рідкому стані в широкому інтервалі температур і концентрацій.

Через названі причини в окремих системах компонентів, що не змішуються, до недавнього часу взагалі не вдавалося отримувати сплави. Детальний аналіз можливих застосувань сплавів на їх основі показав, що сплави, які вивчаються, можуть бути використані для створення спеціальних матеріалів різноманітного призначення, зокрема антифрикційних, на базі систем Cu-Pb, Al-In, Al-Pb і деяких інших. Були детально вивчені всі відомі спроби створення сплавів на основі систем компонентів, що не змішувалися.

Аналіз цих методів показав, що для створення сплавів компонентів, що не змішуються, без обмежень за хімічним складом, кількістю, з контрольованою і відтворною структурою необхідний пошук нових альтернативних технологічних рішень.

***Структурні перетворення в сплавах компонентів, що не змішуються, при прискореному охолодженні перегрітого розплаву і подальшому відпалі.*** Оскільки більшість традиційних технологій компонентів, що не змішуються, включають прискорене охолодження розплаву, детальніше був вивчений цей процес. Вплив перегріву розплаву, прискореного охолодження і подальшого відпалу в інтервалі температур твердо-рідиннофазної рівноваги на структуру і властивості сплавів компонентів, що не змішуються, вивчали на прикладі сплаву Cu-Pb монотектичного складу.

Вплив перегріву вивчали в інтервалі температур 1000÷1400 °С, тривалість витримки розплаву при заданих температурах не перевищувала 30 хв. Після витримки тиглі з розплавом охолоджували на спокійному повітрі, при цьому швидкість охолодження складала близько 10 град/с. Експерименти показали, що незалежно від перегріву зберігається нерегулярність у формі і розмірах свинцевих включень.

Для отримання мідносвинцевих сплавів у режимі ***гартування з рідинного стану*** (ГРС) у якості охолоджуючої рідини застосовували індій-галієву евтектику, у якій при кімнатній температурі гартували мідносвинцевий розплав разом з графітовим тиглем (при цьому швидкість охолодження не

перевищувала 100÷150 град/с). Температуру нагріву під гартування варіювали в тому самому інтервалі 1000÷1400 °С. Результат ГРС був у всіх випадках принципово однаковим: ні в одному полі зору по всій висоті зливка (близько 50 мм) свинець не виявлявся навіть при збільшеннях порядку 1000. Це суперечить всім відомим даним, оскільки раніше не повідомлялося про можливість фіксації у відносно великих об'ємах такого однорідного структурного стану при відносно невеликих швидкостях охолодження. Додаткове дослідження описаного ефекту дозволило встановити, що фактично повне усунення ліквідації по масі спостерігається в моно- і замонотектичних сплавах, що містять до 50 % (мас.) свинцю. Проте ні за яких умов не вдавалося спостерігати вказаний ефект у домонотектичних сплавах.

За отриманими даними, порівняно з литим сплавом того самого складу в міді у вигляді твердого розчину міститься майже в 30 разів більше свинцю; при цьому свинець також пересичений міддю. Слід зазначити, що ніде раніше не повідомлялося про фіксацію такого взаємного пересичення при відносно невеликих швидкостях охолодження. Рівень мікронапруг, фіксований ГРС, за вимірюваннями, виконаними за допомогою приладу «Strainflex», перевищує у 20 разів подібний у литого сплаву. Непрямим підтвердженням факту пересичення служать також дані з вимірювання мікротвердості, електроопору і щільності загартованих зразків: порівняно з литим сплавом у загартованого мікротвердість у середньому вище в 1,5 разу, електроопір в 1,3 разу, щільність на 7÷10 % нижче.

Виходячи з наведених вище даних про особливості мікроструктури загартованих сплавів можна припустити, що термодинамічний стимул до структурних перетворень у них при відпалі буде значно вищий, ніж у литих сплавів. Для перевірки цього припущення була проведена серія відпалу загартованих сплавів в інтервалі температур твердо-рідиннофазної рівноваги. З отриманих результатів випливає, що охолодження мідносвинцевого розплаву монотектичного складу з відносно невеликою швидкістю дозволило зафіксувати метастабільний структурний стан, сприйнятливий до термічної обробки, внаслідок чого став можливим контроль розмірів свинцевих

включень, а їх форма наблизилася до сферичної. Так, після ГРС середній розмір свинцевих включень стає однозначною функцією температури відпалу (при нагріві). Для уточнення схеми структурних перетворень, що мають місце при відпалі загартованого сплаву, були також застосовані дані вимірювання електроопору, механічних властивостей, рентгеноструктурного, рентгенівського фотоелектронного аналізу та ін. Зниження електроопору при відпалі природно пов'язати з виділенням свинцю з пересиченого твердого розчину на основі міді, тоді як зменшення міцності на розрив можна пояснити тільки тим, що цей надмірний свинець локалізується не тільки ізольовано в місцях стику трьох зерен, але і по межах зерен міді, збільшуючи тим самим кількість мідних зерен, розділених сіткою свинцю.

Серед ряду унікальних властивостей сплавів компонентів, що не змішуються, особливо слід зазначити низький коефіцієнт тертя і високу стійкість до зносу.

**Моноктичний сплав міді зі свинцем зі сферичними включеннями свинцю.** Порівняно з базовим сплавом того самого складу БрС30 новий сплав має втричі менший коефіцієнт тертя, високу термічну стабільність і значно більшу зносостійкість і контактну міцність.

**Сплави на основі системи Al-Sn-Pb.** Сплави на основі названої системи, що містять близько 10 % Sn і 20 % Pb, мають коефіцієнт тертя в три рази менший, ніж сплав АО-20, і значно більшу зносостійкість. Зниження міцності матеріалу за рахунок введення свинцю може бути з лишком компенсоване за допомогою спеціальних методів, розроблених для підвищення міцності сплавів даної групи.

Так, застосовуючи комбіновані способи зміцнення, вдалося підвищити міцність сплавів Al-Sn-Pb, що містять до 35 % (мас.) Pb, до 350 МПа.

**Сплави Fe-Cu-Pb з підвищеним вмістом свинцю.** Властивості нових сплавів на основі цієї системи вивчали порівняно з властивостями сплаву БрАЖ-9-4. Вже при вмісті свинцю 7÷10 % (мас.) коефіцієнт тертя в нових матеріалах нижчий, ніж у базового сплаву, і зі збільшенням вмісту свинцю ця різниця зростає, причому в режимі сухого тертя роль свинцю виявляється значнішою. Важливо відзначити, що коефіцієнт тертя

сплаву 70Fe-Cu-Pb, що містить > 25 % (мас.) Pb, навіть у режимі сухого тертя нижчий, ніж базового сплаву в мастилі. Введення свинцю в залізомідний сплав у кількості 10÷15 % (мас.) майже на 200 °С підвищує критичну температуру заїдання. Цій же області концентрацій відповідає і максимальне значення зносостійкості сплаву.

**Шаруваті композиційні матеріали.** *Шаруваті інтерметалідні композити* (ШК) є принципово новим класом конструкційних матеріалів, що мають унікальне поєднання фізичних (електричних, теплових, магнітних та ін.) і механічних (жароміцних, питомої міцності та ін.) властивостей. Їх реалізація виявилася можливою завдяки оптимальному конструюванню структури у вигляді переміжних по товщині суцільних основних та інтерметалідних шарів шляхом застосування розглянутої вище комплексної технології.

У якості основних шарів використовуються різномірні метали з поєднань Ti-Fe, Mg-Al, Cu-Al, Nb-Fe та ін., здатні за рахунок реактивної дифузії при нагрівах утворювати інтерметалідні прошарки заданої товщини. Від їхньої об'ємної частки і складу залежать фізичні і механічні властивості композитів. Так, ШК системи Ti-Fe в діапазоні робочих температур 600÷850 °С мають жароміцність, що перевищує в 4÷9 разів жароміцність початкових металів, що вище за жароміцність більшості дорогих високолегованих сталей.

У дослідженому діапазоні температур 20÷400 °С титаностальний композит є, по суті, «тепловим ізолятором», оскільки його теплопровідність у 48÷62 рази нижче, ніж у сталі, у 16÷18 разів нижче, ніж у титану. За допомогою зварювання вибухом, штампування, вальцювання, термообробки та інших операцій існує можливість створювати плоскі і об'ємні титаностальні вузли і конструкції типу ребро-настил, ребро-обичайка, таврові і двотаврові профілі і тому подібне. Технологія зварювання вибухом може бути використана і при виготовленні біметалів, наприклад біметал сталь 12Х18Н10Т + титан ВТ1-0. За допомогою технології зварювання вибухом можливе виготовлення плоских сталєалюмінієвих перехідників суднових конструкцій. Для цих цілей можна використовувати композицію АМГ5В-АД1-Ст.4С.

Була створена комплексна технологія, яка вирішує проблему отримання даних КМ, що мають підвищені, а в ряді випадків унікальні фізико-механічні і технологічні властивості, за рахунок реалізації високої міцності і оптимальної структури сполуки. Комплексна технологія отримання даних матеріалів базується на застосуванні зварювання вибухом у поєднанні з обробкою тиском і спеціальними видами термообробки. Зокрема комплексна технологія забезпечує:

- рівномірність композиційних матеріалів найменш міцному зі з'єднаних металів після зварювання вибухом і подальшій прокатці;

- підвищення деформаційної здатності малопластичних металів і композиту в цілому за рахунок сумісної деформації шарів при одно- і двовісному навантаженні;

- високу технологічність прокатоного композиту, що дозволяє здійснювати при обробці тиском глибоке витягування виробів складної конфігурації при збереженні високої початкової міцності і необхідної структури сполуки. Крім того, дана технологія містить цілий ряд інших переваг, її ефективність підтверджується можливістю створення нових матеріалів.

Сучасні металополімерні матеріали почали розроблятися на початку 1980-х рр. (до них належить матеріал АЛОР, розроблений російськими вченими). Вони призначені для виготовлення елементів конструкції літальних апаратів. АЛОР являє собою поєднання переміжних адгезійних з'єднаних шарів органопластику і алюмінієвого сплаву. Рівномірний АЛОР має механічні властивості на рівні алюмінієвого сплаву, проте за рахунок більш нижчої щільності досягається виграш по масі. Крім того, швидкість зростання втомної тріщини в АЛОРі, порівняно з алюмінієвим сплавом, значно нижче. Міцність АЛОРа зростає зі збільшенням вмісту в ньому органопластику.

Алюмосклопластики («СІАЛі» – в Росії і «GLARE» – у Західній Європі і США) є новим перспективним сімейством гібридних листових КМ, призначених для конструкційного використання в основних елементах літальних апаратів. Вони включають тонкі (0,25÷0,6 мм) алюмінієві листи і проміжні тонкі (0,2÷0,4 мм) шари полімерного композиту, що складається з термореактивних клейових і термопластичних зв'язуючих з

високоміцними армуючими скляними волокнами. Дані матеріали призначені для заміни алюмінієвих конструкційних монолітних листів з метою зниження маси (на 15÷40 %), підвищення надійності і відповідно безпеки, зниження вартості експлуатації конструкцій нового покоління. Рекомендуються для застосування в авіаційній техніці для обшивок фюзеляжу, крила (особливо в зонах, схильних до акустичної втоми), обшивок люків, дверей. Вони ефективні в якості стоперів тріщини при ремонтних роботах обшивок і внутрішніх елементів літака.

Вченими МАПІ – Російського державного технологічного університету ім. К. Ціолковського – розроблений біологічно і механічно сумісний спонгіозоподібний шаруватий композиційний матеріал («СПС-ТИТАН») на основі конструкційного титанового сплаву ВТ6 і поверхнево структурованого сплаву ВТ1-0 з регламентованою пористістю для виготовлення компонентів ендопротезів тазостегнового суглоба (рис. 1.3).

Була відпрацьована технологія іонно-плазмового нанесення пористих шарів із сплаву ВТ1-0 на силові конструкції стегнового компонента зі сплаву ВТ6 (Ti-6Al-4V), що забезпечила пористість 30÷50 % з розміром відкритих пор від 100 до 500 мкм, які забезпечують надійну біологічну фіксацію виробу за рахунок остеointegraції у відкриті пори імплантанта спонгіозної кістки.

Розроблено режим термоводневої обробки, що забезпечує досягнення фізико-хімічного контакту між спонгіозоподібним титановим шаром з регламентованою пористістю і основою. Це дозволяє збільшити напругу зрізу  $\sigma_s^{3p}$  поверхневого шару завтовшки 0,6÷1,0 мм з 60 МПа (характерно для застосовуваних у наш час провідними фірмами світу пористих покриттів для ендопротезів) до 200 МПа для «СПС-ТИТАНу».

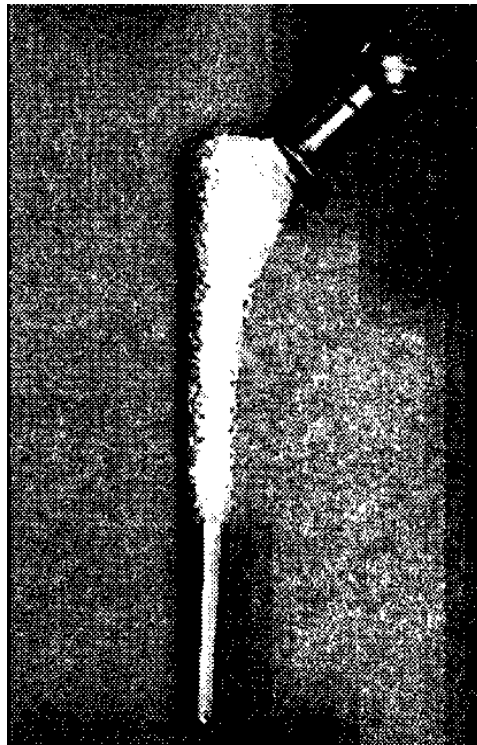


Рис. 1.3. Ендопротез тазостегнового суглоба

Розроблена технологія виключає відривання частинок або фрагментів з поверхневого шару від основи при експлуатації за рахунок створення перехідної структури на межі розділу. «СПС-ТИТАН» реалізований у конструкції, що серійно випускається фірмою «ІМПЛАНТ-МТ» (м. Москва) імпортозамінного ендопротеза тазостегнового суглоба безцементної фіксації.

Можливості підвищення робочих температур сучасних жароміцних і жаростійких сплавів на основі титану, нікелю і тугоплавких металів за рахунок їх твердорозчинного зміцнення або створення гетерофазних структур практично вичерпані. Тому велику увагу дослідників привертають композиційні матеріали на основі інтерметалідів, тугоплавких металів і направлено закристалізованих евтектик, зміцнені дисперсними включеннями, дискретними або безперервними волокнами більш тугоплавких, міцних і жорстких, ніж матриця, фаз, зокрема керамічних.

Різноманітні комбінації зміцнювальних фаз і матриць, способів виготовлення з них композитів забезпечують отримання широкого спектра службових властивостей. Для композитів, призначених для тривалої високотемпературної служби, вирішальними моментами при виборі є не лише достатньо високі



механічні властивості, але, головне, їхня стабільність протягом тривалого часу при високих температурах і навантаженнях, зокрема при циклічних режимах. З цього випливає, що при конструюванні високотемпературних композитів і підборі пар зміцнювальна фаза-матриця великого значення набувають не тільки міцність вихідних складових композитів, їхня об'ємна частка, взаємне розташування і схема армування, але і термічна стабільність компонентів композитів у взаємному контакті один з одним, тобто механічна сумісність (узгодженість коефіцієнтів термічного розширення) і фізико-хімічна сумісність (відсутність інтенсивної взаємодії компонентів між собою, що викликає деградацію структури і властивостей як армуючої фази, так і матриці). З високотемпературних інтерметалідів розглядаються в якості перспективних NiAl, TiAl, фази на основі системи Ti-Nb-Al, а також силіциди Nb і Mo.

**Розроблення термічно стабільних композитів на основі тугоплавких металів.** На сьогодні розвинений фізико-хімічний підхід до підбору компонентів для термічно стабільних композитів, призначених для тривалої високотемпературної служби. Результативність цього підходу продемонстрована на ряді конкретних прикладів.

Ефективність *газотурбінних двигунів* (ГТД) зростає з підвищенням температури як робочого газу, так і гарячих вузлів ГТД. Успіхи у створенні жароміцних сплавів на основі заліза, нікелю, кобальту дозволяють підвищити робочі температури деталей сучасних ГТД до 1000÷1100 °С. Подальше підвищення температур можливе тільки за рахунок нових конструкторських розробок систем охолодження двигуна і використання більш тугоплавких матеріалів. Проте тугоплавкі метали – ніобій, молібден, вольфрам і високоміцні сплави на їхній основі мають високу щільність і не мають необхідної жаростійкості в окислювальних середовищах, що створюються продуктами згорання палива, що створюють робочий газ у ГТД. У той же час відомі жаростійкі сплави систем Ni-Al, Fe-Cr-Al і малолеговані хромові сплави недостатньо міцні при температурах вище 1100 °С. Тому отримали розвиток роботи зі створення композитів з матрицями з жаростійких сплавів на основі заліза, нікелю, кобальту, армованими волокнами зі сплавів вольфраму, зміцнених

ренієм, оксидом торію, алюмокремнієлужними присадками ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), карбідами ( $\text{HfC}$ ,  $\text{ZrC}$ ). Для приготування композитів використовували широкий спектр методів – просочення арматури з вольфрамового дроту розплавом матриці, плазмове напилення матеріалу матриці, сумісну екструзію, гаряче ізостатичне пресування, дифузійне зварювання (W-волокно/матриця-лист) – роздільно і їхні комбінації.

Найбільш вдалим виявилися композити з матрицями зі сплавів типу фехраль або нікельхромалюмінієвих сплавів з ітрієм, армовані вольфрамовими волокнами зі сплаву W-4Re-HfC. 100-годинна міцність цих композитів з 35÷40 % вольфрамового волокна при 1090 °C складала 180÷320 МПа, що приблизно в 3 рази вище, ніж у Ni-суперсплавів.

Проте в композитах з матрицею на основі заліза, нікелю, кобальту виникає велика термічна напруга унаслідок значної різниці *температурних коефіцієнтів лінійного розширення* (ТКЛР) цих сплавів і вольфрамового волокна (механічна несумісність).

Виявилось також, що композити цього типу малопридатні до тривалої роботи навіть при температурах до 1100 °C, оскільки відбувається деградація структури через фізико-хімічну несумісність матеріалів волокна і матриці.

За подвійними діаграмами стану W-Fe (Co, Ni), при тривалому нагріві інтенсивно взаємодіють Ni(Co, Fe)-матриці з вольфрамовим волокном, що супроводжується його частковим розчиненням у матриці і утворенням крихких інтерметалідів  $\text{W}_x(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})_y$ . Крім того, у процесі нагріву вже при короткочасному навантаженні висока швидкість зернограничної дифузії нікелю у вольфрам призводить до зниження температури початку рекристалізації ( $t_p$ ) деформованого дроту з високожароміцного W-сплаву (від ~1300 до ~1000 °C) і утворення приповерхневих зон ініційованої нікелем рекристалізації, що викликає розміцнення вольфрамового волокна.

У роботах Інституту металургії і матеріалознавства ім. О.О. Байкова (ІМЕТ) показано, що є принаймні два шляхи подолання вказаних причин деградації композитів типу W/Ni-суперсплав: заміна активної до вольфраму матриці на Ni-основі на менш активну матрицю на основі іншого металу; зниження

активності нікелю в Ni-сплавi за рахунок його скріплення в термічно стабільні сполуки.

Аналіз подвійних і потрійних діаграм стану за участю вольфраму і металів, що є основою жароміцних або жаростійких сплавів, включаючи нікелеві, показав, що можливе використання декількох типів металевих або інтерметалідних матриць, зміцнених волокнами з високоміцних вольфрамових сплавів. Так, сприятливою основою для жаростійкої матриці є сплави хрому, оскільки в системі W-Cr відсутні інтерметаліди, є широка область співіснування двох твердих розчинів (на основі хрому і на основі вольфраму), що виключає активну взаємодію W-волокна з Cr-матрицею принаймні до 1400 °C. На межі волокно-матриця виникає тонкий термічно стабільний проміжний шар з двох твердих розчинів W-Cr, що знаходяться в рівновазі, ширина якого на порядок нижче за ширину реакційної зони в композитах з Ni (Co, Fe)-матрицями. Крім того, на відміну від композитів W/Ni, у композитах W/Cr відсутні приповерхневі зони рекристалізації W-волокна, оскільки хром не є поверхнево-активним до вольфраму. Завдяки цьому W-волокно в Cr-матриці залишається нерекристалізованим аж до 1400 °C.

Експериментальна оцінка такого підходу до вибору пари волокно/матриця була проведена на композитах, у яких використовували розроблені в ІМЕТ високоміцні волокна Ж300 мкм із сплавів типу ВМРК, зміцнених 3÷4 % Re і 0,25 % HfC (ZrC), у деформованому стані ( $\sigma_e^{20} = 3000 \dots 4000$ ,  $\sigma_e^{1200} = 2150$ ,  $\sigma_{100}^{1200} = 750 \dots 800$  МПа) або W-сплаву, зміцненого 0,25÷0,30 % HfN, дріт з якого мав ще вищу жароміцність ( $\sigma_{100}^{1200} = 140 \dots 190$  МПа). Листова матриця (завтовшки 0,2÷0,3 мм) виготовлялася з розробленого у ВІЛС малолегованого жаростійкого сплаву хрому VX2У, зміцненого ванадієм і розкисленого бором, з властивостями: при 20 °C –  $\sigma_e = 370 \dots 510$  МПа,  $\delta = 21 \dots 35\%$  і при 1200 °C –  $\sigma_e = 35$  МПа,  $\delta \geq 40\%$ .

Методом дифузійного зварювання на вакуумному пресі і в газостаті отримано листові композити завтовшки 1,2 мм і моделі соплових лопаток ГТД з них з радіусом загину на вхідній кромці 0,8 мм при куті 16 град. Крім того, з листових заготовок можна сформувати складні форми, що включають поверхню подвійної кривизни (камери згорання двигуна).

Методом навивання біметалевого дроту (вольфрам з нанесеним іонно-плазмовим конденсатом сплаву ВХ2У) ВІАМ виготовлена модель камери згорання довжиною 80 мм і діаметром 14 і 40 мм з товщиною стінки 1,8 мм. У всіх випадках кількість вольфрамових зміцнювальних волокон складала  $0,25 \div 0,30$  об'ємних часток, що забезпечувало щільність матеріалу  $\sim 10$  г/см<sup>3</sup>. Композити (W+HfC)/ВХ2У показали високі механічні властивості: при 1300, 1400 і 1500 °С тимчасовий опір  $\sigma_e$  відповідно 240, 180 і 140 МПа, втомна міцність  $\sigma_{-1}$  при тих самих температурах 180, 90 і 70 МПа і 100-годинна міцність  $\sigma_{100}$  при 1200, 1300 і 1400 °С – відповідно 200,  $180 \div 150$  і 40 МПа.

Випробування моделі камери згорання у високоентальпійному потоці повітря з температурою  $1700 \div 2500$  °С протягом 2490 с, при яких температура поверхні камери досягала 1600 °С (що на  $-130$  °С перевищує звичайну температуру для таких виробів з Ni-суперсплавів), не виявили яких-небудь видимих змін на гарячій поверхні камери. Дослідження показали також, що необхідно звертати увагу не тільки на фізико-хімічну взаємодію основ матеріалів матриці і зміцнювального волокна, але і на взаємодію матеріалу матриці з *легючими елементами* (ЛЕ) і фазами в зміцнюючому волокні. Так, було встановлено, що у хромовій матриці найбільш високоміцні (W-HfN)-волокна не мають переваг перед менш міцними (W-HfC)-волокнами через активну взаємодію HfN з Cr і утвореннями нітриду хрому.

Спроба знизити активність Ni-матриці відносно жароміцних волокон з W-сплавів базувалася на тому, що нікель, зв'язаний в інтерметалід (ІМ), менш активний, ніж нікель у  $\gamma$ -твердому розчині в Ni-суперсплаві. За діаграмою стану Ni-Al, утворюються два термодинамічно стабільних алюмініди Ni<sub>3</sub>Al і NiAl, які знаходяться в рівновазі з W, Мо, Cr в потрійних системах Ni-Al-Me і мають температуру початку плавлення більш високу, ніж Ni-суперсплави.

Композити W/Ni<sub>3</sub>Al і W/NiAl отримували методами порошкової металургії (ПМ) за такою схемою: напилення на оправку з W-дротом порошоків Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>-матриці, отриманих сумісним гідридно-кальцієвим відновленням. У цих композитах відсутня широка реакційна зона W<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, не спостерігається

ініційована нікелем рекристалізація деформованого W-волокна, тобто практично подолано принаймні два недоліки, що викликають деградацію W/Ni-композитів. Це дозволило отримати жаростійкий композит 20W/80NiAl з 100-годинною міцністю при 1200 °С  $\sigma_{100} = 180 \dots 200$  МПа. Проте механічна сумісність, що визначається невідповідністю ТКЛР, потребує коректування. Так, для NiAl відповідно при 25 і 1200 °С ТКЛР складає  $(12 \div 14) \cdot 10^{-6}$  і  $(19 \div 22) \cdot 10^{-6}$  1/град; близькі значення ТКЛР для Ni<sub>3</sub>Al –  $(12,3 \div 14,1) \cdot 10^{-6}$  1/град. Для сплавів вольфраму з 4÷25 % (ат.) Re ці характеристики істотно нижче і складають  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  та  $8 \cdot 10^{-6}$  1/град при 25 і 1200 °С відповідно, що ускладнює тривале використання таких композитів при термоциклуванні.

**Направлено закристалізовані евтектичні сплави.** Для тривалої високотемпературної служби найбільш застосовними з погляду термічної стабільності є композити, отримані *in-situ*, фазовий склад яких відповідає псевдоподвійним розрізам потрійних або багатоконпонентних систем, у яких зміцнювальна фаза (волокно або частинка) знаходиться в рівновазі з матеріалом зміцнюваної матриці. При цьому вдається уникнути протікання реакцій взаємодії між ними і появи при створенні композиту або його тривалій високотемпературній службі проміжних фаз, іноді значно більш легкоплавких і крихких, ніж початкові складові композиту, що веде до його деградації.

Такий підхід до вибору пар для термодинамічно стабільних композитів послужив початком великого наукового напрямку – створення класу «природних» композитів, у яких обидва компоненти композиту знаходяться в рівновазі, мають місце необмежена взаємна розчинність компонентів у розплавленому стані при достатньому перегріві розплаву і низька розчинність у твердому стані.

Велика увага в наш час приділяється природним композитам, отримуваним *in-situ* з матрицею, що являє собою Al або складнолегований Ni-суперсплав, або легкий ІМ (наприклад, алюмінід нікелю або титану). Зміцнення матриці здійснюється або дисперсними частинками, або волокнами (дискретними чи безперервними) фаз, які згідно з діаграмами стану знаходяться в рівновазі з жароміцною металевою або ІМ-матрицею. Залежно від способу отримання ці композити можуть мати або рівновісну

зернисту структуру, стабілізовану дисперсними жорсткими частинками зміцнювальної фази, або направлену структуру з близьким до регулярного розташуванням волокон зміцнювальної фази. Для армування зміцнення композитів цього типу використовуються такі фази:

- тугоплавкі термодинамічно стабільні «жорсткі» фази проникнення – карбіди і бориди; елементи, що створюють ці фази, повністю розчиняються в матричних розплавах, тоді як у твердому стані взаємна розчинність низька; оксиди і нітриди в композитах цього типу не використовуються через низьку розчинність газоподібних елементів проникнення (N, O) у розплавах, що не дозволяє створити в композиті достатньо об'ємну частку зміцнювальної фази, і більш високу стабільність самих тугоплавких фаз проникнення, не схильних до дисоціації;

- металеві «м'які» фази зі структурою нерегульованого твердого розчину на основі металів (Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ni-Fe, Ni-Co), що знаходяться в рівновазі з алюмінідами нікелю, які в композиціях евтектичного складу можуть утворювати безперервні пластини або волокна різного перетину і з різною міжволоконною відстанню, унаслідок чого опір повзучості і в'язкість руйнування можуть коливатися в значних межах;

- ІМ більш жорсткі, ніж алюмініди титану, нікелю, заліза, з менш симетричною кристалічними ґратами типу фаз Лавеса, Гейслера та ін.

Спосіб отримання in-situ термічно стабільних природних композитів має свої переваги і недоліки. Так, при нагріві під навантаженням фазовий склад природних композитів не змінюється. За наявності помітної температурної залежності взаємної розчинності та унаслідок розвитку дифузійних процесів, що ведуть до огрублення частинок зміцнювальної фази (карбідів, боридів, інших ІМ, м'яких металевих фаз), можуть змінюватися їхні об'ємна частка і розмір виділень.

**Реакційне сплавлення композитів, зміцнених частинками.** Роботи багатьох вчених присвячені створенню високоміцних, легких, жаростійких і тугоплавких матеріалів на основі алюмінідів нікелю і титану замість титанових сплавів і Ni-суперсплавів. Тільки твердорозчинне легування не забезпечує переваг сплавів на основі алюмінідів перед сучасними

гетерофазними Ni-суперсплавами за міцністю і питомою жароміцністю.

Наступним кроком було отримання in-situ композицій методами *реакційного сплавлення* (РС). Метод заснований на тому, що в сплавах, розташованих на псевдоподвійному розрізі Me(IM)-MeC (MeB<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>C), де існують необмежена взаємна розчинність у рідкому стані при достатньому перегріві розплаву і обмежена (низька) взаємна розчинність у твердому стані, зародки тугоплавкої зміцнювальної фази (карбід, борид) утворюються вже в розплаві більш легкоплавкої матриці: Al-, Ni-, Ti-сплави або сплави на основі Ni<sub>3</sub>Al-, NiAl-, Ti<sub>3</sub>Al-, TiAl-інтерметалідів.

Процес отримання in-situ таких композитів розроблений у Martin Marietta Lab. (MML). У США, окрім MML, ці роботи ведуться в GE Aircraft Engines (Cincinnati), INCO Alloys International (Washington), а також у NASA Lewis Res. Center (Cleveland), Texas Instruments Auleboro (MA) та ін. У Японії ці роботи ведуться в Mitsubishi Materials Corporation.

Ці процеси є до певної міри аналогами (варіантами) розробленого в СРСР процесу *саморозповсюджувального високотемпературного синтезу* (СВС), що протікає в рідиннотвердій фазі, розвиненого пізніше як дешевий процес отримання порошків заданого складу або деталей з IM, зокрема легованих зміцнювальними фазами.

Найбільшу популярність здобули створені цими методами композити з матрицею з NiAl або TiAl, що містять від ~2 до ~60 % (об.) дисперсних частинок TiB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, HfC. Розміри ізольованих частинок вказаних фаз, що знаходяться, за діаграмами стану, у рівновазі з моноалюмінідом, залежать від об'ємної частки фази і схеми процесу (послідовності, способу введення і швидкості нагріву при РС). Так, ізольовані частинки TiB<sub>2</sub> в (γ-TiAl)-матриці виходять розміром до 1÷10 мкм при об'ємній частці 15÷60 %.

Подрібнення частинок, що утворюються in-situ, досягається за технологією швидкого твердіння розплаву IM-Me<sub>y</sub>X<sub>z</sub> в молібденовому барабані, що обертається. З витягнутих лусочок розміром 20÷50 мкм отримують порошки дисперсністю 40 мкм, після чого композити з 2 % TiB<sub>2</sub> з TiAl-, NiAl- або іншою матрицею екструдують при 1150 °C (витяжка при екструзії 16:1),

а композити з  $\text{HfB}_2$  піддають ГП при  $1230\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 год і тиску  $P = 207$  МПа. Після кування при  $1260\text{ }^\circ\text{C}$  з обтисканням 65 % зразки мають рівновісні зерна розміром  $\sim 2$  мкм з рівномірно розподіленими частинками  $\text{TiB}_2$  кубічної форми розміром  $\sim 30$  нм, а в композиті з 2 %  $\text{HfC}$  розмір зерна складає  $\sim 5$  мкм, причому розташовані переважно по межах зерен частинки  $\text{HfC}$  мають розмір  $60\div 90$  нм. Вміст  $\text{TiB}_2$  з підвищенням температури знижується,  $\text{HfB}_2$  більш стійкий.

Вивчення властивостей композитів цього типу показало, що зі збільшенням об'ємної частки фази, що вводиться, наприклад до  $20\div 30\%$   $\text{TiB}_2$  в  $\text{NiAl}$ , щільність композиту знижується до  $\sim 5,5\text{ г/см}^3$ , модуль пружності при всіх температурах до  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  підвищується на  $20\div 30\%$ , ТКЛР зберігається приблизно на рівні  $\text{NiAl}$  [від  $(12\div 14)\cdot 10^{-6}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  до  $(18\div 22)\cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$  при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ], опір повзучості зростає, а в'язкість руйнування невисока і зберігається приблизно на рівні  $K_{Ic} = 6\div 7,5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Таким чином, отримані дрібнозернисті композити демонструють «обнадійливу» жароміцність, вищу, ніж у початкової  $\text{NiAl}$ -матриці, але вони не можуть змагатися з традиційними  $\text{Ni}$ -суперсплавами ні по жароміцності, ні по в'язкості руйнування при низьких температурах. Очевидно також, що в цих композитах алюмініди  $\text{TiAl}$  і  $\text{NiAl}$  є насиченими твердими розчинами відносно зміцнюючих фаз – карбідів і боридів. Це призводить до зміцнення алюмінідів і погіршує їхню пластичність за відсутності в'язкої структурної складової, присутньої, наприклад, у  $\text{Ni}$ -суперсплавах.

Слід також зазначити, що стійкість до високотемпературної газової корозії (окислення) композитів з карбідами і боридами гірше, ніж початкових алюмінідів (наприклад,  $\text{NiAl}$ ), у зв'язку з чим економічні процеси отримання деталей з композитів з інтерметалідною матрицею методами РС або СВС-компактування зі щільністю, близькою до теоретичної, мабуть, можна рекомендувати або для виготовлення відносно недорогих заготовок (зокрема з формою, близькою до остаточної) деталей масового призначення для різних енергетичних галузей промисловості, або в якості проміжної операції отримання інтерметалідної порошкової матриці для композитів, у які



частинки або волокна зміцнювальної фази вводяться механічним шляхом.

**Направлена кристалізація природних композитів.** Термічна стабільність структури і фазового складу максимальна для природних композитів евтектичного складу, отриманих *in-situ*, оскільки їхній фазовий склад відповідає псевдоподвійним політермічним перетинам типу Ni-суперсплав або інтерметалідна матриця-зміцнювальна фаза ( $IM^{II}$ ,  $Me^I$ ,  $Me^{II}$ ,  $MeC$ ,  $Me_2C$ ,  $MeN$ ,  $MeB_2$  та ін.). У цих композитах міжфазна межа найміцніша (визначається хорошою когезією фаз в евтектиці і структурною відповідністю на міжфазній межі) і чиста по домішках. Методом направленої кристалізації композицій евтектичного складу формуються природні композити з інтерметалідною матрицею, зміцнені безперервними волокнами другої фази. Ця фаза може бути як пластичною і м'якою (метали), так і жорсткою і твердою (інший ІМ, фази проникнення, силіциди).

Слід зазначити, що отримання досконалого композиту, що містить як в'язку структурну складову в матриці, так і рівномірно розташовані по перетину безперервні волокна діаметром  $< 1$  мкм тугоплавкого високоміцного карбіду [ $2\div 6$  % (об.)], вимагає прецизійної роботи устаткування для направленої кристалізації низьких швидкостей процесу ( $V_{крст} = 8$  мм/год), що робить його економічно нерентабельним, але дозволяє отримати унікальні характеристики тривалої міцності і опору повзучості. Так, демонструючи мінімальний інтервал кристалізації і максимальну температуру плавлення евтектики типу NITAC-13, NITAC-16, COTAC, ВКЛС20-Р мають низьку міжфазну енергію  $NbC/(\gamma+\gamma)$ ,  $TaC/(\gamma+\gamma)$ . Їх 100- і 500-годинна міцність перевищує таку для відомих реніймісних найбільш жароміцних нікелевих сплавів типу ЖС-32 і CMSX-4.

Створення природних композитів з тугоплавкими карбідами дозволяє підвищити робочі температури Ni-суперсплавів до  $1100\div 1150$  °С.

Прикладом природних композитів з інтерметалідною матрицею, армованою при направленій кристалізації пластинами або волокнами зміцнювальних фаз, є NiAl-Me (Mo, Cr, W, Fe-Ni та ін.) або NiAl-NiAlMe (NiAlTa, NiAlNb та ін.).

Регулюючи об'ємну частку і відстань між волокнами (пластинами) м'якої або жорсткої зміцнювальної фази, можна змінювати характеристики низькотемпературної пластичності або в'язкості руйнування і тривалої міцності, опору повзучості. Так, зменшення відстані між пластинами в'язкої  $\gamma$ -фази (Fe-Ni) у разі направленої кристалізації композиту NiAl/ $\gamma$  з 12÷15 до 2,2 мкм при однаковій напрузі  $\sim 30$  МПа при 825 °С призводить до зниження швидкості повзучості композиту приблизно на три порядки. Волокно або пластини ОЦК-тугоплавких металів (твердих розчинів на основі хрому, молібдену перерізу 0,2÷1,0 мкм) забезпечують високу жароміцність при задовільній низькотемпературній в'язкості руйнування, а включення фази Лавеса NiAlMe із структурою типу C14 перерізу  $< 0,5$  мкм збільшують міцність при високих температурах.

Ряд композитів цього типу поєднує високий опір повзучості ( $\sigma = 100 \div 280$  МПа при  $\varepsilon = 10^{-6}$  см<sup>-1</sup> при 1025 °С) з високою тріщиностійкістю при 20 °С  $K_{Ic} = 10 \div 30$  МПа · м<sup>1/2</sup>.

Загальний недолік всіх природних композитів, сформованих in-situ при направленій кристалізації або РС, полягає в тому, що і волокно (пластини), і матриця є гранично насиченими твердими розчинами.

Для волокон (частинок) з фаз проникнення або ІМ це не має особливого значення, але це може призвести до окрихчування матеріалу металевої або ІМ-матриці, якщо матриця не є гетерофазною і не містить в'язку складову, що забезпечує задовільну пластичність композиту в цілому, як, наприклад, Ni-суперсплави ( $\gamma + \gamma'$ ) або сплави на основі  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al. Для природних композитів з однофазною ІМ-матрицею характерна підвищена жароміцність, тоді як в'язкість руйнування відносно невелика і може коливатися в широких межах.

Важливою умовою стабільності природних композитів, отриманих НК, є вибір у якості їх основи таких систем, де на псевдоподвійному політермічному розрізі відсутня помітна температурна залежність взаємної розчинності компонентів, інакше при термоциклуванні це може призвести до часткового розчинення зміцнювальних фаз – пластин або волокон (особливо при прагненні робочих температур до передплавильних) з подальшим виділенням при низьких температурах з пересиченого

твердого розчину на основі матриці дисперсних рівновісних частинок зміцнювальної фази. Це призведе до деградації структури пластин або волокон і властивостей композитів.

У цілому ж слід визнати, що більшість описаних у науковій літературі природних композитів евтектичного походження, отриманих направленою кристалізацією, не задовольняють вимоги, що висуваються до сучасних конструкційних матеріалів, за рядом параметрів: вибір композицій обмежений вузьким колом евтектичних систем, що, у свою чергу, обмежує робочі температури, а відносний високий опір повзучості при 1050 °С поєднується з низькотемпературною крихкістю (окрім композитів з матрицею з Ni-суперсплавів) і низькою жаростійкістю. Більшість композитів цього типу містить значну кількість важких тугоплавких елементів, наприклад Ta, Mo, Re. Звертає також на себе увагу і те, що природні НК-композити на основі TiAl практично не розглядаються, зважаючи на вищу активність TiAl до можливих зміцнювальних фаз проникнення – карбідів, боридів, а також через відповідних труднощів апаратурного оформлення процесу (висока хімічна активність TiAl). Заважає також і низька продуктивність процесу, що визначається низькою швидкістю кристалізації (велика швидкість призводить до появи додаткових центрів кристалізації і порушення зростання направлених кристалів зміцнювальної фази).

Таким чином, не дивлячись на всю привабливість створення термічно стабільних природних композитів, зокрема евтектичного походження на базі Ni-суперсплавів або алюмінідів нікелю, перераховані вище недоліки вказаних композицій і процесів їх створення багато в чому гальмують їх розроблення і стимулюють розвиток робіт, пов'язаних з отриманням дешевших і доступніших, термічно стабільних, легких, жаростійких і жароміцних штучних композитів з матрицею на основі сплавів Al, Ti, Ni або легованих IM – алюмінідів титану, нікелю, ніобію або навіть на більш тугоплавких основах, зміцнених тугоплавкими, керамічними фазами (наприклад, оксидами), що не взаємодіють або слабо взаємодіють з матеріалами матриць.

Розглянуто властивості і перспективи застосування в конструкціях карбідів і боридів рідкісних металів, зокрема у вигляді направлених закристалізованих тугоплавких евтектик.

Серед величезної кількості металоподібних сполук рідкісних металів помітне місце займають карбіди і бориди. Вони можуть використовуватися або як основа конструкційного матеріалу, або як зміцнювальний компонент у поєднанні з пластичною матрицею. Такі конструкційні матеріали можуть призначатися для роботи в екстремальних умовах. Особливо цікавими є монокарбіди і дибориди перехідних металів IV-VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва – цирконію, гафнію, ніобію, танталу, молібдену, вольфраму. Карбіди і бориди перехідних металів IV-VI груп мають чітко виражений металевий характер: металевий блиск, гарна електро- і теплопровідність, що вказує на домінування металевого типу хімічного зв'язку. Деякі властивості тугоплавких карбідів і диборидів наведені в табл. 1.6.

Карбіди і бориди перехідних металів відрізняються такими властивостями, що мають найбільший інтерес для їх застосування при розробленні конструкційних матеріалів:

1. *Висока тугоплавкість.* Температура плавлення  $ZrC$ ,  $HfC$ ,  $NbC$ ,  $TaC$  вище, ніж у вольфраму. За тугоплавкістю карбіди гафнію і танталу перевищують всі відомі синтезовані речовини.

2. *Висока твердість і зносостійкість* (проміжне положення між твердістю корунду і алмазу).

3. *Висока хімічна стійкість* у компактній формі проти дії сильно концентрованих кислотних сумішей. Найбільшою хімічною стійкістю відрізняється диборид танталу –  $TaB_2$ .

4. *Високі значення модуля пружності.* Рекордне значення має  $WC$ .

Разом з монокарбідами і боридами представляють інтерес і їхні подвійні системи. Всі ізоморфні пари монокарбідів і диборидів, що відповідають правилу Юм-Розері (різниця діаметрів атомів металів не більше 15 %), мають необмежену взаємну розчинність.

Таблиця 1.6

Кристалічна структура і деякі властивості тугоплавких карбідів і диборидів

Матеріал	Тип і період кристалічних ґрат, нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$H$ , Па	$E$ , Па	$TKLP$ , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , Ом·см	$t_{пл}$ , °С
ZrC	ГЦК, $a = 0,46976$	6,46	$2,560 \cdot 10^{-10}$	$3,880 \cdot 10^{-11}$	$6,73 \cdot 10^6$	$42 \cdot 10^{-6}$	3535
HfC	ГЦК, $a = 0,4628$	12,3	$2,760 \cdot 10^{-10}$	-	$6,59 \cdot 10^6$	$37 \cdot 10^{-6}$	3890
NbC	ГЦК, $a = 0,4471$	7,78	$2,400 \cdot 10^{-10}$	$3,450 \cdot 10^{-11}$	$6,65 \cdot 10^6$	$35 \cdot 10^{-6}$	3420
TaC	ГЦК, $a = 0,4454$	14,48	$1,787 \cdot 10^{-10}$	$2,910 \cdot 10^{-11}$	$6,29 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^{-6}$	3780
MoC	Проста гексагональна, $a = 0,3006$ , $c = 1,4608$	8,4	-	-	-	-	2700
WC	Проста гексагональна, $a = 0,29006$ , $c = 0,2831$	15,7	$2,080 \cdot 10^{-10}$	$7,270 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^6$ (а), $7,3 \cdot 10^6$ (с)	$22 \cdot 10^{-6}$	2600
ZrB <sub>2</sub>	Структурний тип AlB <sub>2</sub> , $a = 0,3169$ , $c = 0,3530$	6,0	$2,200 \cdot 10^{-10}$	$3,500 \cdot 10^{-11}$	$6,83 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^{-6}$	2990
HfB <sub>2</sub>	Структурний тип AlB <sub>2</sub> , $a = 0,3111$ , $c = 0,3470$	10,5	$2,900 \cdot 10^{-10}$	-	$5,3 \cdot 10^6$	$15,8 \cdot 10^{-6}$	3250

Відсутність необмеженої розчинності спостерігається в системах монокарбідів ZrC-VC, HfC-VC і диборидів HfB<sub>2</sub>-VB<sub>2</sub>, ZrB-CrB, для яких різниця діаметрів атомів близька до допустимої межі або перевищує його. Проте є і виключення з цього правила. Аналіз мікроструктури і діаграми плавкості системи HfC-TaC дає підстави для припущення про існування в ній сполуки TaC-4HfC. Цьому складу відповідає максимум на діаграмі плавкості. Температура максимуму перевищує 4200 °С, що є рекордною температурою плавлення з усіх відомих на сьогодні температур плавлення синтезованих речовин.

Крихкість карбідів і боридів створює певні труднощі для їх використання. Проте карбіди і бориди перспективні в якості жаростійких матеріалів.

Застосування плазмового нагріву дозволяє здійснити направлену кристалізацію сплавів тугоплавких систем. Розроблено прийоми, що дозволяють регулювати довжину, напрям росту і кристалографічну орієнтацію фаз, що ростуть з розплаву.

Характер формованої структури евтектики при направленій кристалізації визначається температурним градієнтом і швидкістю кристалізації. Здійснювалася направлена кристалізація евтектичних сплавів W-C і Nb-C. Вміст вуглецю витримували в межах 1,48÷2,80 % (мас.), градієнт температури уздовж осі зливка змінювався від 50 до 800 °C/см.

Питання направленої кристалізації для сплавів вольфраму поки не отримали достатнього розвитку. Загальним для систем, що вивчаються, є те, що евтектичне твердіння вельми чутливо до величини градієнта температури, концентраційного переохолодження, швидкості кристалізації. Подовжня мікроструктура доевтектичного сплаву вольфраму [1,6 % (мас.) C] складається з вольфрамових і карбідних WC-волокон, що переплітаються, витягнутих у напрямі тепловідведення. При наближенні складу сплавів до евтектичного спостерігається більш чітко виражене направлене зростання кристалів W і WC. Для заевтектичних сплавів [2,5÷2,8 % (мас.) C] отримання направленої структури ускладнене. Цікаво відзначити утворення спіралеподібної евтектики при малих швидкостях витягування зливка.

Важливо підкреслити, що при направленій кристалізації евтектики W-W<sub>2</sub>C відбувається сполучення кристалічних ґрат кристалізуючих фаз по площинах з малими індексами – (100), (110). Для отриманого при цьому зливка характерним є виключно високий опір руйнуванню.

## 1.2. Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали

**Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали на основі алюмінію.** Найбільш поширеними сполуками, що застосовуються в якості зміцнювальної фази в *дисперсійнозміцнених композиційних матеріалах* (ДКМ) на основі алюмінію і його сплавів, є оксиди. Випускаються три марки ДКМ на основі алюмінію: САП-1, САП-2 і САП-3, що відрізняються концентрацією оксидів (відповідно 6÷9 %  $Al_2O_3$ , 9÷13 %  $Al_2O_3$ , 13÷17 %  $Al_2O_3$ ).

Разом з матеріалами типу САП розроблено ДКМ AL-C, зміцнювальною фазою в яких служить карбід алюмінію  $Al_4C_3$ . Збільшення вмісту оксиду алюмінію в САП призводить до підвищення міцності і зниження пластичності.

При температурах 300÷500 °С ДКМ на основі алюмінію перевищують за міцністю всі промислові алюмінієві сплави і відрізняються високими характеристиками тривалої міцності і повзучості.

Поставляються ДКМ на основі алюмінію у вигляді листів, смуг, профілів, прутків, дроту і штампувань. Механічні властивості ДКМ на основі алюмінію наведено в табл. 1.7.

Таблиця 1.7

Механічні властивості ДКМ на основі алюмінію

Матеріал	$t, ^\circ C$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_e, \text{МПа}$	$\delta, \%$
1	2	3	4	5
САП-1	20	200	290÷310	7÷9
	250	-	180÷190	4÷6
	350	-	140÷150	3÷4
	500	-	100	2
САП-2	20	230	320	4
	250	-	190	3
	350	-	150	2
	500	-	100	1
САП-3	20	340	400	3
	250	-	240	1,5
	350	-	190	1
	500	-	130	1

Продовження табл. 1.7

1	2	3	4	5
Al – 1 % C	20	-	260	7,5
Al – 1 % C	400	-	110÷120	7
Al – 2 % C	20	-	360	3,5
Al – 2 % C	400	-	145÷160	4,5
Al – 3 % C	20	430	450	4,2
Al – 3 % C	400	-	145÷160	4,5
Al – 4 % C	20	-	470	3,5
Al – 4 % C	400	-	150÷175	4
Al – 5 % C	20	-	520	3,5
Al – 5 % C	400	-	180÷200	2

**Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали на основі берилію.** Найбільш ефективними зміцнювачами берилію є оксид BeO і карбід Be<sub>2</sub>C. Тимчасовий опір ДКМ Be-BeO підвищується зі збільшенням вмісту оксиду, при цьому ефективність зміцнення зростає зі збільшенням температури. Дані наведено в табл. 1.8.

Опір повзучості і тривала міцність Be-BeO композиційних матеріалів при підвищених температурах порівняно невеликі. Застосування карбиду берилію Be<sub>2</sub>C в якості зміцнювальної фази дозволяє підвищити 100-годинну міцність берилію при 650 °C у 3 рази, а при 730 °C – більш ніж у 5 разів.

Завдяки високому коефіцієнту розсіяння нейтронів, високому модулю пружності і низькій щільності ДКМ на основі берилію є перспективним матеріалом у реакторобудуванні, а також у якості армуючих елементів у композиційних матеріалах з підвищеним питомим модулем пружності. Незначна розчинність кисню в магнії дає можливість зміцнювати його оксидами. Найбільший ефект досягається при введенні оксиду магнію MgO в кількості до 1 %.

Подальше підвищення вмісту цього оксиду практично не змінює тимчасовий опір, але істотно знижує пластичність ДКМ. ДКМ Mg-MgO мають низьку щільність, високу тривалу міцність і високий опір повзучості при нагріві. Дані наведено в табл. 1.9.

Застосування цих матеріалів обмежене низькою корозійною стійкістю в морській воді, а також на повітрі при температурах вище 400 °C. Найбільш перспективним є застосування ДКМ на основі магнію в авіації, ракетній і ядерній техніці в якості



конструкційного матеріалу деталей несучих і корпусних виробів мінімальної маси і підвищеної міцності.

Таблиця 1.8

Механічні властивості ДКМ Ве-ВеО

Об'ємна частка ВеО, %	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_e, \text{МПа}$	$\delta, \%$
0,8	25	195	275	-2
	400	145	245	14
	600	115	200	15
1,8	25	240	310	2
	400	175	240	4
	600	140	185	6,5
3,0	25	245	325	1
	400	210	325	7
	600	175	285	14,5

Таблиця 1.9

Механічні властивості ДКМ Mg-MgO

Об'ємна частка MgO, %	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_e, \text{МПа}$	$\delta, \%$
0,3	20	-	270	-
1,0	20	250÷260	285÷300	8
1,0	400	-	50÷60	9
1,0	450	16÷18	25÷30	9
1,0	500	-	15÷20	10÷12
2,0	20	-	270	-

**Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали на основі нікелю.** У якості зміцнювальної фази в ДКМ на основі нікелю і його сплавів використовуються оксиди  $\text{ThO}_2$  і  $\text{HfO}_2$ . Оксид торію  $\text{ThO}_2$  в кількості до 2 % найбільш ефективний для зміцнення нікелю і ніхрому (ДКМ ВДУ-1, ТД-нікель, DS-нікель, TD-ніхром). Через токсичність оксиду торію його часто замінюють оксидом гафнію  $\text{HfO}_2$  в ДКМ ВДУ-2 (98 % Ni, 2 %  $\text{HfO}_2$ ), що призводить до істотного зниження жароміцності.

ДКМ на основі нікелю призначені в основному для роботи при температурах вище 1000 °С. Характеристики тривалої міцності при цих температурах вище у ДКМ з матрицею з нелегованого нікелю, проте при температурах до 800 °С вищий тимчасовий опір мають ДКМ на основі нікелевих сплавів типу TD-ніхром (80 % Ni, 20 % Cr, зміцнений 2 % ThO<sub>2</sub>). Дані наведено в табл. 1.10.

Таблиця 1.10

Механічні властивості ДКМ на основі нікелю  
і його сплавів

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_e, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi$
ВДУ-1				
20	390-410	540-570	20-24	70-75
400	260-270	350-370	21-24	-
600	210-230	280-300	21-24	40-60
800	150-160	200-220	12-18	25-35
1000	120-130	140-160	10-13	20-25
1200	100-110	120-130	7-9	15-20
ВДУ-2				
20	300-350	450-500	20-24	70-75
500	180-200	220-250	21-24	40-50
800	120-140	140-160	12-18	25-35
1000	95-100	105-120	10-13	25-30
1100	80-85	95-100	8-10	20-25
1200	75-78	80-85	7-9	15-20
TD-ніхром				
20	440-460	800-850	18-19	25
400	380-390	650-700	18-19	20
600	250-260	480-500	20-23	23
800	200-220	240-260	20-22	30
1000	110-120	130-140	15-16	25
1100	85-90	95-105	14-15	25
1200	75-80	80-90	10-12	15

ДКМ на основі нікелю і його сплавів застосовуються головним чином в авіаційній і космічній техніці для виготовлення лопаток газових турбін, камер згорання, теплозахисних панелей, а

також посудин і трубопроводів, що працюють при високих температурах в агресивних середовищах.

**Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали на основі кобальту.** ДКМ на основі кобальту і його сплавів з хромом, молібденом і вольфрамом зміцнюються оксидом торію  $\text{ThO}_2$ , вміст якого знаходиться в межах 2÷4 %. При температурах нижче за поліморфне перетворення (470 °С) ДКМ на основі кобальту мають вищий тимчасовий опір і меншу пластичність, ніж ДКМ на основі нікелю.

При високих температурах властивості кобальтових і нікелевих ДКМ відрізняються несуттєво. Введення невеликих добавок цирконію в кобальтову матрицю підвищує пластичність, тимчасову і тривалу межі міцності. Дані наведено в табл. 1.11. Легування хромом і нікелем істотно підвищує жаростійкість кобальту, що дозволяє використовувати ДКМ при температурах до 1100 °С. Дисперсійнозміцнені матеріали на основі кобальту і його сплавів застосовують для виготовлення лопаток газових турбін авіаційних двигунів, а також деталей, що працюють при підвищених температурах у парах ртуті.

Таблиця 1.11

Механічні властивості ДКМ на основі кобальту

Хімічний склад матриці, мас. частка, %						Об'ємна частка $\text{ThO}_2$ , %	$t$ , °С	$\sigma_s$ , МПа	$\delta$ , %
Со	Ni	Cr	Mo	W	Zr				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	-	-	-	-	-	2	25 780 1090	960 170 85	8 16 9
99,8	-	-	-	-	0,2	2	25 780 1090	1020 250 140	13 24 13
62	20	18	-	-	-	2 2 4	25 1090 1090	1037 158 191	13 14 -
58	20	22	-	-	-	4	780 1090	465 163	- -

Продовження табл. 1.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
50	20	30	-	-	-	4	780 1090	585 138	- -
75	15	-	10	-	-	4	780 1090	580 154	- -
70	15	-	15	-	-	4	780 1090	731 128	- -
60	10	20	-	10	-	4	780 1090	698 137	- -

**Дисперсійнозміцнені композиційні матеріали на основі хрому.** Для зміцнення хрому і його сплавів використовується оксид магнію MgO або оксид торію ThO<sub>2</sub>. ДКМ на основі сплаву 99,5 % Cr і 0,5 % Ti, зміцнений 6 % MgO, називається хром-30; на основі сплаву 97 % Cr, 2,5 % V і 0,5 % Si, зміцнений 3 % MgO, – хром-90, а на основі 93,5 % Cr, 2,5 % V, 1 % Si, 0,5 % Ti, 2 % Ta і 0,5 % C, зміцнений 3 % MgO, – хром-90S.

Основне призначення ДКМ на основі хрому – конструкційний матеріал для деталей, що працюють при високих температурах в окислювальному середовищі. Висока ерозійна стійкість цих ДКМ під дією потужних теплових потоків робить їх перспективними матеріалами для сопел плазмотронів.

Властивості ДКМ на основі хрому наведено в табл. 1.12.

Таблиця 1.12

Механічні властивості ДКМ хром-30

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_s, \text{МПа}$	$\delta, \%$
20	340	15÷20
300	265	-
650	245	-
980	125	30÷40
1370	33	-

Дослідження в області контактного зварювання призвели до розроблення і впровадження в промисловість перспективного класу дисперсійнозміцнених композиційних матеріалів на основі

порошкової міді. Випробування показали, що стійкість електродів з ДКМ у зварювальному виробництві в кілька разів вище порівняно з електродами з традиційно застосовуваної литої бронзи.

ДКМ на основі порошкової міді торгової марки ДИСКОМ® (табл. 1.13) являє собою мідну основу (матрицю), у якій рівномірно розподілені зміцнювальні частинки термостабільних оксидів і карбідів нанодисперсного (30÷40 нм) рівня, що мають низьку роботу виходу електронів, і отримувані в результаті механічного легування у високоенергетичних млинах (атриторах). Завдяки наявності в мідній матриці вказаних наночастинок мідні ДКМ мають температуру рекристалізації близьку до температури плавлення міді, високі дугостійкість і жаростійкість. При цьому електропровідність і теплопровідність ДКМ трохи відрізняються від таких самих характеристик міді.

Перевагами матеріалу ДКМ є:

- підвищена твердість і міцність;
- висока жаростійкість і жароміцність;
- висока зносостійкість, особливо в умовах ковзного електричного контакту;
- низька адгезійна здатність;
- чудова механічна оброблюваність.

Таблиця 1.13

Фізико-хімічні властивості деяких типів ДКМ  
торгової марки ДИСКОМ®

Характеристика матеріалу	Тип ДКМ торгової марки ДИСКОМ®						
	Cu-Al-C-O		Cu-Ti-C-O				Cu-Al-Ti-C-O
	C16.101	C16.106	C16.201	C16.202	C16.204	C16.205	C16.404
1	2	3	4	5	6	7	8
Щільність, г/см <sup>3</sup>	8,70	8,57	8,69	8,55	8,67	8,55	8,65
Твердість НВ 5/750/30	185	140	159	147	218	228	193
Електропровідність (IACS), %	50,0	85,0	73,0	79,0	56,0	55,0	65,0

Продовження табл. 1.13

1	2	3	4	5	6	7	8
Теплопровідність, Вт/м·К	185	-	302	305	265	230	271
Межа міцності при стисненні, МПа	1010	1410	1170	1040	1060	1070	955
Відносне осідання до руйнування, %	36,0	59,0	45,0	42,0	27,5	26,5	30,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа: - при 20 °С - при 500 °С	717 154	492 -	490 118	510 128	740 199	785 233	700 220
Відносне подовження, %: - при 20 °С - при 500 °С	8,7 5,2	15,0 -	17,0 13,2	10,2 6,5	8,7 5,1	6,5 4,0	10,9 7,3
НВ 5/750/30 при 20 °С після відпалу протягом 1 год - при 800 °С - при 1000 °С	185 125	130 45	155 100	140 60	218 145	228 165	193 135
Температура рекристалізації, °С	930	870	930	880	960	970	940

### 1.3. Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали

До одних з найбільш значущих досягнень у матеріалознавстві і технології неметалічних матеріалів за останні роки слід віднести розроблення процесів створення вуглецевих матеріалів, які характеризуються хімічною інертністю, малою щільністю, хорошими електрофізичними властивостями, можливістю регулювання теплопровідності і електричного опору в широких межах.

Клас вуглецевих матеріалів досить великий, і якщо в основі класифікації лежить принцип, за яким до складу матеріалу повинен входити атом вуглецю, то, окрім традиційних форм вуглецю – графіту і алмазу, до нього можна віднести полімерні матеріали і карбідні сполуки. Проте в техніці поняття «вуглецеві матеріали» традиційно пов'язане з матеріалами, що мають графітоподібну структуру – від кристалічної до повністю

аморфної, зокрема *вуглець-вуглецеві композиційні матеріали* (ВВКМ). Класифікаційними ознаками вуглецевих матеріалів можуть бути: склад початкових компонентів (коксо-пекові композиції, сажонаповнені пекові або композиції феноло-формальдегідні і т.д); технологія отримання (газофазна, рідкофазна, твердофазна); характеристика структури (молекулярна, кристалічна, пориста, а для ВВКМ – схема армування); функціональне призначення (конструкційні, теплозахисні, антифрикційні та ін.); сфера застосування (літако- і ракетобудування, металургія і хімічне машинобудування, ядерна енергетика та ін.). Проте сталої класифікації вуглецевих матеріалів, зокрема ВВКМ, не існує.

На сьогодні найінтенсивніше розвивається матеріалознавство, технологія і сфери застосування ВВКМ. Не дивлячись на відносно високу вартість, ВВКМ знаходять застосування, перш за все, в авіації і космонавтиці, окрім того, у медицині, у вузлах реакторів термоядерного синтезу, в автомобілебудуванні і при виготовленні спортивного інвентарю.

Специфіка використання властивостей ВВКМ пов'язана з рядом унікальних особливостей, властивих класу вуглецевих матеріалів. Присутність волокнистого наповнювача в об'ємі ВВКМ робить рівень їхніх фізико-механічних властивостей недосяжним для традиційних вуглецевих матеріалів. Варіювання просторовим розташуванням волокнистого наповнювача композиту є ефективним інструментом в управлінні анізотропією властивостей ВВКМ.

Розвиток композиційних вуглецевих матеріалів пов'язаний з пошуком нових зв'язуючих і армуючих наповнювачів, розробленням унікального технологічного устаткування, зниженням тривалості технологічного циклу, витрат енергії, підвищенням якості отриманого матеріалу і поліпшенням його характеристик. Загальний принцип отримання ВВКМ полягає у створенні армуючого каркаса і формуванні вуглецевої матриці в його об'ємі.

**Армуючі каркаси.** Для армування в ВВКМ використовують *вуглецеві волокна* (ВВ), на основі яких формують просторові структури, що забезпечують направлену анізотропію властивостей кінцевого матеріалу. У досягнення необхідних

фізико-механічних властивостей ВВКМ свій внесок роблять не тільки характеристики ВВ, але і тип просторового армування композиту, зміна якого впливає на процес заповнення каркаса вуглецевою матрицею, що, у свою чергу, позначається на властивостях матеріалу в цілому.

Широкий спектр існуючих типів вуглецевих волокон дозволяє отримувати матеріали з унікальним набором теплофізичних, хімічних, механічних характеристик у поєднанні з можливістю управління анізотропією перерахованих властивостей. Кожен тип волокна має індивідуальні властивості, що впливають на технологічні параметри створення композиту.

За рівнем механічних характеристик ВВ поділяються на низькомодульні волокна з модулем Юнга до  $7 \cdot 10^4$  МПа і високомодульні з модулем ( $15 \cdot 10^4 \dots 45 \cdot 10^4$ ) МПа. Волокна поділяють на три основні групи: високомодульні, високоміцні і волокна з підвищеним подовженням (табл. 1.14). Механічні і фізико-хімічні властивості ВВ більшою мірою залежать від типу початкової сировини і технології їх виготовлення, що включає три стадії: підготовку волокна, карбонізацію при температурах до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  і високотемпературну обробку (графітацію) при температурах до  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблиця 1.14

Властивості вуглецевих волокон

Тип волокна	$d$ , мкм	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , МПа (розрив)	$E_x$ , ГПа
Високомодульне	8,3	2000	2100	413
Високоміцне	7,7	1800	2400÷3200	240÷290
З підвищеним подовженням	6,9÷7,4	1750	2300÷2900	170÷200

Кінцевими температурами обробки і обумовлено розділення ВВ на високоміцні, з температурою обробки до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , і високомодульні, кінцевою стадією виготовлення яких є графітація. На сьогодні відомі способи отримання вуглецевого волокна на основі целюлози (ГТЦ-волокно), поліакурилонітрильного волокна (ПАН-волокно),



полівінілспиртового волокна (ПВС-волокно), пісків (нафтового і кам'яного), лігніну, а також фенольної смоли.

Добра змочуваність ВВ органічним зв'язуючим є необхідною умовою для досягнення адгезійного зв'язку на межі між матрицею і наповнювачем у композитах, що має великий вплив на їхні властивості.

Для поліпшення взаємодії ВВ з зв'язуючим використовують різні технологічні методи дії на поверхню волокон, наприклад плазмою та ін., що значно впливає на змочуваність волокон зв'язуючим і якість просочення вуглецевого каркаса.

Методи виготовлення об'ємних структур вуглецевих каркасів різноманітні. Відомі такі технологічні прийоми, як ткацтво сухих ниток, прошивання тканин, намотування ниткою, складання жорстких стрижнів, а також комбінація цих методів.

Управління анізотропією властивостей ВВКМ здійснюється шляхом варіювання укладання арматури. Вибір схеми армування композиту проводять на підставі даних про розподіл температурних і силових полів і характер вантаження готового виробу. Широкого поширення набули ткані системи на основі двох, трьох і  $n$  ниток. Відмінною рисою тканих армуючих каркасів, утворених системою двох ниток, є наявність заданого ступеня викривлення волокон у напрямі основи, тоді як волокна «утоку» прямолінійні. У тканих каркасах, утворених системою трьох ниток, ступінь викривлення волокон визначений у трьох напрямках вибраних осей координат. Виготовлення тканих каркасів на основі трьох і більше ниток вимагає розроблення складного ткацького устаткування. Більш технологічні армуючі системи отримують на основі прямолінійних елементів (стрижнів), які виготовляються методом пултрузії. Даний метод полягає в просоченні зв'язуючим джгута волокон, формуванні з нього стрижня заданого профілю протягуванням через фільтри і подальшому затвердінні.

На основі стрижнів отримують матеріали, армовані в одному, двох, трьох, чотирьох, п'яти і більше напрямках. Композити з однонаправленим розташуванням волокон (1D) зазвичай використовуються в якості модельних матеріалів при дослідженні властивостей і впливу взаємодії між волокном і матрицею на міцнісні і структурні характеристики композитів.

Двумірноюармовані матеріали (2D) застосовуються, в основному, для створення елементів, що є тонкостінними виробами. Унаслідок шаруватої структури такі матеріали мають низькі зсувні характеристики. Були знайдені способи збільшення міжшарової міцності композитів. Проте ефективнішим методом є заміна двумірноюармованих матеріалів багатовимірноюармованими. Для проектування раціональної технології виготовлення ВВКМ необхідно знати їхні граничні коефіцієнти армування.

Досліджено можливість граничного наповнення просторово-армованих матеріалів елементами круглого поперечного перерізу. Граничні коефіцієнти армування для різних типів укладань арматури наведено в табл. 1.15.

Таблиця 1.15

Коефіцієнти армування структур на основі прямолінійних елементів

Кількість напрямів армування	Укладка волокон	$\mu_{np}$
1	Гексагональна	0,97
1	Прямокутна	0,785
2	Шарувата (довільна)	0,785
3	Прямокутна в трьох площинах	0,589
4	Гексагональна трансверсально-ізотропна	0,563
4	Косокутна у двох ортогональних площинах	$\frac{0,680(\alpha = 35\dots 26^\circ)}{0,383(\alpha = 0\dots 90^\circ)}$
5	Косокутна у двох ортогональних площинах з прошиванням	$\frac{0,536(\alpha = 35\dots 26^\circ)}{0,907\dots 0,393(\alpha = 0\dots 90^\circ)}$

Найбільш щільну упаковку має однонаправлена гексагональна структура. Відхилення направлено укладання волокон від однонаправленої схеми істотно знижує об'ємний коефіцієнт армування матеріалу. Так, при переході на каркас тринаправленого ортогонального типу граничний коефіцієнт армування матеріалу  $\mu_{np}$  знижується на 25 % порівняно з

коефіцієнтом армування при шаруватій структурі, для якої при будь-якій кількості напрямів армування характерним є незмінне значення коефіцієнта армування  $\mu_{np} = 0,785$ . При чотирьох напрямках армування, з яких три утворюють ізотропію властивостей у площині,  $\mu_{np}$  знижується на 38 % відносно гексагональної однонаправленої схеми. На практиці значення коефіцієнтів армування матеріалу виявляються нижчими, ніж наведені в табл. 1.15, зважаючи на недосконалість форми реальних каркасоутворюючих елементів.

**Матриці ВВКМ.** Вуглецева матриця в композиційному матеріалі бере участь у створенні несучої здатності композиту, забезпечує передачу зусиль на волокна. Від властивостей матриці залежать фізико-хімічні властивості матеріалу в цілому. В основі процесів отримання вуглецевих матриць лежать термохімічні (піролітичні) перетворення органічних сполук (мономерів, пеків, сітчастих полімерів) у газоподібному або конденсуючому стані з формуванням різних модифікацій вуглецю і його сполук.

На сьогодні розроблено дві принципово різні технології отримання ВВКМ – рідиннофазна і газопіролітична. У першому випадку волокнистий вуглецевий каркас просочується природним (кам'яновугільний або нафтовий пек) або синтетичним зв'язуючим, наприклад, феноло-формальдегідним, який у результаті термічної обробки на першій стадії в рідкій фазі, а на завершальній – у твердому стані утворює вуглець з необхідною структурою. У газофазній технології вуглецева матриця у волокнистому вуглецевому каркасі формується в результаті осадження вуглецю, утвореного в результаті розкладання природного газу, при цьому залежно від умов процесу формується піровуглець (аморфна структура) або пірографіт (кристалічна структура).

Визначальними чинниками при виборі початкового матеріалу вуглецевої матриці, що формується піролізом з рідкої фази, є його природа і склад, поверхневі і реологічні властивості, вихід коксового залишку і здатність до графітації. Найчастіше в якості сировини матриць застосовують *пеки* – продукти термічних перетворень речовин, що отримуються з кам'яного вугілля, нафти або іншої органічної сировини.

Не дивлячись на широке використання пеків у різних галузях промисловості, уявлення про їхню структуру неоднозначні. Більшість дослідників характеризують пеки як гетерогенну полідисперсну систему, що містить висококонденсовані карбо- і гетероциклічні сполуки, що розрізняються за молекулярною структурою і ступенем ароматичності.

Хімічний склад пеків складний. Як правило, вивчається структура окремих фракцій пеку і їхній вплив на технологічні параметри всієї високомолекулярної системи. Методом компонентного аналізу кам'яновугільні пеки поділяють на такі складові:  $\alpha_1$ -фракція нерозчинна в хіноліні;  $\alpha_2$ -фракція розчинна у хіноліні, але нерозчинна в толуолі;  $\beta$ -фракція розчинна в толуолі, але нерозчинна в ізооктані;  $\gamma$ -фракція розчинна в ізооктані. Фахівці в галузі коксохімії відповідні фракції називають карбенами, карбоїдами, асфальтенами, мальтенами.

Вплив хімічного складу пеків на якість ущільнення вуглецевих матеріалів був детально досліджений. Поліпшення якості просочених виробів спостерігається при збільшенні вмісту в пеку  $\alpha_2$ - і  $\beta$ -фракцій і при зниженні  $\alpha_1$ -фракції. Причому якщо при збільшенні вмісту  $\beta$ -фракції спостерігається постійне поліпшення якості просочених виробів, то накопичення в пеку речовин  $\alpha_2$ -фракції понад 23 % сприяє погіршенню властивостей просочених виробів. Чіткої залежності між якістю заготовок і вмістом у пеку  $\gamma$ -фракції не було виявлено. Речовини  $\alpha_1$ -фракції не тільки не беруть участі в процесі просочення, але і гальмують його. У зв'язку з цим вміст речовин цієї фракції в пеку, що використовується як зв'язуюче, небажано.

Низькомолекулярні сполуки  $\gamma$ -фракції мають малу в'язкість і повною мірою беруть участь у процесі просочення, виконуючи роль розчинника, але при подальшій термообробці вони майже повністю випаровуються, не утворюючи коксу. Речовини  $\alpha_2$ - і  $\beta$ -фракцій мають здатність при нагріві до температур просочення переходити в стан ньютонівської рідини, а при подальшій термообробці утворювати вуглецеву матрицю. Таким чином, саме ці речовини є основними коксоутворювальними складовими частинами пеку, від яких, в основному, залежить щільність

композиційного матеріалу і комплекс його фізико-хімічних властивостей.

Підсумком термохімічних перетворень пеку в процесі термообробки є утворення коксу, що зв'язує окремі елементи вуглецевого каркаса. Основні фізико-хімічні перетворення пеків при нагріві припадають на досить вузький температурний інтервал 400÷500 °С. Саме при цих температурах відбуваються термохімічні перетворення деструкція-синтез, що супроводжуються видаленням більшої частини летючих продуктів і початком формування основного вуглецевого скелета коксового залишку. Тривалість і характер протікання мезофазного перетворення дозволяють прогнозувати здатність пеків до утворення графітованого залишку. Термохімічні процеси формування коксового залишку з пекової сировини визначаються не тільки температурою і часом ведення процесу, але і швидкістю нагрівання і тиском. Зменшення швидкості нагріву дозволяє збільшувати вихід коксового залишку. При піролізі пеку тиск впливає, головним чином, на протікання реакцій у паровій фазі. Реакції піролізу від тиску не залежать, тоді як реакції конденсації і полімеризації знаходяться в прямій залежності від тиску. Збільшення тиску підвищує вихід коксу і ступінь досконалості кристалічної структури коксу.

Актуальною проблемою при використанні в технології ВВКМ в якості коксоутворювальних компонентів тверднучих полімерних зв'язуючих є формування заданої структури вуглецевої матриці при карбонізації і високотемпературній обробці або утворення в ній жаростійкої і міцної карбідної, нітридної або оксидної фаз, а також забезпечення багатофункціональності вуглецевих матеріалів і виробів: поєднання високої несучої здатності з іншими теплозахисними, теплоізоляційними, електричними і магнітними та іншими властивостями. Одним з можливих шляхів ефективного вирішення цих проблем є розроблення термореактивних зв'язуючих на основі доступних і дешевих компонентів, що містять у своїй структурі задану кількість хімічно зв'язаних на молекулярному або колоїдно-хімічному рівні атомів або іонів відповідним чином вибраних металів.

У літературі описано два основні способи утворення молекулярної структури металокомплексних олігомерів і полімерів: з'єднання мономірних молекул між собою безпосередньо іонно-координаційними (металокомплексними) зв'язками за участю іонів металів і протиіонів мономірних лігандів; з'єднання мономірних ланок між собою звичайними ковалентними зв'язками за участю реакціоноподібних функціональних груп і подальшого утворення іонно-координаційних комплексів іонів металів з додатковими (бічними) іоноутворюючими групами мономірних ланок.

Найбільш перспективним є використання в якості вихідних мономерів поліфункціональних речовин, що містять атоми або групи, здатні утворити стабільні комплекси при взаємодії з оксидами, гідроксидами, солями та іншими сполуками металів, а також атоми або групи, здатні реагувати між собою або з функціональними групами інших речовин з утворенням густосітчатих полімерів у процесі затвердіння. До таких речовин належать феноли, ароматичні аміни, кислоти і їхні похідні, широко використовувані в якості початкової сировини для синтезу традиційних термореактивних (феноло-, аміно- і амідальдегідних) смол, що забезпечують великі можливості направленою регулювання як технологічних властивостей зв'язуючих на їх основі до і в процесі затвердіння, так і їх жорсткості, міцності, теплостійкості і високого виходу коксу при карбонізації.

Для отримання реакціоноподібних (металомісних) комплексів, композицій, що сприяють твердінню, і карбонізуючих полімерів найбільш перспективним лігандом служить триметилолфенол і продукти його часткової конденсації по метилольних групах.

Для отримання зв'язуючих, що карбонізують ся, вибирають іони нікелю, здатні створювати каталітичний ефект у формуванні вуглецевої матричної структури, і іони цирконію, здатні утворювати карбонізуючу оксидну фазу, а при високотемпературній обробці – карбідну.

Карбонізацію отриманих вуглепластиків проводили в коксовій засипці в середовищі аргону при двоступінчатому нагріві: до 1000 °C із швидкістю 50 °C/год і до 1900 °C –

100 °С/год. Цикл повторного просочення заготовки зв'язуючим і подальшої карбонізації проводили в автоклавному режимі при надмірному тиску 1,0 МПа.

Склад і властивості ВВКМ, отримані за вказаним режимом після чотирикратного просочення, наведено в табл. 1.16. Ці дані свідчать про ефективність і перспективність використання Zr-місних феноло-фурфурольних зв'язуючих на основі олігометилефенолятних комплексів у створенні ПКМ і ВВКМ з підвищеними фізико-механічними властивостями і окислювальною стійкістю.

Таблиця 1.16

Склад і властивості вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів на основі вуглецевої стрічки ЛУ-3 і фенолофурфурольних пов'язувачів при 25 °С (Zr-містячого ZrФФС-8 і його безіонного аналога ФФ)

Параметри	Початкове зв'язуюче (матриці)	
	ZrФФС-8	ФФ
Відкрита пористість, %	18,2	19,4
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	1620	1480
Модуль пружності при вигині, ГПа	15,6	13,5
Руйнуюча напруга при вигині, МПа	148	124
Міцність при зсуві, МПа	24,0	23,0
Питома теплоємність, кДж/(кг · град)	0,66	0,70
ТКЛР (перпендикулярно до шарів), К <sup>-1</sup>	3,1 · 10 <sup>6</sup>	3,6 · 10 <sup>6</sup>
Втрати маси при витримці на повітрі при 500 °С впродовж 10 год, %	7	8
Втрати міцності при витримці на повітрі при 500 °С впродовж 10 год, %	32	54

Вуглець, що отримується піролізом якого-небудь газоподібного вуглеводня при підвищеній температурі, зменшує пористість із зростанням товщини осаджуваного шару.

Даний спосіб називається хімічним осадженням вуглецю з парової фази. Встановлено, що в більшості випадків заповнення вуглецевого каркаса хімічним осадженням вуглецю з парової фази

ефективніше покращує структурну цілісність матеріалу, ніж множинне просочення смолами.

Просочення за допомогою осажденного хімічним способом з парової фази вуглецю може бути проведено за допомогою одного з трьох основних методів.

Перший метод (*ізотермічний процес*) полягає в пропусканні вуглецевмісного газу при помірно низькому тиску через нагріту пористу заготовку. Вуглецевмісний газ дифундує всередину структури і осаджує вуглець на внутрішніх поверхнях пор.

При використанні другого методу (*процес з градієнтом тиску*) упоперек товщини пористого матеріалу встановлюється різниця тиску, що примушує газ – джерело вуглецю – дифундувати крізь пористу структуру. Різниця тиску виступає в ролі рушійної сили процесу просочення.

Третій метод (*процес з термічним градієнтом*), як і перший, є дифузійно контрольованим. Він відрізняється тим, що упоперек товщини пористої заготовки встановлюється різниця температур, і вуглецевмісний газ пропускається над поверхнею з меншою температурою. Цей метод дозволяє звести до мінімуму осадження на поверхні за той час, поки зовнішня поверхня має меншу температуру, ніж порогова температура піролізу для вуглецевмісного газу.

Ступінь ущільнення пористої заготовки при використанні цих трьох процесів залежить від сумісності структури армуючого каркаса з конкретним методом просочення. Каркаси, що мають низьку проникність для газів, краще піддаються обробці за допомогою методу з різницею тиску, оскільки перепад тиску по товщині заготовки є рушійною силою просочення. Каркаси з порожнинами великого розміру краще ущільнюються за допомогою методу з термічним градієнтом. Але для заготовок малої товщини або неправильної форми ці два методи підходять мало. Основним же недоліком методу з градієнтом температури є необхідність застосування спеціально сконструйованих нагрівачів для просочення деталей різної форми. Крім того, у печі може оброблятися тільки одна деталь. Для одночасної обробки декількох заготовок, зокрема різних форм, цілком придатний ізотермічний процес. Проте при використанні ізотермічного методу можливе виникнення поверхневої кірки з осажденного



вуглецю, коли швидкість хімічного осадження вуглецю на розташованих на зовнішній поверхні волокнах істотно перевищує швидкість його осадження на поверхні внутрішніх волокон. Разом з тим при правильному виборі температури, тиску і швидкості протікання газового потоку вдається швидкість осадження на внутрішніх волокнах наблизити до швидкості осадження на зовнішніх волокнах.

Ізотермічний метод осадження вуглецю з парової фази є найбільш надійним і таким, що дає найбільш відтворювані результати серед всіх трьох методів просочення. При цьому структура і властивості ВВКМ виявляються найбільш однорідними.

**Застосування ВВКМ.** Останнім часом у всіх промислово розвинених країнах ведуться інтенсивні розроблення з застосування цілої гамми композиційних матеріалів у конструкції газотурбінних двигунів, що обумовлено можливістю підвищення робочих температур, зменшення маси, габаритів, збільшення питомої тяги двигуна і так далі.

Перспективними для застосування в ГТД є вуглець-вуглецеві композиційні матеріали. До їх переваг належать низька щільність, високі міцнісні характеристики, теплопровідність. Проте для них необхідним є вирішення проблеми вигорання або окислення при температурах вище 370 °С шляхом застосування захисних покриттів речовин, що зв'язують кисень. Зокрема фірма «Уілльям інтернейшнл» (США) проводить випробування турбінної форсунки з вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу з покриттям з карбїду кремнію.

Нові ВВКМ, які зможуть працювати при температурах до 1927 °С, пропонується застосовувати в ГТД з дуже низькою витратою палива. Отримання таких композитів можливе з використанням захисних покриттів, що не змінюють механічні властивості композиту. Крім того, проводяться роботи зі зниження ступеня окислення в інтервалі температур 538÷760 °С. Проте відмічається обмеженість можливостей застосування широкого кола протиокислювальних речовин, оскільки виникає проблема збереження високого рівня механічних властивостей ВВКМ.

Фірмою «Ліцзяс дивіжн» (США) виготовлено колесо турбіни діаметром 365 мм, масою 3,4 кг з ВВКМ, успішно пройдено стендове випробування при дії навантаження на колесо 2000 Н і швидкості його обертання  $28000 \text{ хв}^{-1}$ .

Фірма «Пратт і Уїтні» (США) виготовляє панелі з тривимірного тканого ВВКМ з ребрами жорсткості для слабонавантажених конструкцій з внутрішнім кріпленням, призначених для використання в перспективних ГТД. З ВВКМ 3D-структури на основі віскозних вуглецевих волокон фірма «Аерогент» (Франція) пропонує виготовляти вихідні сопла двигунів.

Основні напрями робіт з застосування деталей з ВВКМ у конструкції ГТД направлені на отримання антиокислювальних покриттів або заміну, повну чи часткову, вуглецевої матриці на карбідну.

Існує багато чинників, які необхідно брати до уваги при розробленні системи захисту від окислення для ВВКМ. Із зовнішнього боку покриття має бути ефективним бар'єром, що перешкоджає дифузії в матеріал кисню. Крім того, воно повинне містити мало летючих речовин, щоб уникнути зайвої ерозії у високошвидкісних газових потоках. Усередині ж повинна забезпечуватися хороша адгезія покриття з підкладкою, але без зайвого проникнення покриття в підкладку. Внутрішні шари не повинні містити вуглець і зберігати монолітність в умовах експлуатації, щоб запобігти карботермічним відновленням оксидів у зовнішніх шарах. І, нарешті, всі поверхні розподілу повинні мати хімічну сумісність один з одним і хорошу механічну сумісність з поверхнею ВВКМ.

Найкращу сумісність з термічного розширення і найменші швидкості окислення серед високотемпературних керамічних матеріалів мають матеріали на основі кремнію. Тому велика кількість публікацій присвячена використанню матеріалів на основі кремнію для довготривалого захисту ВВКМ. Проте верхня температурна межа їх застосування визначена  $1700\div 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ . При вищих температурах розглядаються покриття на основі більш тугоплавких елементів: Ti, Zr, Hf.

Зважаючи на утворення тріщин за рахунок напруг, обумовлених різницею термічних коефіцієнтів лінійного

розширення композиту і покриття, потрібне включення в матеріал речовин, які могли б заповнювати тріщини і таким чином забезпечувати надійніший захист. Всі системи захисту ВВКМ, що успішно діють при температурах до 1500 °С протягом тривалих періодів часу, використовують бор. Елементний бор і його сполуки вводять у вигляді модифікаторів у вуглецеві волокна або як компонент покриття. Основними проблемами в цих системах є чутливість до вологи склоутворюючих боратів, тривала сумісність їх із зовнішнім покриттям і стійкість в умовах високих температур протягом тривалого часу. При температурах до 1760 °С самозаліковування забезпечується головним чином у результаті утворення на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

Високі швидкості окислення вогнестійких карбідів, таких як  $\text{HfC}$ , і боридів не дозволяють використовувати їх у якості довготривалого захисту при температурах вище 1800 °С. Тому перспективнішими є оксиди.

Критерієм при виборі оксидних покриттів є точка плавлення, тиск парів і ТКЛР. Термостабільність, достатню для довготривалого використання при температурах вище 2000 °С, мають  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{HfO}_2$ , при нижчих температурах можна застосовувати  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Іншу проблему використання оксидів складає дифузія кисню при високих температурах. Висока проникність кисню робить вказані системи неефективними для застосування в якості кисневих бар'єрів. Оксид кремнію має найнижчу проникність кисню і є кращим матеріалом для використання в якості бар'єру. У зв'язку з цим для створення захисту композиту при температурах вище 1800 °С застосовують багат шарові покриття: зовнішній шар – жаростійкий оксид, внутрішній шар – зі склоподібного  $\text{SiO}_2$ . Підвищення температури використання ВВКМ пов'язане з розробленням багатокомпонентних покриттів, до складу яких входять диборит гафнію, діоксид гафнію та іридій. Ці речовини мають дуже високу температуру плавлення, °С:  $\text{HfB}$  – 3250;  $\text{HfO}$  – 2810;  $\text{Ir}$  – 2454.

При розробленні покриття важливим параметром є його товщина. Дуже тонкі покриття не будуть достатньо надійно захищати основу від кисню, а дуже товсті, як правило, бувають

крихкими, легко руйнуються і відшаровуються від поверхні ВВКМ.

Широке застосування в деталях ГТД знайшли композити з керамічною матрицею SiO. Один з найбільш відомих матеріалів – ВВ/SiC (Sepcarbinox) фірми «SEP». Сопло з Sepcarbinox може витримати декілька циклів роботи при 1427 °С протягом 300 с без системи охолодження.

Sepcarbinox був створений з метою поліпшення механічних властивостей і стійкості проти окислення ВВКМ шляхом заміни вуглецевої матриці на керамічну, що складається з карбиду кремнію. При формуванні матриці SiC використовується процес хімічного просочення з пари. За допомогою цього процесу, застосовуючи в якості напівфабрикату пористі волокнисті каркаси з ВВ, отримали армовану волокном кераміку з такими матрицями: SiC, SiC+C, TiC, TiC+C, BC, B<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Найвищі механічні характеристики отримано з матрицею з BC, а найкращий захист від окислення гарантувала матриця з SiC. У якості сировини використовували полікарбосилан і листи целюлозного паперу завтовшки 0,26 мм. Листи паперу занурювали в розчин полікарбосилану в бензолі на 1 год і висушували 30 хв на повітрі. Після цього напівфабрикат нагрівали до 1200, 1300, 1400 °С зі швидкістю піднімання температури до 100 °С / год в середовищі азоту і витримували при заданій температурі протягом години. Таким чином, отримували листовий КМ, що складається з SiC, матриці, армованої волокнистим наповнювачем.

Японською фірмою «Норитаке» розроблено новий високоміцний композит з керамічною матрицею, армований вуглецевими волокнами. Матеріал має високу ударну в'язкість, яка в 6 разів вище за ударну в'язкість традиційних керамічних матеріалів і не погіршується в інтервалі температур до 1200 °С. Його виготовляють методом філаментарного намотування, застосовуючи в якості початкового зв'язуючого суспензію з нітриду кремнію або муліту. Після висушування заготовку спікають при 1700 °С методом гарячого пресування під тиском 35 МПа. Для отримання матеріалу з високими характеристиками з міцності на розрив і в'язкості руйнування вміст вуглецевих волокон у матеріалі повинен складати від 30 до 45 %. Такий матеріал має в'язкість руйнування 29 МПа і міцність при вигині

690 МПа у разі використання в якості матриці нітриду кремнію, і 18 і 610 МПа відповідно в разі використання муліту.

Для виготовлення термостійких високоміцних конструкцій, наприклад ротора газової турбіни, вручну або за допомогою машини готують з кремнієвих або вуглецевих волокон сітчастий каркас заданої форми, дещо менший порівняно з кінцевою формою елемента. Потім методом хімічного газофазного осадження поверхню каркаса покривають керамікою, що відбувається за допомогою лазера або високочастотного індукційного нагріву.

Композит, що зберігає міцність до температур понад 2000 °С і застосовується для виготовлення турбінних лопаток, деталей сопла та інших жаростійких виробів, отримують таким чином. Формований виріб з безперервного ВВ і TiC або TiB, TiN та ін. просочують сумішшю SiC, Si<sub>3</sub>O, N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si в термореактивній смолі, піддають твердінню при температурах 20÷200 °С і карбонізують в атмосфері аргону при 1000 °С. Після карбонізації матеріал просочують рідким кремнієм при температурі вище 1450 °С в інертному газовому середовищі і піддають термообробці до формування КМ ВВ/SiC.

Високощільні багатоармовані ВВКМ, отримані з застосуванням пеку, успішно застосовують у соплах ракетних двигунів у найбільш теплонапружених зонах, замінюючи маломіцний графіт і важкі тугоплавкі сплави на основі вольфраму і молібдену. Так, у двигунах ракет типу «Minuteman» соплові вкладиші критичного перерізу виконані у вигляді моноблочної конструкції з ВВКМ із структурою 3D, що дозволило при модернізації двигунів знизити масу вузла, забезпечити необхідні тягові характеристики і підвищити надійність роботи сопла. У малогабаритних порохових ракетах неохолоджувана конструкція сопел часто виконується з різнорідних матеріалів. Властивості цих матеріалів для вкладишів критичного перерізу наведено в табл. 1.17, з якої видно, що комплекс характеристик ВВКМ (щільність, міцність, термостійкість) забезпечує високу ерозійну стійкість і дозволяє отримати оптимальну за масою конструкцію вкладиша.

Таблица 1.17

## Деякі властивості матеріалів сопла

Матеріал	Температура плавлення (сублімації), °С	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при вигині, МПа	Теплопровідність, Вт/м <sup>2</sup>	Ерозійна стійкість
Склопластик (кварц)	1400	1720	110÷160	0,4÷0,9	Низька
Вуглепластик	> 700 (карбонізація)	1450	60÷90	1,0÷1,6	Задовільна
Псевдосплав (W+Mo)	3100	1400	240	20	Висока
Графіт	3700	1650	29÷28	60÷120	Хороша
Високощільний графіт	3700	1880	34÷38	80÷160	Хороша
ВВКМ	3700	1800	90÷110	40÷70	Висока

Фахівці ряду фірм вважають, що ВВКМ мають особливі переваги при їх використанні в гальмівних дисках авіаколіс. Перші повідомлення про успішну реалізацію цих ідей з'явилися в 80-х рр. минулого сторіччя. На підставі опрацювання численних варіантів конструкцій з різних матеріалів (сталі, берилію, металокераміки та ін.) для гальм міжконтинентальних літаків фірма «Dunlop» (Англія) встановила, що застосування ВВКМ дає вигоду у масі вузла до 450 кг. При цьому термін експлуатації вузлів може досягати 2000 посадок літака проти 600 посадок із сталевими дисками. Відомо використання ВВКМ структури 2D для виготовлення кромки несучих поверхонь літальних апаратів, бронювання відсіків танків і судів.

Цікавою сферою застосування цих матеріалів є металургійна промисловість. Тут вони використовуються як технологічні форми великої зносостійкості для створення тонкостінних деталей з титану. ВВКМ успішно замінюють грубозернистий графіт при виготовленні прес-форм у порошковій металургії, що підвищує термін їх експлуатації. Зокрема такі форми з ВВКМ, призначені для отримання деталей з кобальту, були визнані економічнішими, не дивлячись на високу вартість, через підвищення робочого ресурсу форми більш ніж у 2 рази.

Все більше впроваджують ВВКМ у конструкцію термічного устаткування. Це силові елементи футерування

високотемпературних печей, заміна графіту в електродах дугових електропечей, а також деталі для струмопідвідних пристроїв. У якості експерименту проводили роботи з обробки деталей поршня двигуна внутрішнього згорання. Проте відносно висока вартість ВВКМ порівняно з традиційними матеріалами стримує подальші дослідження цієї проблеми.

Іншою сферою застосування ВВКМ є атомна енергетика. З цих матеріалів виготовляють труби і елементи кріплення теплообмінників для високотемпературних атомних реакторів з гелієвим охолодженням.

Абсолютна інертність вуглецю щодо кислот, лугів і сольових розчинів, а також органічних розчинників визначає ВВКМ як дуже цінний матеріал для хімічної апаратури і пристроїв, умови роботи яких вимагають застосування матеріалів з високою механічною міцністю.

Проводяться роботи з можливості використання ВВКМ при виготовленні імплантантів у травматології і ортопедії.

Пошуки заміника азбестових КМ для гальмівних автомобільних накладок стимулювали вивчення придатності використання з цією метою ВВКМ. Випробуваннями виробів на стендах було встановлено ефективність ВВКМ за показниками тертя і зносу для застосування в гальмівних пристроях автомобілів. Аналогічних позитивних результатів можна чекати при використанні цих матеріалів у струмознімачах електропоїздів, тролейбусів і так далі. Не дивлячись на кращі фрикційні показники ВВКМ порівняно з графітоподібними матеріалами, їх ефективне застосування залежатиме від економічних чинників. Перераховані вище сфери застосування ВВКМ наведено в численних публікаціях зарубіжних авторів. Вуглецева основа ВВКМ, особливості структури і армування матеріалу, а також існуючі технологічні способи його отримання дозволяють широко варіювати властивості ВВКМ, що значно розширює сфери його застосування в майбутньому. Характеристики матеріалів, отриманих за типовою технологією, наведено в табл. 1.18, де подані в ній значення фізичних, теплових і механічних характеристик матеріалів відображають лише якісну картину поведінки ВВКМ при навантаженні.

Таблиця 1.18

## Типові експлуатаційні властивості УУКМ

Характеристика	Вітчизняні ВВКМ		Закордонні аналоги			
	А	Б	Sekarb-SOO	Sekarb-SF	Aerolo r-32	Aerolo r-33
Тип каркаса	3D	4D	4D	4D	3D	3D
Щільність, г/см <sup>3</sup>	1,91	1,91	1,87	2,0	1,93	1,85
Міцність при розтягуванні, МПа	113	110,0	-	130,0	170,0	80,0
Модуль пружності, ГПа	52,5	50,0	-	62,0	-	-
Міцність при стисненні, МПа	145	140,0	95,0	115,0	130,0	100,0
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	61,0	54,00	100,0	180,0	150,0	200,0
ТКЛР, К <sup>-1</sup>	3,4 · 10 <sup>-6</sup>	3,0 · 10 <sup>-6</sup>	1,5 · 10 <sup>-6</sup>	0,5÷4,0 · 10 <sup>-6</sup>	-	-
Діаметр, мм: заготовки стрижнів	410 1,2	-	500 1,0÷1,8	500 -	- 1,6	- 1,2
Температура обробки, °С	-	-	3000	-	2700	1950

Провести точний кількісний аналіз зіставності властивостей матеріалів складно, оскільки кожен розробник використовує різні за властивостями і морфологією волокна, відмінні за способами виготовлення волокнисті каркаси, різнотипне устаткування і різні технологічні схеми організації вуглецевої матриці. Цими причинами обумовлений розкид окремих показників якості матеріалів з однаковою схемою армування, що представляються різними фірмами.

#### 1.4. Керамічні конструкційні матеріали

Конструкційними називають матеріали, що забезпечують цілісність і несучу здатність конструкцій тих чи інших виробів.



Для таких матеріалів важливими, як правило, є фізико-механічні властивості: модулі зсуву і пружності, межі міцності, відносні подовження та ін. У якості конструкційних жароміцних і корозійностійких матеріалів застосовують SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, BeO, MgO, AlN, ZrB<sub>2</sub> та ін.

Використання сучасних конструкційних матеріалів зазвичай обмежується тим, що збільшення міцності призводить до зниження пластичності. Дані по наноконструкціях показують, що зменшення структурних елементів і глибше вивчення фізики деформаційних процесів, які визначають пластичність наноструктурних матеріалів, можуть призвести до створення нових типів матеріалів, що поєднують високу міцність і пластичність.

Аналіз проведених останніми роками вітчизняних і зарубіжних досліджень свідчить про високу перспективність таких основних типів конструкційних наноматеріалів: наноструктурних керамічних і композиційних виробів точної форми, створення наноструктурних твердих сплавів для створення різальних інструментів з підвищеною зносостійкістю і ударною в'язкістю, розроблення наноструктурних захисних термо- і корозійностійких покриттів, формування полімерних композитів з наповнювачами з наночастинками і нанотрубками, які мають підвищену міцність і низьку займистість.

На сьогодні відомо декілька найбільш освоєних технологій компактування і консолідації наноструктурних конструкційних матеріалів.

У лабораторних дослідженнях отримано зразки виробів з нанофазної кераміки (щільність на рівні 98÷99 % теоретичного значення) на основі оксидів алюмінію і ряду перехідних металів. Експериментально підтверджено, що щільна наноструктурна кераміка має підвищену пластичність при порівняно невисоких температурах. Збільшення пластичності при зменшенні розміру частинок викликано зсувним переміщенням нанокристалічних зерен один відносно одного при додаванні навантаження. При цьому відсутність порушення межзернового зв'язку пояснюється ефективним дифузійним перенесенням атомів у приповерхневому шарі частинок. У перспективі підвищена пластичність означає можливість надпластичного формування керамічних

композиційних виробів, що виключає необхідність праце- і енерговитратної фінішної обробки матеріалів високої твердості.

Основними характеристиками конструкційних матеріалів є: модуль Юнга, межа текучості, межа міцності, межа втоми, зносостійкість, в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напруги для гострих концентраторів і тріщин). На відміну від модуля Юнга, який мало залежить від структури матеріалу, решта всіх характеристик структурочуттєві, тобто можуть управлятися за допомогою цілеспрямованої зміни структури, зокрема зміною номенклатури і концентрації структурних дефектів, розмірів зерен, комірок та інших субструктурних одиниць.

Найбільш важливими в практичному відношенні для конструкційних застосувань є матеріали на основі діоксиду цирконію, оксиду алюмінію, а також деякі інші прості і складні оксиди, карбіди, нітриди, бориди.

До керамічних матеріалів належать хімічні сполуки металів з киснем, вуглецем, азотом, бором, кремнієм і всі можливі їх поєднання:  $Me(O_2, C, N_2, B, Si)$ . Іонно-ковалентний тип міжатомного зв'язку визначає специфічність фізичних і механічних характеристик кераміки: високі значення температури плавлення, модуля пружності, твердості, опору повзучості; низькі значення температурного коефіцієнта розширення і теплопровідності; наднизький рівень в'язкості руйнування, опору термоудару і міцності на розтягування.

На сьогодні розвиваються нові напрями використання перспективних керамічних матеріалів, зокрема високотемпературні надпровідники, композиційні керамічні матеріали, спеціальні пористі матеріали, а також біокерамічні матеріали для використання в медицині. Конструкційна кераміка в наш час застосовується при виготовленні автомобільних двигунів різного типу. Це обумовлено рядом таких властивостей, як високе значення температури плавлення і розм'якшення під тиском, стійкість до дії абразивних і агресивних середовищ при низьких і високих температурах, а також величина теплопровідності і щільності. При виготовленні двигунів з кераміки зменшується сумарна маса виробу, витрата палива, вартість.

Спектр сучасних керамічних матеріалів спеціального призначення дуже широкий і різноманітний як за складом, структурою, властивостями (функціями), так і за сферою застосування. З особливою інтенсивністю ведуться в наш час роботи зі створення і застосування конструкційних керамічних матеріалів, тобто матеріалів, придатних до експлуатації при дії одночасно високих температур, механічних навантажень, корозійних середовищ. Це диктується розвитком у першу чергу двигунобудування. Подолання порогу температур вище 1100...1200 °С, як показали розрахунки, дозволяє істотно підвищити ККД двигунів, забезпечити повноту згорання палива, знизити масу двигуна.

Багато керамічних матеріалів на основі оксидів, нітриду і карбіду кремнію, сіалонів мають досить високі міцнісні характеристики при цих температурах ( $\sigma_{\text{виз}} = 100 \div 300$  МПа). Проте проблема крихкості кераміки досі є головною перешкодою її використання в якості конструкційного матеріалу. Саме крихкість, пов'язана з кристалічною будовою кераміки, призводить до низької в'язкості руйнування, низької стійкості до термоударів і низької надійності.

**Кераміко-металічні композиційні матеріали – кермети.** Перші роботи з подолання крихкості кераміки були направлені на створення спеціальних композицій кераміки з металами, так званих керметів. Перші дослідження були направлені на створення керметів для виготовлення різального інструменту з використанням безкисневих сполук. У якості кераміки використовували безкисневі сполуки: карбіди, бориди, нітриди і ін. У твердих сплавах карбід вольфраму-кобальт (ВК-4, ВК-6, ВК-8 та ін.) вдалося отримати високі значення міцності і в'язкості руйнування навіть при невеликому вмісті металу. Проте використовувати ці кермети в якості конструкційного матеріалу неможливо через низьку стійкість до окислення при температурах вище 800...1000 °С. Тому зусилля дослідників були зосереджені на керметах оксид-метал.

Одним з ефективних способів підвищення в'язкості руйнування кераміки є формування різних гетерогенних структур, сприяючих відхиленню траєкторії тріщини, її розгалуженню і, як наслідок, підвищенню дисипації енергії при руйнуванні.

Виконані дослідження показали, що такий ефект може бути досягнутий у керамічних матеріалах з шаруватою структурою, сприяючою розгалуженню тріщини. Досліджували матеріали зі структурними комірками (гранулами):

- з переміжних шарів дрібнокристалічного  $Al_2O_3$  з розмірами кристалів 1...2 мкм (тип матеріалу 1);

- з переміжних шарів дрібнокристалічного  $Al_2O_3$  і технічного глинозему, що складається з пористих сферолітів (тип матеріалу 2);

- з переміжних шарів дрібнокристалічного  $Al_2O_3$  і порожнистих корундових мікросфер діаметром 20...100 мкм (тип матеріалу 3);

- з переміжних шарів дрібнокристалічного  $Al_2O_3$  і металевого хрому (тип матеріалу 4).

При цьому для матеріалів типів 2, 3 спостерігається розповсюдження тріщини по пористих шарах зі сферолітів і порожнистих мікросфер відповідно. Дисипація енергії тріщини, що розповсюджується, у матеріалі типу 3 досягалася за рахунок розкриття порожнистих мікросфер у шарах. Для матеріалів типів 3, 4 характерне пересічення тріщиною шарів усередині комірок з утворенням сходинок. Для матеріалу типу 2 була зафіксована локалізація тріщини на міжшаровій межі. Максимальні значення параметрів  $K_{Ic}$  і питомої роботи руйнування  $\gamma_f$  (табл. 1.19) властиві керметним матеріалам типу 4. Проте при однаковому вмісті металевого хрому в обох матеріалах величина  $\gamma_f$  у шаруватому матеріалі у 2,5 разу перевищує ту саму характеристику дрібнокристалічного матеріалу.

У результаті досліджень встановлено, що для оксиду алюмінію з шаруватою структурою досягнуто максимальні величини параметрів тріщиностійкості  $K_{Ic}$  і  $\gamma_f$ , що дорівнюють  $4,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  і  $250 \text{ Дж/м}^2$  відповідно. Для кермету  $Al_2O_3$ -Cr з шаруватою структурою ці параметри склали  $6,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  і  $1000 \text{ Дж/м}^2$  відповідно (табл. 1.19).

Таблиця 1.19

Параметри тріщиностійкості матеріалів

Тип матеріалу	Відкрита пористість, %	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$\gamma_f$ , Дж/м <sup>2</sup>
1	2	4,0	250

2	12	2,4	100
3	15	2,6	250
4	5	6,0	1000

Руйнування шаруватих матеріалів має дискретний характер і супроводжується галуженням тріщини по міжшарових межах і по межах шаруватих комірок. Кінетичною особливістю руйнування шаруватого матеріалу є наявність стадій прискорення і гальмування тріщини в результаті зміни її орієнтації відносно напрямку дії максимальної розтягувальної напруги. Пластичність керметів з шаруватою структурою істотно перевищує пластичність керметів з традиційною дисперсною структурою, оскільки при випробуванні на стиснення отримано значення граничної деформації 1,6 і 8 % для керметів  $Al_2O_3-Cr$  з дисперсною і шаруватою структурами відповідно.

Представляють інтерес нові методи отримання керметів, такі як об'ємне відновлення для неспалимих анодів  $Cu_2O-Cu$  в процесах високотемпературного електролізу (зокрема алюмінію).

На сьогодні в установках для плавки нікелю, титану, цирконію та ін. металів використовуються тиглі з діоксиду цирконію. Модифікування діоксиду цирконію металами (Ti, Zr, W, Mo, Cr, V, Ni) дозволяє підвищити термостійкість і зняти напругу при термоударах за рахунок металевого прошарку. Тиглі з  $ZrO_2$ , модифікованого титаном, рекомендовані для плавки титану. Розроблено пористий кермет  $Al_2O_3-Al$ , що отримується шляхом *гідротермального окислення* (ГТО) порошкоподібного алюмінію в замкнутому об'ємі прес-форми. Вивчено формування пористої структури керметів залежно від умов їх синтезу.

Існують два найбільш ефективних напрями пошуку міцних, «в'язких» керамічних матеріалів без металевих включень:

1) створення трансформаційнозміцненої кераміки з дисперсними включеннями метастабільної керамічної фази, у результаті мартенситного перетворення якої підвищується міцність і в'язкість кераміки;

2) створення композитів керамічна матриця-керамічне волокно.

**Трансформаційнозміцнені керамічні матеріали.**  
Можливість зміцнення кераміки шляхом формування в її

структурі дефектів у вигляді включень, що знаходяться в метастабільному напруженому стані, була показана на кераміці з оксиду цирконію. Ефект трансформаційного зміцнення кераміки з діоксиду цирконію можна використовувати для підвищення в'язкості інших типів конструкційних керамічних матеріалів, вводячи порошки частково стабілізованого  $ZrO_2$ , підбираючи режими спікання і вивчаючи взаємодію фаз.

Діоксид цирконію існує в трьох поліморфних модифікаціях – моноклінній (М), тетрагональній (Т) і кубічній (К).

Моноклінна низькотемпературна модифікація при нагріві до температури 1200 °С переходить у тетрагональну форму. Цей перехід супроводжується об'ємним стисненням на 4...5 %. При охолодженні до температури нижче 1000 °С відбувається зворотний перехід у моноклінну модифікацію, а також відповідне збільшення об'єму і зниження щільності.

**Моноклінна модифікація**  $ZrO_2$  має параметри ґрат:  $a = 0,517$  нм,  $b = 0,526$  нм,  $c = 0,530$  нм,  $\beta = 80^\circ 8'$  і щільність 5,56 г/см<sup>3</sup>.

**Тетрагональна модифікація**  $ZrO_2$  належить до структурного типу флюориту з параметрами ґрат:  $a = 0,5074$  нм,  $c = 0,5160$  нм, щільність 6,10 г/см<sup>3</sup>. **Кубічна модифікація**  $ZrO_2$  утворюється при 2300 °С без помітних об'ємних змін і є оборотною формою.

Для досягнення високої міцності і особливо тріщиностійкості керамічних матеріалів використовують ефекти, пов'язані з поліморфним перетворенням діоксиду цирконію з метастабільної тетрагональної модифікації в стабільну моноклінну. Таке перетворення ініціюється зовнішніми механічними навантаженнями і призводить до необоротних витрат роботи при деформації і руйнуванні матеріалу. У системах з дисперсними частинками діоксиду цирконію отримано унікальні матеріали, що мають міцність при вигині вище 1500 МПа і тріщиностійкість  $K_{Ic}$  більше 30 МПа·м<sup>1/2</sup>. Вони мають також підвищену стійкість до повільного зростання тріщини і термостійкість.

Більшістю експериментів доведено, що М-Т-перетворення  $ZrO_2$  є бездифузійним (мартенситним). Виняток становлять тверді розчини в системі  $ZrO_2$ - $HfO_3$ , поліморфне перетворення в яких при високих температурах протікає за участю дифузії.

За мікроструктурною ознакою розрізняють три типи керамічних матеріалів, трансформаційнозміцнених діоксидом цирконію:

- частково стабілізований діоксид цирконію (ЧСЦ), що містить виділення тетрагональної модифікації  $ZrO_2$  (Т- $ZrO_2$ ) у матриці з кубічного  $ZrO_2$ ;

- матеріали, що містять діоксид цирконію в керамічній матриці, що відрізняється за складом, наприклад в  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $ZnO$ ,  $SiC$ ;

- полікристалічний тетрагональний діоксид цирконію (ПТЦ) з ультрадисперсною структурою.

Ефект трансформаційного зміцнення був вперше отриманий для  $ZrO_2$ , частково стабілізованого оксидом кальцію. Стабілізація  $ZrO_2$  досягається перетворенням тетрагональних ґрат у стійку при всіх температурах кубічну і супроводжується утворенням твердих розчинів (типу заміщення) деяких оксидів-стабілізаторів з  $ZrO_2$ . Такі тверді розчини з обмеженою розчинністю утворюють ряд оксидів  $CaO$ ,  $MgO$  і  $Y_2O_3$ , іонні радіуси яких складають (нм):  $Ca^{2+} - 0,106$ ;  $Mg^{2+} - 0,078$ ;  $Zr^{4+} - 0,087$ ;  $Y^{3+} - 0,016$ .

У системі  $ZrO_2$ - $CaO$  утворюється одна бінарна сполука – цирконат кальцію  $CaO \cdot ZrO_2$ , що плавиться при  $2330\text{ }^\circ\text{C}$ . Ця сполука має важливе значення в технології виробництва виробів з  $ZrO_2$ . У системі  $ZrO_2$ - $MgO$  утворюються тверді розчини (до 40 %  $MgO$ ) з кубічними ґратами, у яких відсутні поліморфні перетворення. Окрім катіонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , стабілізуючу дію на ґрати  $ZrO_2$  мають катіони  $Th^{4+}$  ( $r = 0,095$  нм),  $Ce^{4+}$  ( $r = 0,102$  нм) та ін. Стабілізований діоксид цирконію, що є твердим розчином стабілізуючого оксиду ( $CaO$ ,  $MgO$  і ін.) у  $ZrO_2$  і має кристалічні ґрати кубічної форми, зазвичай називають кубічним  $ZrO_2$ . Проте не треба забувати, що це не чистий діоксид цирконію.

Практично для стабілізації  $ZrO_2$  застосовують  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ , проте допустимо вводити відповідний катіон через солі ( $CaCO_3$ ,  $CaCl_2$  та ін.).

Найбільше значення для практичного використання мають ЧСЦ-матеріали, що містять 8...9 % (мол.)  $MgO$ . ЧСЦ-кераміку отримують спіканням при температурах, що відповідають однофазній області існування кубічної модифікації твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Швидкість охолодження від

температури спікання має вирішальний вплив на властивості кераміки. Швидкість охолодження повинна бути такою, щоб відбувалося рівномірне виділення частинок T-ZrO<sub>2</sub> в межах крупних (30...60 мкм) зерен кубічної фази K-ZrO<sub>2</sub>.

Якщо швидкість охолодження недостатньо велика і відбувається укрупнення частинок T-ZrO<sub>2</sub>, то це призводить до їх перетворення на моноклінну модифікацію (M-ZrO<sub>2</sub>), оскільки існує критичний розмір виділень T-ZrO<sub>2</sub>, які можуть зберігатися в кубічному твердому розчині, не зазнаючи фазового перетворення на моноклінну модифікацію.

Температура  $M_s$  мартенситного перетворення T→M залежить від розміру частинок T-ZrO<sub>2</sub>. Для того щоб  $M_s$  відповідала кімнатній температурі, діаметр частинок T-ZrO<sub>2</sub> повинен бути не більше 0,2 мкм. Реально вказане досягається різким переохолодженням кераміки до субевтектоїдних температур. У цьому випадку кристалізація T-ZrO<sub>2</sub> відбувається за класичним механізмом, що включає процеси гомогенної нуклеації, тоді як при повільному охолодженні відбувається гетерогенна нуклеація і виділення по межах зерен.

На механічні властивості ЧСЦ-кераміки можна впливати за допомогою термічної обробки в субевтектоїдній області або так званого субевтектоїдного старіння. Зокрема кераміку, що містить 8,4 % (мол.) CaO, рекомендується після спікання при 1800 °C і швидкого охолодження піддавати повторній термообробці при 1300 °C. Термообробка призводить до зміни розміру виділень T-ZrO<sub>2</sub>, а також до утворення додаткових продуктів евтектоїдного розпаду. Змінюючи таким чином розмір частинок T-ZrO<sub>2</sub>, можна впливати на ефективність зміцнення. Розмір виділень T-ZrO<sub>2</sub> 100 нм відповідає втратам когерентності їх зв'язку з кубічною матрицею, температурі  $M_s$ , зниженої до величини, що приблизно дорівнює кімнатній температурі, і оптимальним механічним властивостям ЧСЦ-кераміки.

Кінетика зростання виділень T-ZrO<sub>2</sub> і, отже, умови субевтектоїдної термообробки залежать від концентрації стабілізуючої добавки. У системі ZrO<sub>2</sub>-CaO, наприклад, при вмісті 4 % (мас.) CaO оптимальний час старіння при температурі 1300 °C складає близько 60 год. Подальше збільшення тривалості термообробки призводить до «перестаріння» кераміки і зниження



рівня механічних властивостей. Із збільшенням концентрації СаО в послідовності 3,3; 3,6; 4,0; 4,5 % (мас.) оптимальна тривалість старіння підвищується від ~ 17 до 120 год. Але при цьому величина ефекту зміцнення, що досягається, має тенденцію до зниження.

У системі  $ZrO_2$ -MgO ситуація складніша. Після спікання кераміку піддають швидкому охолодженню (швидкість приблизно 500 °С/год), внаслідок чого відбувається утворення тонких виділень Т- $ZrO_2$  еліпсоїдної форми з розміром по великій осі 30...60 нм. Значення  $M_s$  для таких виділень завжди нижче за кімнатну температуру, так що для досягнення ефекту зміцнення необхідна додаткова термообробка. Проведена по оптимальних режимах, така термообробка повинна призводити до укрупнення виділень Т- $ZrO_2$  до розміру приблизно 180 нм.

У структурі ЧСЦ в системі  $ZrO_2$ -MgO разом з первинними тонкодисперсними частинками Т- $ZrO_2$  є і грубодисперсні нерівномірно розташовані, а також вторинні тонкодисперсні, розташовані в тілі зерна частинки Т- $ZrO_2$ , що виділяються в процесі безперервного охолодження.

Крупні частинки не впливають на міцність ЧСЦ, але сприяють підвищенню тріщиностійкості, беручи участь у процесах зміни траєкторії тріщини і утворення містків зв'язку (перекриття тріщини). Термообробкою на субевтектоїдне старіння ЧСЦ в системі  $ZrO_2$ -MgO отримують матеріали, що мають одне з найвищих значень тріщиностійкості  $K_{Ic}$  для відомих керамічних матеріалів. Таку термообробку проводять при температурі близько 1100 °С. У процесі старіння відбуваються структурні перетворення: частковий розпад матричної фази К- $ZrO_2$  кубічної модифікації в області меж зерен і пор; формування виділень впорядкованої фази  $Mg_2Zr_5O_{12}$  ( $\delta$ -фази) по межах К- $ZrO_2$ /Т- $ZrO_2$ ; додаткове виділення дуже тонкодисперсних частинок Т- $ZrO_2$ ; часткове перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  при охолодженні. За останній процес відповідальні спотворення ґрат на межах розділу, що виникають у результаті виділення частинок  $\delta$ -фази.

Іншою, найбільш детально вивченою системою для отримання високоміцної ЧСЦ-кераміки є система  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . Вміст стабілізуючої добавки в Y-ЧСЦ складає 3...6 % (мол.).

Термообробка для гомогенізації і випалення зазвичай проводяться при температурах 1700 °С і вище. У результаті спечений Y-ЧСЦ має структуру розміром зерна 50...70 мкм, у якому присутні виділення двох тетрагональних фаз T-ZrO<sub>2</sub> і T'-ZrO<sub>2</sub>, що кристалізуються згідно з діаграмою фазової рівноваги. T'-ZrO<sub>2</sub> з високим вмістом стабілізуючої добавки може розкладатися з виділенням стабільної кубічної і метастабільної T-ZrO<sub>2</sub> фаз.

На рис. 1.4 наведена залежність  $K_{Ic}$  і об'ємної частки  $V_T$  тетрагональної фази від вмісту Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кераміці ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отриманої спіканням при 1650 °С суміші субмікронних порошоків ZrO<sub>2</sub> і нітрату ітрію.

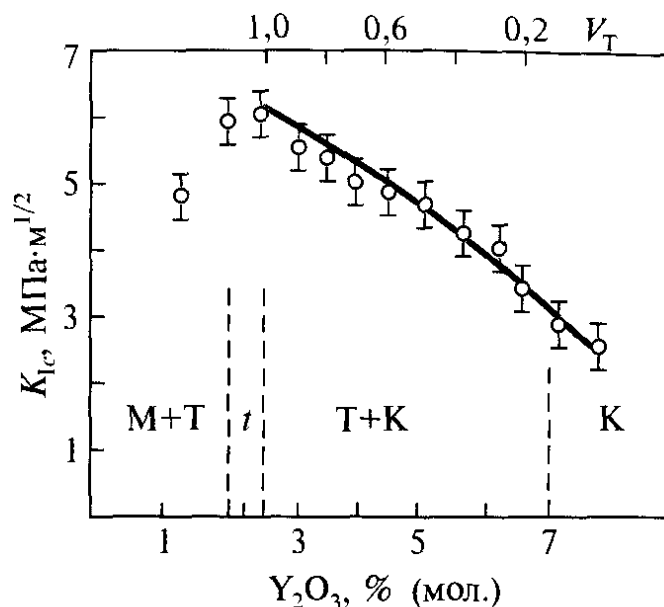


Рис. 1.4. Вплив вмісту Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і відповідної зміни об'ємної частки T-ZrO<sub>2</sub> ( $V_T$ ) на в'язкість руйнування кераміки ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Як видно, максимальне збільшення  $K_{Ic}$  досягається в однофазних матеріалах зі структурою тетрагонального твердого розчину. Тому, не дивлячись на спочатку великий інтерес до Y-ЧСЦ, основний розвиток отримали роботи в галузі створення матеріалів Y-ПТЦ, що мають надвисокі значення міцності (вище 1500 МПа).

Інший основний тип трансформаційнозміцнених матеріалів являють собою керамічні матеріали, у яких розподілено дисперсні частинки T-ZrO<sub>2</sub>. Перші дослідження в цьому напрямі були зроблені Клауссеном на системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T-ZrO<sub>2</sub>, що

продемонстрували зміну температури  $M_s$  для частинок Т-ZrO<sub>2</sub>, що знаходяться в алюмооксидній матриці, залежно від розміру цих частинок. Матеріали в системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т-ZrO<sub>2</sub> характеризуються поєднанням високих значень міцності (600...1200 МПа) і тріщиностійкості (до 12 МПа·м<sup>1/2</sup>).

За мікроструктурою всі матеріали в системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> можуть бути поділені на декілька типів: з дисперсними частинками нестабілізованого ZrO<sub>2</sub>; з дисперсними частинками ЧСЦ; з агломерованими частинками ЧСЦ.

На рис. 1.5, а показана залежність тріщиностійкості  $K_{Ic}$  і міцності  $\sigma_s$  при вигині матеріалів на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від об'ємного вмісту дисперсних частинок ZrO<sub>2</sub>. Немонотонність зміни  $K_{Ic}$  при одночасному безперервному зниженні міцності матеріалу пояснюють тим, що основним механізмом дисипації енергії є мікророзтріскування, що ініціюється перетворенням Т-ZrO<sub>2</sub>→М-ZrO<sub>2</sub>.

Виходячи з цього було зроблено припущення, що для досягнення максимального ефекту підвищення  $K_{Ic}$  необхідно, щоб дисперсні частинки Т-ZrO<sub>2</sub> мали розмір більше за деякий критичний розмір  $R_c$ , який визначається з умови утворення мікротріщини біля включення:

$$R_c = 15 \cdot K_{Ic}^2 / \rho_0^2, \quad (1.1)$$

де  $\rho_0$  – гідростатичний тиск на межі поділу частинка/матриця, обумовлене Т→М-перетворенням.

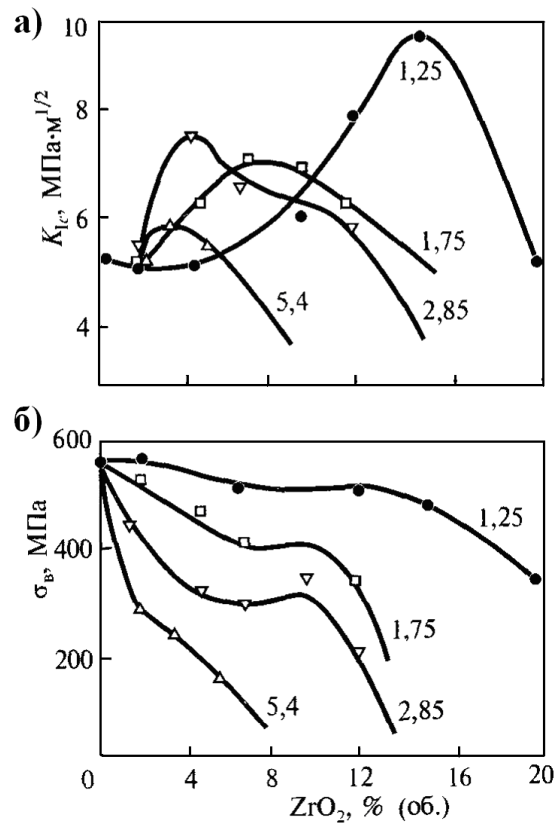


Рис. 1.5. Залежність міцності  $\sigma_s$  і тріщиностійкості  $K_{Ic}$  кераміки  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  від об'ємного вмісту частинок  $ZrO_2$ , мкм:  
1 – 1,25; 2 – 1,75; 3 – 2,85; 4 – 5,4

Для систем з нестабілізованим діоксидом цирконію експериментально встановлено, що критичний розмір  $R_c$  частинок  $T$ - $ZrO_2$ , при якому ініціюється мікророзтріскування  $Al_2O_3$ -матриці, залежить від термічної передісторії матеріалу і від вмісту  $ZrO_2$ , що вводиться в композит. Від цих же чинників залежить і розмір мікротріщин, що утворюються. Якщо об'ємний вміст частинок  $ZrO_2$  певного розміру менше за критичний, мікротріщини, що утворюються, є стабільними і їх коалесценція не відбувається.

При подальшому збільшенні вмісту  $ZrO_2$  відстань між мікротріщинами зменшується і відбувається їх спонтанна коалесценція, що призводить до різкого зниження міцності. Тріщиностійкість матеріалу при цьому не знижується. Критичний вміст частинок  $ZrO_2$  зростає зі зменшенням їх розміру (рис. 1.5, б).  $Al_2O_3$ -кераміка, що містить дисперсні частинки нестабілізованого  $ZrO_2$ , проявляє при руйнуванні зростаючі  $R$

-криві, обумовлені утворенням і розвитком зони мікророзтріскування біля вершини магістральної тріщини.

Температура мартенситного  $T \rightarrow M$  перетворення в  $ZrO_2$  може бути знижена до рівня кімнатної температури за рахунок формування ультрадисперсної структури. Такі матеріали, що практично повністю складаються з  $T-ZrO_2$  (ПТЦ), мають унікально високі характеристики міцності. У якості стабілізаторів у цих матеріалах використовують добавки  $Y_2O_3$  (Y-ПТЦ) або  $CeO_2$  (Ce-ПТЦ).

Однією з основних проблем при їх виготовленні є інгібування зростання зерна при спіканні або гарячому пресуванні, щоб запобігти  $T \rightarrow M$  перетворенню при охолодженні. З цією метою в ПТЦ вводять добавки, такі як  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$ , що розподіляються по межах зерен і уповільнюють їх зростання.

Подальше підвищення міцності Y-ПТЦ до рівня 2000...2400 МПа (при рівні тріщиностійкості 3,5...6 МПа·м<sup>1/2</sup>) досягається введенням в Y-ПТЦ 5...30 % (мол.)  $Al_2O_3$ . Проте введення  $Al_2O_3$  не усуває проблему деградації міцності в результаті старіння при температурах приблизно 300 °С у вологій атмосфері. Більш того, у цій області температур матеріали Y-ПТЦ- $Al_2O_3$  найбільш чутливі до сповільненого руйнування при статичній втомі. Мікрорентгеноструктурним аналізом підтверджено, що причиною вказаного є  $T \rightarrow M$  перетворення, що найінтенсивніше відбувається при 300...350 °С.

Стабілізація тетрагональної модифікації  $ZrO_2$  діоксидом церію досягається в інтервалі концентрацій 12...20 % (мол.)  $CeO_2$ . Перевагою матеріалу Ce-ПТЦ порівняно з матеріалами Y-ПТЦ є значно вища стабільність перших.

На закінчення можна зазначити, що трансформаційно-зміцнені матеріали особливо перспективні для експлуатації в області відносно невисоких температур, але при великих навантаженнях, ніж конструкційна кераміка на основі SiC і  $Si_3N_4$ . Подальшого підвищення граничних робочих температур можна чекати, якщо в матеріалах розглянутого класу підвищити температуру  $M_s$ , що можливо, зокрема, при заміні  $ZrO_2$  на тверді розчини в системі  $ZrO_2-HfO_2$ , а також використання інших тугоплавких сплавів (табл. 1.20).

Таблиця 1.20

Властивості кераміки на основі чистих оксидів

Оксид	$T_{пл}$ , °C	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	КТР, К <sup>-1</sup>	$\lambda$ , Вт/м·К	$\rho$ , Ом·см
Al <sub>2</sub> O	2050	3,98	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$	25...30	$10^{14} \dots 10^{15}$
MgO	2800	3,58	$13,4 \cdot 10^{-6}$	$\sim 25$	$10^{12} \dots 10^{13}$
BeO	2570	3,2	$\sim 9 \dots 10 \cdot 10^{-6}$	220...250	$10^{12} \dots 10^{13}$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2400	5,06	$7,2 \cdot 10^{-6}$	8,5...10	$10^{12} \dots 10^{13}$
ZrO <sub>2</sub>	2700	6,1	$8 \dots 10 \cdot 10^{-6}$	1,9...2,4	$10^{12} \dots 10^{13}$

У табл. 1.21 наведено властивості трансформаційно-зміцненої кераміки на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію.

Таблиця 1.21

Властивості трансформаційнозміцненої кераміки на основі діоксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом магнію

Властивість	Темпера- тура, К	Фірмове позначення матеріалу			
		MS*	TS*	ZIRCON, L*	ZIRCON, H*
1	2	3	4	5	6
Щільність $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	290	5750	5700	5500	
Міцність при стисненні $\sigma_{cm}$ , МПа	290	1850	1800	1900	
	970	-	1750	-	-
Міцність при вигині $\sigma_s$ , МПа	290	690	600	410	240
	1090	370	350	-	-
Критичний коефіцієнт інтенсивності напруг, тріщиностійкість $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	290	9	8...15	11	7
	720	6,5	6,0	-	-
	1100	5		-	-
	290	21,5	21,0	-	-
	1100	8,3		-	-
Коефіцієнт Пуассона $\nu$	290	0,23		-	-
Твердість за Роквеллом $HRC$	290	-		-	50
Термостійкість $\Delta T$	-	300		500	-

Продовження табл. 1.21

1	2	3		4	5
Модуль Юнга $E$ , ГПа	290	205		200	
	950	-	-	1800	
Твердість за Віккерсом $HV$ , ГПа	290	112	102	110	105
	950	-	-	5,0	
Термічний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha$ , $K^{-1}$	300...800·10 <sup>-6</sup>	10,1·10 <sup>-6</sup>	8,9·10 <sup>-6</sup>	5,5·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>
Теплопровідність $\lambda$ , Вт/(м·К)	290	1,8	2,2	2,0	
Коефіцієнт тертя по сталі	950	0,17		-	-
Теплоємність $C_p$ , Дж/(моль·К)	-	50,8		-	-
Питомий електроопір $R$ , Ом·м	290	29000	-	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>
*MS – максимально міцний, TS – максимально термостійкий, L – максимально міцний, H – максимально термостійкий.					

**Волокнисті керамічні композиційні матеріали.** Найбільш ефективним способом підвищення тріщиностійкості кераміки є її армування. Відомі дані про підвищення рівня тріщиностійкості  $K_{Ic}$  керамічних композитів, наприклад матеріалу в системі SiC-C французької фірми «SEP» Sepcarbonix до 30 МПа·м<sup>1/2</sup>, тобто до рівня ряду промислових алюмінієвих сплавів і чавуну. Армування має ряд переваг і порівняно з ефектами, що досягаються в трансформаційнозміцнених керамічних матеріалах, оскільки ефект армування реалізується в широкому діапазоні температур.

Загальний вигляд деформаційних кривих для металів, крихкої кераміки і кераміки, зміцненої волокном, подано на рис. 1.6.

У табл. 1.22 наведено властивості композиційних матеріалів, зміцнених керамічними волокнами.

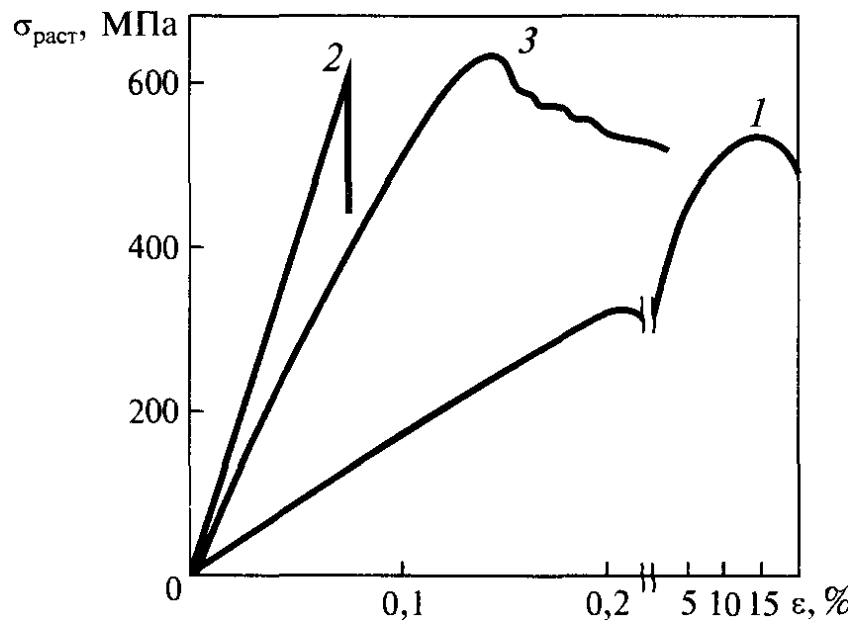


Рис. 1.6. Деформаційні криві для металів (1), крихкої кераміки (2) і кераміки, зміцненої волокном (3)

Створення композитів «керамічна матриця-керамічне волокно» стримується відсутністю продуктивних методів отримання довгомірних керамічних волокон, що мають високі значення міцності. Це монокристалні або полікристалічні безпористі волокна. Особливий інтерес представляють композити «керамічна оксидна матриця-керамічне оксидне волокно» з погляду використання їх у ГТД при температурах вище 1500 °С в окислювальному середовищі.

Основні напрями отримання композиційних керамічних матеріалів, що поєднують у собі високу міцність і в'язкість руйнування, пов'язані з виготовленням спеціальних ультрадисперсних керамічних порошків (розмір частинок менше 1 мкм), зокрема композиційних з високими вимогами за хімічною чистотою, розробленням способів їх формування і спікання для зниження процесу агломерації цих порошків і зміни кінетики зростання зерен при рекристалізації.

Це важливо і для нової сфери застосування кераміки в якості біоінертного конструкційного матеріалу, що працює в парах тертя тазостегнових, колінно-суглобових і інших протезів. Окрім біоінертності, до таких матеріалів висуваються жорсткі вимоги за хімічною чистотою, міцністю (500...1000 МПа), надійністю, шорсткістю поверхні (0,2...0,8 мкм).



Таблиця 1.22

Властивості композиційних матеріалів з керамічною матрицею, зміцнених керамічними волокнами

Матеріал матриці	Армуючий компонент	Метод отримання	Межа міцності, МПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Робоча температура, °С
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Без армування	ГП	500	4	1400
ZrO <sub>2</sub> (PSZ)	Без армування	ГП	600÷800	6÷8	1600
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Без армування	ГП	300÷800	8÷10	1400
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	C-SiC (40 %)	ГП	700÷1080	6,5÷13,2	1650
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C-SiC (40 %)	ГП	500÷650	10	1400
Муліт	C-SiC (40 %)	ГП	180	7	1350
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nicalon	ХПП*	497	9,5	1300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Муліт (50 %)	ГП	370÷400	-	1250
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Скловолокно	ГП	700÷1000	10÷20	1000
SiO <sub>2</sub>	SiC	ГП	190	6,5	1000
LAS	SiC (46 %)	ГП	410	-	600
Кордієрит	SiC	ГП	260	4	1200
SiC	Без армування	ГП	250	4	1000
SiC	Муліт (30 %)	ГП	350	6,5	1100
SiC	SiC	ХПП*	250÷450	10	1100÷1300
SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35 %)	ГП	310	7,1	1250
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Без армування	ГП	450÷600	5	1200
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC (35 %)	ГП	600÷1200	9÷11	1200÷1400
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC (20 %)	ХПП*	800÷1050	12,5	1250÷1350
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (25 %)	ХПП*	740	6÷9	1300÷1400

\*ХПП – хімічне просочення полімерами.

## 1.5. Керамічні функціональні матеріали

**Функціональними** називають матеріали, що характеризуються яскраво вираженою властивістю і призначені для створення спеціалізованих виробів і пристроїв. Це можуть бути матеріали з особливими фізичними властивостями, наприклад електричними, магнітними, тепловими, оптичними, п'єзоелектричними та іншими.

До функціональних матеріалів належать акумулятори енергії, накопичувачі водню, каталізатори, сенсорні матеріали – ті, що перетворюють ті або інші зовнішні дії в електричні сигнали або змінюють свої розміри, фотоелектричні, п'єзоелектричні та інші. Як функціональні матеріали кераміку застосовують, наприклад, у якості резисторів – NbC, SiC; фільтрів (пористих виробів) – ZrO<sub>2</sub>, ZrC, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, термоелементів ZrB<sub>2</sub>, TiC, електродів SiC, LaB<sub>6</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ін.

З численного ряду функціональних матеріалів широке застосування знаходить **п'єзосегнетоелектрична** кераміка.

Широко використовується в радіоелектроніці, гідроакустиці і побутовій техніці сегнето- і п'єзоелектрична кераміка завдяки своїй унікальній здатності реагувати на будь-яку фізичну дію є особливим класом спеціальних керамічних матеріалів, для виготовлення яких застосовують різні технологічні процеси.

Початковою сировиною для отримання п'єзокераміки служать штучно синтезовані хімічні сполуки, що є сегнетоелектриками. Найбільш поширені в наш час типи сегнетоелектричної кераміки – однофазні керамічні матеріали на основі окремих сполук (титанат барію), подвійних або потрійних твердих розчинів (цирконат-титанат свинцю). Схильність до утворення твердих розчинів з необмеженою розчинністю використовують для коректування параметрів сегнетокерамічних матеріалів. При введенні малої кількості модифікуючих добавок структура кераміки на основі твердих розчинів змінюється несуттєво, тоді як електрофізичні характеристики змінюються істотно (у деяких випадках на порядок).

Цим пояснюється безліч розроблених складів для різних практичних застосувань.

Існує взаємозв'язок складу, структури, умов отримання кисневмісних сполук (твердих розчинів) з електрофізичними властивостями п'єзокерамики.

У керамічному матеріалі унаслідок особливостей технології його виготовлення завжди існують внутрішні і зовнішні дефекти у вигляді пор, включень, мікротріщин. Пори є одним з чинників, що мають істотний вплив на процес руйнування кераміки. Вплив пор неоднозначний і залежить від їх кількості, форми, розмірів і просторової орієнтації. Як правило, пори локалізуються на межах зерен, особливо на ділянках стиковки декількох зерен. Навіть у матеріалах, що мають високу щільність (більше 99 %), спостерігаються залишкові мікропори, розташовані переважно по межах зерен. Пори є концентраторами напруги і можуть викликати зміну траєкторії тріщини, яка розповсюджується в найбільш слабких місцях, якими служать межі зерен. Джерелом руйнування можуть бути мікропори усередині зерен. Розмір пор, що ініціюють руйнування в керамічних матеріалах, складає  $20\div 200$  мкм.

Залежність діелектричної проникності від морфології пор і розміру зерна кераміки на основі титанату барію досліджена вченими. Встановлено, що зі зростанням відносної пористості від 0 до 0,05 величина діелектричної проникності зменшується лінійно з незначним нахилом. При збільшенні відносної пористості від 0,1 до 0,2 нахил кривої діелектричної проникності збільшується, а сама діелектрична проникність зменшується. Наявність протяжних (крізних) пор також призводить до зменшення діелектричної проникності.

Визначальну роль в отриманні кераміки з високими показниками діелектричної проникності відіграє мінімізація її залишкової пористості. Високі значення діелектричної проникності спостерігаються навіть для грубозернистої кераміки (розмірами зерен від 1,2 до 60 мкм) за умови досягнення 99 % щільності від теоретичної. У той же час при зниженні щільності кераміки приблизно до 82 % діелектрична проникність зразків з середнім розміром зерен менше 1 мкм знижується значно.

Дрібнозерниста кераміка має ряд особливостей, що яскраво виявляються в області фазового переходу. Наприклад, із зменшенням розміру кристалітів (областей когерентного

розсіяння) зростають мікродеформації, які можуть служити причиною придушення сегнетоелектричних властивостей. Тобто діелектрична проникність і величина зерна неоднозначно пов'язані: можливо, що діелектричні властивості пригнічуються при малому зерні. Підтвердженням цього служить дослідження, у якому експериментально показано, що діелектрична проникність титанат-барієвої кераміки зменшується при зниженні розмірів її зерен. При температурі 70 °С на частоті 10 кГц для керамічного  $\text{BaTiO}_3$  діелектрична проникність зменшується від  $\epsilon = 2520$  до  $\epsilon = 780$  для зразків з середньою величиною зерна відповідно  $d = 1200$  нм і  $d = 50$  нм.

Також великий вплив на електрофізичні параметри має однорідність мікроструктури. При експериментальному розгляді формування петлі гістерезису в кераміці на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС) показано, що чим менше дисперсія розподілу зерен по розмірах, тим більше вірогідність того, що процеси переполяризації пройдуть з меншою механічною напругою.

Щільність кераміки  $\rho$ , відносна діелектрична проникність  $\epsilon^T$ , тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg} \delta$ , механічна добротність  $Q_m$ , розмір і дисперсія розподілу зерен по розмірах, розмір і дисперсія розподілу пор по розмірах є критичними характеристиками при отриманні п'єокераміки.

Не дивлячись на значні досягнення попередніх численних розробок, прогрес у вдосконаленні вказаних матеріалів останніми роками знизився. Це пояснюється тим, що можливості поліпшення електрофізичних властивостей п'єокераміки шляхом зміни хімічного складу практично вичерпані. Внаслідок цього на перший план виступає завдання пошуку нових прийомів вдосконалення структури і морфології вже існуючих матеріалів, яке може вирішуватися, зокрема, за рахунок застосування різних фізичних дій як при приготуванні початкових порошків, так і в процесі виготовлення кераміки. Такими прийомами можуть бути, зокрема, методи компактування сухих НП, що забезпечують рівномірний розподіл щільності в пресуваннях складної форми без застосування яких-небудь пластифікаторів, що є потенційними джерелами домішок і додаткової пористості в

виробах, що спікаються, мінімізацію внутрішніх напруг і макродефектів (розшарування, тріщини).

Більшість п'єзокерамічних порошків також відрізняються поганою формованістю, високою жорсткістю і низькою міцністю пресувань, що примушує використовувати для виробництва виробів з них енергоємні і специфічні способи формування або традиційні методи формування порошків з великим вмістом пластифікаторів, що мають негативний вплив на їхні експлуатаційні властивості.

*Оптично прозора кераміка* належить до класу функціональної кераміки. Прозорі керамічні матеріали мають практично безпористу структуру. Через це матеріали виявилися здатними пропускати світло, зберігаючи при цьому інші властивості, властиві керамічним матеріалам аналогічного типу, а в ряді випадків і перевершуючи їх. Так, у результаті високої щільності і відсутності в більшості прозорих керамічних матеріалів склоподібної фази ці матеріали не тільки стійкіші порівняно зі звичайними керамічними матеріалами до дії агресивних середовищ, але і мають високий клас чистоти поверхні при їхній механічній обробці. Поєднання світлопрозорості, високої щільності і можливості отримання виробів з високим класом чистоти поверхні сприяло тому, що сфери застосування прозорих керамічних матеріалів значно розширилися порівняно з використанням звичайних матеріалів аналогічного складу.

До прозорих керамічних матеріалів, що знайшли досить широке застосування, слід віднести кераміку на основі оксиду алюмінію. Цю кераміку застосовують як матеріал для виготовлення випромінювальних трубок-оболонок натрієвих ламп високого тиску. Останні характеризуються підвищеною світловою віддачею порівняно з галогенними, ртутними лампами і лампами розжарювання і тому більш економічні.

Менш широке застосування, обумовлене дорожнечою початкової сировини, складністю технологічного процесу, що вимагає спеціального устаткування, знаходять матеріали на основі оксидів ітрію і магнію, двоокису цирконію, алюмомагнезійальної шпинелі, оксиду берилію, двоокису титану та інших складів.

Поява прозорих керамічних матеріалів обумовлена потребами нових галузей техніки, а також пов'язано зі створенням спеціальних приладів, що працюють в умовах нічного бачення, агресивних середовищ, високих температур, підвищеного тиску і так далі. Використання скла для цих цілей обмежувало можливості приладів.

Точне визначення терміну «прозора» кераміка відсутня. Японські дослідники цим терміном визначають матеріал, що отриманий спіканням з неорганічних порошків і має таку прозорість, коли через неполіровану пластинку завтовшки в 1 мм, що лежить на листі паперу з текстом, можна читати букви, що відповідає світлопроникності більше 40 %. Ряд інших дослідників перевагу віддає терміну «світлопропускна» кераміка, на відміну від прозорого скла. Кераміка, що пропускає світлові промені, набуває все більшого значення у світлотехніці, оптиці, спеціальному приладобудуванні, радіоелектроніці, а також у техніці високих температур.

Основними чинниками, що істотно впливають на прозорість кераміки, є кристалічна багатофазність (гетерогенність), характер структури, взаємне розташування кристалів, їх розмір, наявність склоподібної і газової фаз.

Найбільш сприятливою кристалічною структурою є та, у якій відмінність коефіцієнтів заломлення по оптичних осях дорівнює нулю, тобто відсутня анізотропія. Це – **кубічна сингонія**, у якій коефіцієнти заломлення кристалів по осях рівні між собою. Орієнтація кристалів (у разі некубічної сингонії) підвищує світлопропускання кераміки, безладне, хаотичне розташування їх призводить до зниження прозорості, оскільки відбувається розсіювання світла, а не спрямоване його проходження. Істотний вплив на розсіювання світла має розмір кристалів.

Максимальне розсіювання має місце в разі, коли довжина хвилі падаючого світла відповідає розміру кристалу. У зв'язку з цим для керамічного матеріалу, що пропускає світло у видимій області спектра з довжинами хвиль від 0,4 до 0,8 мкм, необхідно уникати наявності кристалів з розміром від 0,4 до 0,8 мкм. Присутність склоподібної фази в керамічному матеріалі з коефіцієнтом заломлення, як правило, що відрізняється від

коефіцієнта заломлення кристалічної фази, знижує прозорість. Особливо негативний вплив на світлопропускання має газова фаза (пори). Обумовлено це тим, що показник заломлення газової фази різко відрізняється від показника заломлення кристалічних фаз. Так, для кристалів оксиду алюмінію він складає 1,76, для повітря 1,0.

Світлопропускання для кераміки з полікристалічного оксиду алюмінію залежить від пористості, товщини зразка, виду і кількості добавок і домішок у кераміці, діаметра кристалів, довжини хвилі падаючого світла. Окрім вказаного, одним з важливих чинників, що впливають на прозорість монофазної кераміки, є її показник заломлення. Чим вище показник заломлення керамічного матеріалу, тим більшим є при зменшенні довжини хвилі падаючого світла його віддзеркалення від абсолютно гладкої поверхні прозорого матеріалу.

Сфери застосування прозорих керамічних матеріалів визначаються не тільки здатністю їх пропускати світло, але і всім комплексом інших робочих властивостей, що властиві цим матеріалам: вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних середовищ, термомеханічними і електричними властивостями, наявністю або відсутністю пористості і так далі. Проте переважно визначальною властивістю в застосуванні кераміки все-таки є її прозорість з урахуванням найважливіших для кожного конкретного випадку інших вказаних властивостей. Прозора кераміка використовується у світлотехніці (виготовлення натрієвих ламп), в інструментальній оптиці (лінзи, детектори, фільтри, лазери). Для цих цілей використовується кераміка «Лукалокс», берилієва кераміка, «Іттралокс».

Останніми роками велика увага приділяється розробленню прозорої полікристалічної кераміки завдяки її високим оптичним і термомеханічним властивостям і можливості допірування в широких концентраційних межах рідкоземельними іонами.

Одним з важливих напрямів на цьому шляху є створення високопрозорої кераміки  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  (ітрій-алюмінієвий гранат, активований неодимом),  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (оксид ітрію, активований неодимом, є твердим розчином неодиму в кубічному оксиді ітрію) і з інших оксидів – активних середовищ твердотільних лазерів. Перевага лазерної кераміки перед монокристалами – великі

розміри, можливість створення багатошарових елементів з великою концентрацією активних центрів і значно менша вартість.

Основою для створення високопрозорої кераміки є нанопорошки, що отримуються різними методами. Ці нанопорошки повинні бути слабоагломерованими. Іншою важливою умовою для отримання прозорої кераміки є необхідність повного видалення пор у процесі спікання порошкової заготовки.

Одним зі шляхів видалення пор є застосування методів пресування порошків – це метод гарячого пресування і сухого пресування з ультразвуковою дією. Застосування ультразвуку при ущільненні нанопорошків дозволило підвищити прозорість кераміки і знизити коефіцієнт ослаблення випромінювання в ній на певній довжині хвилі. Вимоги, виконання яких необхідне для синтезу оптичної кераміки високої якості: використання матеріалів кубічної сингонії, забезпечення міжкристалітних меж на рівні зразкового 1 нм, вміст пор і включень у кераміці  $< 1 \div 10$  млн<sup>-1</sup> (російський еквівалент позначення ppm-part per million – частини на мільйон). Використання матеріалів з кубічною сингонією визначається тим, що в кубічних кристалах переважає механізм однорідного розширення енергетичних ліній. Виконання двох інших вимог необхідно для забезпечення прозорості кераміки. Великою є роль досконалих міжкристалітних меж у забезпеченні процесів енергетичного розсіяння і дифузії.

Експериментальні дослідження показали, що подальше поліпшення оптичних і лазерних характеристик нанокристалічної кераміки буде ускладнено без фундаментальних знань про властивості і структуру меж між зернами, товщину, склад цих меж, оскільки міжзернові межі і пори матеріалу кераміки визначають втрати лазерного випромінювання в матеріалі кераміки. У циклі робіт висунуто припущення про механізм утворення високопрозорої кераміки на підставі аналізу тонкої морфології зерен і кристалографічних особливостей міжзернових меж і їхніх потрійних стиків. Зроблено припущення, що в основі механізму утворення високопрозорої кераміки лежать процеси двійникування, і унікальні властивості прозорої нанокристалічної



кераміки пояснюються особливим станом меж поділу (прозорість міжзернових меж пов'язується з утворенням двійникових швів у міжзернових межах), а саме – якщо межа є площиною двійникування, то до дзеркальної площини симетрії з сусідніх зерен притягуються дефекти протилежного знака, які можуть анігілювати на межі, це дозволяє двійниковим межам ефективніше, ніж дислокаціям, «відносити» дефекти кристалічної структури при своєму русі. Тому структура окремих зерен і меж у таких нанокристалічних матеріалах є досконалішою. Межа є в даному випадку дзеркальною площиною симетрії, яка об'єднує атоми в сусідніх зернах, тобто є природною кристалографічною межею. З цих позицій добре пояснюється висока прозорість кераміки з кубічних оксидів  $Y_2O_3$  і  $Y_3Al_5O_{12}$ . Річ у тому, що порушення кристалічної структури поблизу площини двійникування зазвичай не перевищує половини параметра ґрат і не може заважати проходженню світла.

Технологія виготовлення оптичної кераміки включає такі основні етапи: синтез нанопорошків, їх компактування і спікання компактів. У дослідженнях, направлених на синтез оптичної кераміки, основна увага приділяється отриманню нанопорошків, їх складу, формі і розмірам частинок. У той же час компактування нанопорошків значною мірою визначає пористість, механічні властивості. На сьогодні при виготовленні оптичної кераміки, як вже згадувалося раніше, використовується метод гарячого пресування і методи шлікерного лиття, ізостатичного, магнітоімпульсного пресування. Метод шлікерного лиття, що знайшов широке застосування, дозволяє з великою продуктивністю виготовляти зразки великого розміру при меншій залишковій напрузі. Проте даний метод не позбавлений недоліків, що пов'язане з присутністю в шлікері дефлокулянтів, які не завжди і не повною мірою віддаляються з компактів при їх відпалі і в якості включень погіршують якість кераміки.

У зв'язку з цим перспективним є компактування порошків методом статичного пресування з ультразвуковою дією на нанопорошок.

Дія ультразвуку в процесі компактування призвела до зниження загального вмісту пор і до більш рівномірного їх розподілу в зразку. Використання ультразвуку призвело до

підвищення прозорості кераміки. Проте ці значення прозорості ще не досягають значень, близьких до теоретичних (більше 81 % на довжині хвилі 1,06 мкм). Коефіцієнт ослаблення на довжині хвилі  $\lambda = 1,06$  мкм  $\alpha = 2,53$  см<sup>-1</sup>.

**Явище п'єзоелектричного ефекту.** Завдяки своїм унікальним властивостям п'єзокераміка знаходить все більше застосування в різних галузях техніки. Виробники п'єзокераміки, елементів і компонентів на її базі, прагнучи задовольнити вимоги ринку, постійно покращують параметри своїх виробів.

П'єзоелектричний ефект був відкритий у 1880 р. Джексом і П'єром Кюрі. Вони помітили, що в деяких кристалах при механічній дії на них з'являється електрична поляризація, причому ступінь її пропорційний величині дії. Пізніше Кюрі відкрив інверсійний п'єзоелектричний ефект – деформацію матеріалів, поміщених в електричне поле. Ці явища ще називають прямим і зворотним п'єзоелектричним ефектом.

П'єзоелектричний ефект властивий деяким природним кристалом, таким як кварц і турмалін, які протягом багатьох років використовувалися як електромеханічні перетворювачі. Кристалічні ґрати кристалів, що мають п'єзоелектричний ефект, не мають центра симетрії.

Дія (що стискає або розтягує), прикладена до такого кристала, призводить до поляризації після розділення позитивних і негативних зарядів, наявних у кожній окремій елементарній частинці. Ефект практично лінійний, тобто ступінь поляризації прямопропорційний величині зусилля, що додається, але напрям поляризації залежний, оскільки зусилля стиснення або розтягування генерують електричні поля, а отже, і напругу протилежної полярності. Відповідно при приміщенні кристала в електричне поле пружна деформація викличе збільшення або зменшення його довжини відповідно до величини і напрямку полярності поля.

**П'єзоелектричні матеріали.** П'єзоелектричні матеріали умовно можна поділити на дві групи:

- *п'єзоелектричні монокристали.* Природні п'єзоелектричні матеріали мають досить високу вартість. У зв'язку з цим потреби електроніки, що бурхливо розвивається, у наш час задовольняються синтетичними п'єзоелектричними

монокристалами, які вирощуються в спеціальних установках. П'єзоелектричні властивості таких кристалів з досить високою повторюваністю можна задавати шляхом композиції компонентів, що входять у них. Вирощені кристали певним чином ріжуться на пластини, деякі (сегнетоелектрики) поляризуються, і з них шляхом шліфування і нанесення електродів виготовляються п'єзоелектричні елементи;

- *п'єзоелектрична кераміка (п'єзокераміка)*. За фізичними властивостями це полікристалічний сегнетоелектрик, що є хімічною сполукою або твердим розчином (порошок) зерен (кристалітів). За хімічним складом це складний оксид, що включає іони двовалентного свинцю або барію, а також іони чотиривалентного титану або цирконію. Шляхом зміни основного співвідношення початкових матеріалів і введення добавок синтезують різні склади п'єзокераміки, що мають певні електрофізичні і п'єзоелектричні характеристики. Найбільшого поширення набула група п'єзокерамічних матеріалів типу ЦТС (цирконату-титанату свинцю). Разом з тим використовується кераміка на основі титанату барію (ТБ) і титанату свинцю (ТС). Останніми роками розробляються нові п'єзокерамічні матеріали з властивостями, що дозволяють у деяких випадках використовувати їх замість дорожчих п'єзоелектричних кристалів. Зокрема розроблена і виготовляється група матеріалів на основі ніобату свинцю, яка вже знайшла практичне застосування завдяки можливості її використання в діапазоні частот до 30 МГц і більше. Проводяться дослідження зі створення п'єзокерамічних композитних матеріалів, а також багатошарової кераміки. Зарубіжні виробники залежно від п'єзоелектричних властивостей поділяють її на сегнетожорстку і сегнетом'яку. У вітчизняній практиці існує додатковий поділ на кераміку середньої сегнетожорсткості, а також виділяються високостабільні, високотемпературні матеріали.

Якість п'єзокераміки характеризується такими, прийнятими за кордоном, основними параметрами:

- $K_{33}^T (\epsilon_{33}^T / e_0)$  – відносна діелектрична проникність;
- $\text{tg } \delta$  – тангенс кута діелектричних втрат при частоті 1 кГц в слабких полях;
- $T_c (T_k)$  – температура точки Кюрі;

- $K_p, K_{33}, K_{31}, K_{15}$  – коефіцієнти електромеханічного зв'язку;
- $d_{33}, d_{31}, d_{15}$  – п'єзоелектричні модулі;
- $g_{33}, g_{31}, g_{15}$  – електричні коефіцієнти за напругою;
- $Y_{11}^E, Y_{33}^E$  – модулі Юнга;
- $N_L, N_T, N_R$  – частотні постійні;
- $S_{11}^E, S_{33}^E$  – параметр еластичності;
- $\rho$  – щільність;
- $Q_m$  – механічна добротність.

**П'єзокерамічні елементи.** На відміну від п'єзоелектричних кристалів, п'єзокерамічні елементи виготовляються методом напівсухого пресування, шлікерного лиття, гарячого лиття під тиском, екструзії або ізостатичного пресування з подальшим випаленням на повітрі при температурі  $1000 \div 1400$  °С. З метою зменшення пористості випалення може проводитися в середовищі кисню або елемент виготовляється за допомогою методу гарячого лиття. За спеціальною технологією на поверхню заготовок наносяться електроди.

Після цього кераміку роблять п'єзоелектричною з будь-яким вибраним напрямом поляризації шляхом поміщення її в сильне електричне поле при температурі нижче за так звану точку Кюрі. Поляризація зазвичай є остаточним процесом при виготовленні п'єзокерамічних елементів, хоча за ним слідує термостабілізація і контроль параметрів. П'єзоелектрична кераміка є твердим, хімічно інертним матеріалом, абсолютно нечутливим до вологості і інших атмосферних дій. За механічними якостями вона подібна до керамічних ізоляторів. Залежно від призначення п'єзоелементи можуть мати найрізноманітнішу конфігурацію – від плоскої до об'ємної (сфери, півсфери і тому подібне).

Для подальшого розуміння доцільно ввести такий загальноприйняте в зарубіжній практиці умовний поділ типових п'єзоелементів залежно від їхньої конфігурації: пластина (plate), диск (disc), кільце (ring), брусок (bar), стрижень (rod), циліндр (cylinder). Існують також гнучкі п'єзокерамічні елементи: пластинчасті (plate bender) і дискові (disc bender), які у свою чергу поділяються на юніморфи (unimorph), тобто одношарові, і біморфи (bimorph) – двошарові.

Такий умовний поділ небездоганний (циліндр, по суті справи, є трубкою, і залежно від висоти його можна назвати кільцем; тоді як кільце за своєю конфігурацією нагадує шайбу). Разом з тим він загальноприйнятий і дозволяє спростити в процесі замовлення опис необхідного елемента. У нашій же практиці один і той самий елемент споживачі називають по-різному, і без креслення або докладнішого опису важко уявити інколи, який елемент хотів би придбати замовник. Наприклад, «кільце» у нас називають кільцем, шайбою і пігулкою, «диск» – диском, шайбою і пігулкою.

**Застосування п'єзокерамічних елементів.** П'єзоелектричні елементи ідеальні при використанні в якості електромеханічних перетворювачів. Вони досить широко використовуються для виготовлення п'єзокерамічних компонентів, вузлів і пристроїв. Деякі п'єзокерамічні елементи вже від початку можуть виконувати функції компонента або вузла (наприклад, пластинчасті біморфи) і не потребують додаткового доопрацювання. Всі вироби, виготовлені на базі п'єзокераміки, поділяють на такі основні групи: генератори, датчики (сенсори), актюатори (п'єзоприводи), перетворювачі і комбіновані системи.

**П'єзокерамічні генератори** перетворюють механічну дію в електричний потенціал, використовуючи прямий п'єзоефект. Прикладами можуть служити іскрові запальники натискного і ударних типів, що застосовуються в різного роду запальничках і запалювальних системах, а також твердотільні батареї на основі багат шарової п'єзокераміки, що застосовуються в сучасних електронних схемах.

**П'єзокерамічні датчики** перетворюють механічну силу або рух у пропорційний електричний сигнал, тобто також засновані на прямому п'єзоефекті. В умовах активного впровадження комп'ютерної техніки датчики є незамінними пристроями, що дозволяють погоджувати механічні системи з електронними системами контролю і управління. Виділяються два основні типи п'єзокерамічних датчиків: осьові (механічна сила діє уздовж осі поляризації) і гнучкі (сила діє перпендикулярно до осі поляризації).

В осьових датчиках у якості п'єзоелементів використовують диски, кільця, циліндри і пластини. Прикладами можуть слугувати датчики прискорення (акселерометри), датчики тиску,

датчики детонації, датчики руйнування і так далі. Гнучкі датчики будуються на основі послідовних (шари кераміки мають протилежну спрямованість поляризації) і паралельних (спрямованість поляризації шарів співпадає) п'єзокерамічних біморфів. Найбільш поширеними є датчики сили і прискорення.

**П'єзокерамічні актюатори (п'єзоприводи)** будуються на принципі зворотного п'єзоефекту і тому призначені для перетворення електричних величин (напруги або заряду) у механічне переміщення (зсув) робочого тіла.

Актюатори поділяються на три основні групи: осьові, поперечні і гнучкі. Осьові і поперечні актюатори мають ще загальну назву – багатошарові пакетні, оскільки набираються з декількох п'єзоелементів (дисків, стрижнів, пластин або брусків) у пакет. Вони можуть розвивати значне зусилля (блокуючу силу) 10 кН при керуючій напрузі 1 кВ, але при дуже малих відхиленнях робочої частини (від одиниць нанометрів до сотень мікрон). Такі актюатори також називають потужними.

Гнучкі актюатори (біморфи) розвивають незначну блокуючу силу при малих (сотні мікрон) відхиленнях робочої частини. Проте американській компанії APC International Inc. вдалося створити і вийти на ринок з новим типом пластинчастого біморфу – «стрічковим актюатором» (зареєстрована торгова марка). Стрічковий актюатор може забезпечувати блокуючу силу 0,95 Н і величину відхилення 1,2 мм або відхилення до 3 мм і блокуючу силу 0,6 Н.

Гнучкі актюатори належать до групи малопотужних. До цієї ж групи будуть належати і перспективні осьові актюатори, що є моноблоком, виготовленим за технологією багатошарової п'єзокераміки. Пакетні актюатори можуть виготовлятися підприємствами, не пов'язаними з виготовленням п'єзокераміки. Гнучкі ж і осьові актюатори з багатошарової кераміки самі по собі є п'єзокерамічними елементами. Їх можуть виготовляти тільки підприємства, що володіють технологіями і устаткуванням для виробництва п'єзокерамічних елементів.

**П'єзокерамічні перетворювачі** призначені для перетворення електричної енергії в механічну. Так само, як і актюатори, ґрунтуються на принципі зворотного п'єзоефекту.

Перетворювачі залежно від діапазону частот поділяються на три види:

- *звукові* (нижче 20 кГц) – зумери, телефонні мікрофони, високочастотні гучномовці, сирени і т. п.;

- *ультразвукові* – високоінтенсивні випромінювачі для зварювання і різання, миття й очищення матеріалів, датчики рівня рідин, дисперсійні розпилювачі, генератори туману, інгалятори, зволожувачі повітря. Значною групою виділяються так звані ультразвукові вимірники відстані в повітряному середовищі (Air Transducers), що є п'єзокерамічними компонентами. Вони використовуються як вимірники відстані для автотракторної техніки, сенсорів наявності і руху в охоронних системах, у рівнемірах, для дистанційного контролю і управління, у пристроях відлякування птахів, звірів, сільськогосподарських шкідників і так далі. Виготовляються пристрої трьох типів: передавальні, приймальні і приймально-передавальні;

- *високочастотні ультразвукові* – устаткування для випробування матеріалів і неруйнівного контролю, діагностика в медицині і промисловості, лінії затримки і так далі.

**Комбіновані п'єзокерамічні системи** перетворюють електричні величини в електричні при послідовному використанні зворотного і прямого п'єзоефектів. Прикладами таких систем є ехолоти, вимірники потоків, п'єзотрансформатори.

**Перспективи використання п'єзокераміки.** Не дивлячись на те, що п'єзоефект був відкритий ще в ХІХ ст., а з другої половини ХХ активно розвивалися теорія і технологія створення п'єзокерамічних матеріалів, вважається, що п'єзокераміка – один з перспективних матеріалів ХХІ ст. Причиною такого погляду є те, що чудові властивості, притаманні п'єзокераміці, досі не повною мірою затребувані наукою, технікою і технологіями. Активне використання п'єзокераміки в різних галузях почалося в 60-70 рр. ХХ ст. Досить добре були вивчені і використані властивості п'єзокерамічних датчиків і п'єзокерамічних перетворювачів. У наш час п'єзокераміка широко використовується для ультразвукової діагностики в медицині, авіаційному і залізничному транспорті, енергетиці, нафтогазовому комплексі; силова п'єзокераміка – в

ультразвуковому зварюванні, чищенні поверхонь, нанесенні покриттів, свердленні і так далі.

У той же час п'єзокераміка ще недостатньо використовується для створення генераторів, актюаторів і в комбінованих системах. Проте сучасні вимоги щодо енергозбереження, мініатюризації, адаптивності до комп'ютерних систем управління і контролю все частіше змушують виробників техніки і устаткування звертатися до виробників п'єзокераміки з метою сумісного пошуку тих або інших технологічних рішень за допомогою п'єзокераміки. У результаті з'являються нові типи п'єзокераміки, створюються нові й удосконалюються відомі п'єзокерамічні елементи і компоненти. Особлива увага в наш час приділяється п'єзокерамічним трансформаторам і актюаторам.

***П'єзотрансформатори.*** Хоча справжнє споживання п'єзотрансформаторів не таке велике, потенціал їх застосування в майбутньому, проте, величезний.

Одним з перспективних напрямів є їх використання в побутових і виробничих газонаповнених освітлювальних приладах у якості резонансних конверторів DC-AC. Зараз з цією метою застосовуються найрізноманітніші компоненти. В основу перспективних освітлювальних приладів вже закладено принципи, що дозволяють економити до 80 % електроенергії порівняно з нині використовуваними приладами. Тому єдиним параметром, якому повинні відповідати перспективні конвертори, є їхні мінімальні геометричні розміри. Вивчення ринку підтверджує, що розробників освітлювальної техніки цікавлять не стільки порівняльні характеристики за напругою або споживаною потужністю конверторів, скільки розміри, що дозволяють встановлювати їх у цоколі лампи. Останні дослідження показали доцільність використання багат шарових п'єзокерамічних трансформаторів у новій освітлювальній техніці. Було розроблено прототипи таких конверторів, що задовольняють практично всі вимоги, окрім ціни. Тому виробники п'єзокераміки активно працюють над технологією, яка дозволила б добитися зниження їх собівартості.

Іншим перспективним напрямом використання п'єзотрансформаторів є їх застосування в силових пристроях. На ринку з'явилися сучасні пристрої, які використовують не



традиційні одношарові (Rosen Type) п'єзотрансформатори, а багатошарові трансформатори. Прикладами цього можуть служити дисплеї зворотного свічення на рідких кристалах (The liquid crystal display back light) і системи управління холодним катодом флуоресцентного освітлення (Driving cold cathode fluorescent lightning). У якості переваг багатошарових п'єзотрансформаторів порівняно з традиційними можна відзначити їх малий розмір (особливо, товщину) і менше споживання енергії. Проте для сучасних багатошарових трансформаторів, які з'явилися на ринку, визначальними чинниками і досі є ціна і розміри, над зниженням яких активно працюють виробники.

Існує велика вірогідність використання п'єзотрансформаторів у перспективних телевізійних і комп'ютерних дисплеях. Вже відпрацьовано прототипи таких дисплеїв, які отримали назву ПЕД – Польові Емісійні Дисплеї (FED – Field Emission Display). Це плоскі панельні дисплеї, що мають вищу роздільну здатність і чіткість зображення порівняно з сучасними. Проте вже зараз розробляється нове покоління екранів з немерехтливим зображенням (Flicker Free Image Screen), для живлення яких також передбачається використання багатошарових п'єзокерамічних трансформаторів. Ринок телевізійної і комп'ютерної техніки вражає своїми новинками і змушує виробників п'єзокерамічних елементів інтенсифікувати дослідження і розроблення в даній галузі.

**Актюатори.** Як було сказано вище, актюатори умовно поділяються на потужні (пакетні) актюатори і малопотужні, до яких належать гнучкі (біморфи і стрічкові) і осьові актюатори, виготовлені за технологією багатошарової п'єзокераміки. Пакетні актюатори (Stack Actuators) вже зараз застосовуються в космічній, лазерній техніці і оптичних інструментах для налаштування антен і дзеркал з нанометричною точністю. Вважається, що вони знайдуть ширше використання там, де важливо розвинути рушійне зусилля при мінімальному куті переміщення.

Одним з перспективних напрямів є їх застосування в точному настроюванні верстатів. Завдяки своїй жорсткій структурі п'єзоприводи є ідеальним інструментом для швидкого і точного їх настроювання. Прикладаючи фіксовану напругу до

шаблону у фазі з обертанням шпінделя, можна забезпечити високу точність обробки деталі робочим тілом верстата.

У верстатобудуванні планується їх використання і для пригнічення (компенсації) вібрації. Небажану вібрацію верстатів можна компенсувати за допомогою багатошарових актюаторів, що працюють у протифазі з вібраційними коливаннями.

Це у свою чергу сприятиме підвищенню якості кінцевого виробу, а також дозволить уникнути надмірного зносу інструменту і істотно знизити рівень шуму верстата. Компенсатори вібрації можуть знайти застосування не тільки у верстатобудуванні, але і в інших сферах.

Ще одним перспективним напрямом використання пакетних актюаторів є управління гідравлічними клапанами. Прикладом цього можуть служити останні розробки п'єзокерамічних високошвидкісних клапанів як для паливної апаратури дизельних двигунів легкових і вантажних автомобілів, так і для газорозподільних систем дизелів і двигунів внутрішнього згорання.

Гнучкі актюатори використовуються в п'єзоелектричних датчиках згинального моменту, читальних за методом Брайля електронних системах для сліпих, в якості електронних перемикачів. Створення стрічкових актюаторів істотно розширило їх використання. Спочатку стрічковий актюатор був розроблений на замовлення текстильної промисловості для комп'ютерних систем подачі ниток у жакардових машинах. Завдяки високій чутливості, відносно великій блокуючій силі і величині відхилення нові п'єзоелементи дозволяють використовувати їх у якості сенсорних вимикачів і контакторів, п'єзоприводів, безшумних заспокоювачів в електронному устаткуванні, мікрокомпресорів, закривальних і відкривальних клапанів різного призначення, зокрема для програмованої дозованої подачі ліків, вакуумних клапанів і тому подібне.

Дуже перспективним вважається використання в мікроелектроніці осьових актюаторів, розроблених на основі останніх досягнень у технології багатошарової композитної п'єзокераміки. Розміри актюаторів складають від одиниць міліметрів до десятих часток міліметра. Яскравим прикладом комплексного використання п'єзокерамічних елементів, вузлів і

деталей на їх основі можуть служити сумісні розробки американської компанії APC International, Ltd. з виробниками комплектуючих для автомобільної промисловості.

Сучасні, технічно складні, автомобілі постійно вимагають впровадження додаткової електроніки для підвищення надійності, безпеки і комфорту. На сьогодні американські виробники автомобільної техніки активно використовують пристрої і вузли на базі п'єзоелектричної кераміки. Прикладами таких пристроїв можуть служити:

- актюатори-клапани уприскування палива;
- актюатори-клапани для газорозподільної системи двигуна;
- датчики повороту – для визначення кута положення дросельної заслінки;
- датчики детонації;
- датчики рівня заправних рідин;
- датчики тиску – для вимірювання тиску в паливному баку з метою визначення витоку палива;
- п'єзоприводи дзеркал;
- п'єзоприводи регулювання сидінь;
- передні ультразвукові дистанційні датчики (датчики запобігання зіткненням);
- бічні дистанційні датчики;
- задні (паркувальні) ультразвукові дистанційні датчики;
- датчики системи сигналізації і зумери сповіщення;
- швидкісні сенсори в передній панелі для подушок безпеки;
- бічні ударні сенсори подушок безпеки;
- аварійні датчики-сенсори подушок безпеки;
- актюатори системи антиблокування гальм;
- датчики кутової швидкості і лінійні акселерометри малих перевантажень, орієнтовані по трьох осях автомобіля, призначені для автоматизованого управління маршрутом;
- п'єзоприводи системи підвіски;
- п'єзоприводи регулювання фар;
- датчики і актюатори положення фар – для забезпечення динамічного регулювання променя світла передніх фар залежно від профілю дороги і зміни величини корисного навантаження автомобіля;

- п'єзоакустичні системи адаптивного регулювання швидкості автомобіля.

Інноваційне розроблення актюаторів (п'єзоприводів) і датчиків забезпечує вирішення багатьох проблем автомобілебудування і покращує експлуатаційні якості автомобіля, що відповідають жорстким експлуатаційним вимогам.

Ефективність дії систем сигналізації, оповіщувальних зумерів, біморфних і уніморфних актюаторів, п'єзоприводів дзеркал і систем регулювання положення сидінь, підймачів скла, управління клапанами двигуна і ударних датчиків подушок безпеки покращали завдяки розробленню і використанню у виробництві нових п'єзокерамічних матеріалів з надмалими частинками. Розроблена також високотемпературна і високостабільна п'єзоелектрична кераміка, призначена для застосування в паливних системах двигунів сучасних автомобілів. Дуже важливим є те, що дана кераміка має значну стійкість до високих температур і є протиударною. Одноманітна частотна реакція робить датчики з даної кераміки придатними для будь-якого типу автомобільного двигуна.

Таким чином, п'єзокераміка завдяки своїм унікальним властивостям знаходить все більше застосування в різних галузях техніки і технології. Іноземні виробники п'єзокераміки, елементів і компонентів на її базі, намагаючись більш повно задовольнити сучасні вимоги ринку, проводять дослідження і конструкторські роботи з метою поліпшення параметрів кераміки, розробляють її нові типи, на що виділяються значні фінансові кошти. З метою здешевлення продукції розробляються нові технології, що є більш енергозбережними і дозволяють автоматизувати процеси виробництва.

Вважається, що тільки крупні компанії-виробники п'єзокераміки, оснащені передовими технологіями і сучасним устаткуванням, зможуть повною мірою задовольнити вимоги світового ринку.

## **1.6. Полімерні композиційні матеріали**

Матеріали, які використовувала людина у своїй діяльності, завжди відігравали важливу, а часто і визначальну роль у прогресі

цивілізації. Вони навіть дали назви цілим етапам розвитку людства: кам'яне століття, бронзове століття, залізне століття... Звичайно, зараз коло матеріалів, створених і використовуваних у побуті і техніці, особливо військовій, надзвичайно широкий. Проте з невеликою часткою упередженості сучасну епоху можна назвати століттям полімерів.

Історія виникнення штучних композиційних матеріалів сходиться до витоків цивілізації, коли людина почала свідомо конструювати нові матеріали. Перші згадки про армовані будівельні матеріали можна знайти в Біблії. У Єгипті і Месопотамії будували річкові судна з очерету, просоченого бітумом (прототип сучасних склопластикових човнів і тральщиків). Виготовлення мумій у Єгипті можна вважати першим прикладом використання методу стрічкового намотування (мумії обмотувалися стрічкою з тканини, просоченою смолою). Все це відбувалося за тисячоліття до нової ери.

Звичайно ж, тут слід згадати і про природні композиційні матеріали, такі як дерево, кістки та інші.

Словом, історія полімерних композитів надзвичайно стара. Проте справжній бум у сучасному матеріалознавстві виник у кінці першої половини ХХ століття, коли з'явилися хороші міцні і легкі склопластики і з них почали робити планери, а потім і багато іншого.

Сучасна авіація, ракетно-космічна техніка, суднобудування, машинобудування немислимі без полімерних композитів. Чим більше розвиваються ці галузі техніки, тим більше в них використовують композити, тим вище стає якість цих матеріалів. Більшість з них легше і міцніше за кращі металеві (алюмінієві і титанові) сплави, і їх застосування дозволяє знизити вагу виробу (літака, ракети, космічного корабля) і відповідно скоротити витрату палива.

Табл. 1.23 ілюструє зменшення фінансових витрат (у доларах) при зниженні маси конструкції на 1 кг. У результаті зараз у швидкісній авіації використовують від 7 до 25 % (за вагою) полімерних композитів і знижують вагу виробу таким чином від 5 до 30 %. У якості реклами цих матеріалів у США було створено літак «Вояджер», практично повністю

виготовлений з армованих пластиків (головним чином, вуглепластику, матеріалу на основі вуглецевих волокон). Цей літак облетів навколо Землі без посадки.

Таблиця 1.23

Економія витрат (у дол.) при зниженні маси  
конструкції на 1 кг

Найменування конструкції	Економія витрат, дол.
Космічний апарат Спейс Шаттл	10000÷15000
Супутник на синхронній орбіті	10000
Супутник на навколосемній орбіті	1000
Надзвуковий пасажирський літак	200÷500
Винищувач-перехоплювач	150÷200
Боїнг-747	150÷200
Двигуни літаків	100÷200
Пасажирські літаки	100
Транспортні літаки	50÷75

Важливо і те, що у відходи при виготовленні деталей з полімерних композитів йде не більше 10÷30 % матеріалу, тоді як в аналогічних деталях з високоміцних сплавів алюмінію і титану, що застосовуються в авіації, відходи можуть у 4÷12 разів перевищувати масу виробу. Досвід застосування полімерних композитів показав, що максимального виграшу від їхнього застосування можна домогтися, лише творчо підходячи до проектування літака або іншого виробу, враховуючи особливості властивостей армованих пластиків і технології їх виготовлення.

Простий приклад. Метал – ізотропний матеріал, властивості його однакові на всіх напрямках, армований пластик – анізотропний: наприклад, міцність його уздовж волокон набагато більша, ніж уперек. Не для будь-якого виробу необхідний ізотропний матеріал. Так, у простій циліндровій трубі при внутрішньому тиску напруги вздовж і поперек труби відрізняються приблизно у 2 рази. Тому вигідно по радіусу розмістити більше волокон (там більше напруга), ніж уздовж труби. Така конструкція називається рівномірною і дозволяє економити матеріал.

Крім того, при виготовленні деталей з полімерних композитів потрібні менші трудові і енергетичні витрати, зменшується кількість виробничих циклів, можна замість великої кількості дрібних деталей і подальшого їх з'єднання болтами або зварюванням зробити відразу одну велику. У табл. 1.24 наведено середні питомі витрати енергії при виготовленні матеріалу і виробів з металів і армованого пластика на основі вуглецевих волокон і епоксидної смоли як зв'язуючого (епоксидвуглепластик).

Таблиця 1.24

Питомі витрати енергії на виготовлення ВПКМ  
і виробів з них (кВт год)

Матеріал	Розрахунок на 1 кг матеріалу	Розрахунок на 1 кг виробу
Епоксидвуглепластик	33,0	72,7
Сталь	35,2	220,4
Алюміній	48,5	392,4
Титан	189,5	1543,2

Компоненти армованого пластику – це волокно і полімерна матриця. Основне механічне навантаження несуть волокна і вони, головним чином, визначають міцність і жорсткість (модуль пружності) матеріалу.

**Методи отримання полімерних композиційних матеріалів.** Відмітна особливість виготовлення деталей з полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) полягає в тому, що матеріал і виріб у більшості випадків створюються одночасно. При цьому виробу відразу задаються задані геометричні розміри, що дозволяє істотно знизити його вартість і зробити конкурентоспроможним з виробами з традиційних ізотропних матеріалів, не дивлячись на порівняно високу вартість полімерних зв'язуючих і волокнистих наповнювачів, а також велику трудомісткість виробництва. Ефективність застосування волокнистих ПКМ у конструкції визначається не тільки правильністю вибору складу і макроструктури матеріалу, але і технологією виготовлення деталей, яка визначає стабільність складу, структури і пружно-міцних характеристик матеріалу.

Технологія виготовлення деталей з волокнистих ПКМ включає такі основні операції:

- підготовка армуючого наповнювача;
- приготування зв'язуючого;
- поєднання наповнювача зі зв'язуючим;
- отримання напівфабрикату;
- збирання і орієнтація шарів армуючого волокнистого наповнювача за формою деталі;
- ущільнення, затвердіння, термообробка;
- механічна обробка заготовки;
- контроль якості виробів.

Підготовка волокнистого наповнювача передбачає операції, що полягають в обробці поверхні волокон для поліпшення їх змочуваності зв'язуючим і збільшення міцності зчеплення між наповнювачем і зв'язуючим у готовому ПКМ. Це можуть бути такі операції: розшліхтування, апретування, віскеризація, активування поверхні, хімічне очищення поверхні, видалення вологи, підшліхтування.

У виготовленні ПКМ використовуються тверді і рідкі зв'язуючі. Приготування зв'язуючого включає подрібнення: відсів потрібної фракції, сушіння, додавання необхідних інгредієнтів (отверджувачів, пластифікаторів, каталізаторів); гомогенізацію суміші або приготування розчину, емульсії; переробку в листовий або плівковий матеріал (тільки для термопластів).

Поєднання волокнистого наповнювача зі зв'язуючим проводиться різними способами: нанесенням розчину або розплаву зв'язуючого на поверхню волокнистого наповнювача при проходженні його через рідке зв'язуюче або за допомогою ролика, що обертається, зануреного у зв'язуюче; напиленням рідкого зв'язуючого; просоченням під вакуумом або тиском армуючого наповнювача, що має форму виробу і поміщеного в герметичну порожнину; напиленням на поверхню стрічки або тканини порошку зв'язуючого з подальшим просоченням розплавом полімеру при прокатці між гарячими роликками; дублюванням стрічок і тканин з плівками або листами термопластичного зв'язуючого з подальшим просоченням розплавом при прокатці гарячими роликками або безпосередньо при формуванні. Для поліпшення проникнення зв'язуючого в



міжволоконний простір застосовують примусове просочення, наприклад за допомогою відтискних роликів, або ультразвук.

Після поєднання волокнистого наповнювача з полімерним зв'язуючим отриманий матеріал (препрег) піддають тепловій обробці для видалення розчинників, летючих продуктів і додавання препрегу липкості, необхідної для подальших технологічних операцій. При армуванні термопластів дискретними волокнами просочені зв'язуючим джгут або рівниця піддаються рубанню з отриманням напівфабрикатів у вигляді невеликих циліндрових штабиків, які переробляються потім звичайними для термопластів способами.

При використанні волокнистого наповнювача у вигляді тканин, широких стрічок або шпону, трикотажних і інших структур проводять різання препрегу на стрічки необхідної ширини або розкрій препрегу по шаблонах з подальшим вирубуванням або вирізанням заготовок необхідної форми, набирають пакет заготовок із заданою орієнтацією моношарів (волокон у суміжних моношарах) або з заданим чергуванням шарів волокнистих наповнювачів різної природи в разі гібридних ПКМ.

Спосіб збирання і орієнтації шарів армуючого наповнювача визначається геометрією деталі і текстильною формою наповнювача. При виготовленні виробів складної конфігурації або великогабаритних при дрібносерійному виробництві застосовують ручне викладення розкромлених по шаблонах шарів препрегу на нагріту оправку, виконану за формою майбутнього виробу. При використанні зв'язуючих холодного затвердіння зазвичай проводять пошарове викладення шарів волокнистого наповнювача з одночасним просоченням кожного шару зв'язуючим. Щоб уникнути утворення бульбашок повітря і пор у матеріалі при ручному викладенні, кожен подальший шар наповнювача накочують до попереднього підігрітим роликом або пензлем.

Для орієнтації армуючого наповнювача в плоских деталях або в деталях однозначної кривизни з препрегів у вигляді стрічок використовують спеціальні викладальні машини-автомати з програмним управлінням, що дозволяють орієнтувати моношари матеріалу в заданому напрямі.

Для отримання необхідної орієнтації волокнистого наповнювача в деталях, що мають форму тіл обертання або близьку до неї, широко застосовується **метод намотування**. Волокнистий наповнювач у вигляді ниток, джгутів, стрічок, ровінгів намотується з натягненням на сталеву оправку (дорн), що повторює форму виробу і є основною робочою частиною намотувального агрегату. Для намотування застосовують волокнисті наповнювачі, заздалегідь просочені зв'язуючим (препреги) і непросочені. У останньому випадку (метод мокрого намотування) просочення пов'язувачем проводиться в процесі намотування або отримана при намотуванні заготовка просочується зв'язуючим у замкнутій формі під тиском. Залежно від орієнтації волокон у виробі розрізняють подовжньо-поперечне, хордове, геодезичне та інші види намотування.

Метод намотування дозволяє отримувати вироби з рівномірним розподілом наповнювача за об'ємом. Для зменшення анізотропії міцності армуючий наповнювач у виробах може бути орієнтований під різними кутами до осі обертання. Вміст волокнистого наповнювача в ПКМ, що переробляються намотуванням, досягає 60÷85 %, що забезпечує високу міцність матеріалів.

Намотування здійснюється на автоматизованих намотувальних верстатах з програмним управлінням, що дозволяють отримувати вироби різних розмірів і форми. Намотуванням виготовляються баки з площею поверхні до 135 м<sup>2</sup>, цистерни діаметром 1,2 м і завдовжки 3,6 м і так далі.

Отримані методом ручного викладення або намотування заготовки з ПКМ із заданою орієнтацією волокнистого наповнювача піддають формуванню різними методами: контактним, пресовим, вакуумним, автоклавним (гідроклавним), прес-камерним. У процесі формування відбувається ущільнення матеріалу і фіксація форми виробу в результаті затвердіння термореактивної матриці або охолодження під тиском нижче за температуру склування термопластичної матриці.

При **контактному методі** формування ущільнення матеріалу здійснюється за допомогою прикатного ролика, затвердіння відбувається без тиску, а в разі опресовування контрматрицею – при тиску 0,01÷0,2 МПа. Метод забезпечує

чистоту і точні розміри виробу, не вимагає спеціального устаткування, але вироби виходять з низьким вмістом волокнистого наповнювача (30÷40 %) і маломіцними. Метод є застосовним для виготовлення великогабаритних виробів товщиною до 25 мм: корпусів човнів, катерів, кузовів автобусів, фургонів, хімічних реакторів з площею поверхні до 270 м<sup>2</sup>.

**Пресовий метод** широко застосовується для отримання листових матеріалів і товстостінних виробів складної форми і змінного перетину, заготовок простої форми, що піддаються подальшій механічній обробці, виробів з великим вмістом абразивного наповнювача. Метод забезпечує отримання виробів з високою якістю внутрішньої і зовнішньої поверхонь і високою щільністю матеріалу. Недоліком цього методу є складність виготовлення еквідистантних поверхонь матриці і пуансона і локальні нерівномірності вмісту компонентів. Крім того, тиск діє по поверхні виробу нерівномірно, він залежить від орієнтації ділянок поверхні відносно площини тиску.

Рівномірний тиск по всій поверхні виробу забезпечується при формуванні за допомогою герметичної еластичної оболонки. Для цього на заготовку, отриману намотуванням або пошаровим викладенням препрегу на жорстку форму, надягають услід за дренажним шаром і антиадгезійною плівкою гумовий чохол або мішок, який герметично з'єднують з формою. Далі проводять формування під впливом тиску повітря або рідини на ущільнюваний матеріал через еластичний чохол вакуумним, автоклавним (гідроклавним) і прес-камерним (пневмоформування еластичним пуансоном) методами.

**Вакуумний метод** унаслідок невеликого тиску формування (0,095 МПа) застосовують для виготовлення виробів невеликої товщини.

**Автоклавний** (тиск 0,5÷7 МПа) і **прес-камерний** (тиск 0,1÷0,5 МПа) застосовують для виготовлення великих серій виробів різної конфігурації, до яких висуваються високі вимоги з фізико-механічних показників.

Температура, необхідна для затвердіння термореактивного зв'язуючого і для переходу у високоеластичний стан термопластичного зв'язуючого, досягається шляхом нагріву заготовки в термопечах або гарячою парою чи рідиною,

використовуваною для створення тиску, або електронагрівачами, встановленими в прес-формі. Разом з цими традиційними методами застосовуються нагрівання струмами високої чистоти, інфрачервоний нагрів і нагрів при пропусканні електричного струму через армуючий наповнювач (вуглецеві і борні волокна). Температурний режим нагріву визначається полімерним зв'язуючим.

Монолітні і порожнисті профілі з різною формою поперечного перерізу (круглою, квадратною, трикутною і так далі) з ПКМ, армованих безперервним волокном, отримують **методом пултрузії**. Цей метод полягає в тому, що зібрані в джгут безперервні волокна після проходження через ванну з зв'язуючим потрапляють у нагріту до заданої температури формуючу головку. При протягуванні джгута через формуючу головку відбувається ущільнення матеріалу, йому додається необхідна конфігурація, яка фіксується при затвердінні зв'язуючого. При виготовленні профілів пултрузією, крім джгутів з безперервних волокон, можна використовувати тканини і мати. Пултрузією можуть бути виготовлені профілі заввишки до 300 мм, шириною до 150 мм і завтовшки більше 10 мм.

Для отримання виробів з ПКМ, наповнених дискретними волокнами, широко використовується **метод лиття під тиском**, його різновид – відцентрове лиття, метод екструзії. Ефективність наповнення полімерів дискретними волокнами істотно обмежена труднощами збереження довжини волокон у процесі переробки. Для нанесення покриттів на вироби використовується **метод напилення суміші** порошкоподібного або рідкого зв'язуючого і рубаного волокна під тиском сил електричного поля, механічних або пневматичних. Для отримання виробів з листового напівфабрикату на основі термопластичної матриці широко використовується **метод штампування**. Продуктивність методів переробки ПКМ на основі термопластичної матриці в основному обмежується швидкістю протікаючих у полімері при переробці фізичних і фізико-хімічних процесів (плавлення, кристалізація, деструкція, релаксація та ін.). Повнота і характер протікання цих процесів значною мірою визначають якість готового виробу.

Особливість методів переробки ПКМ на основі термореактивної матриці полягає в поєднанні фізичних процесів власне формування з хімічними реакціями утворення

тривимірних полімерів (затвердінням), причому властивості виробів визначаються швидкістю і повнотою затвердіння. Неповне затвердіння обумовлює нестабільність властивостей виробів з реактопластів у часі, а також протікання деструктивних процесів у готових виробах.

Залежно від методу переробки затвердіння поєднується з формуванням виробу (у разі пресування реактопластів) і відбувається після оформлення виробу в порожнині форми (литтєве пресування, лиття під тиском реактопластів) або при термічній обробці сформованої заготовки (при формуванні великогабаритних виробів). Досягнення необхідної повноти затвердіння деяких типів олігомерів навіть у присутності каталізаторів і при підвищених температурах вимагає значного часу. Проте остаточне затвердіння може проводитися поза формуючим оснащенням, оскільки стійкість форми отримується задовго до завершення процесу.

Сформовані з ПКМ вироби піддаються всім видам механічної обробки на звичайних універсальних металорізальних верстатах із застосуванням алмазного інструменту або різального інструменту зі вставками з твердих сплавів. Для різання і виготовлення отворів використовується лазерна техніка.

Оскільки властивості виробів з волокнистих ПКМ дуже чутливі до відхилень від оптимального співвідношення компонентів і структури матеріалу, які значною мірою визначаються технологічними параметрами, для отримання виробів високої якості потрібний ретельний контроль за дотриманням правильності виконання операцій і режимів технологічного процесу, а також вхідний контроль початкових компонентів на відповідність вимогам технічних умов. Контроль якості готового виробу передбачає визначення складу ПКМ, його фізико-механічних характеристик і контроль неруйнуючими методами (рентгенівським, ультразвуком, люмінесцентним) таких дефектів, як викривлення, розорієнтація, пошкодження волокон, наявність чужорідних включень, розшарування, тріщини та ін.

Багато виробів з волокнистих ПКМ можуть бути виготовлені декількома методами. Вибір методу виготовлення і параметрів технологічного режиму визначається природою полімерного зв'язуючого і армуючих волокон, текстильною формою

армування, геометрією виробу, умовами його експлуатації і наступними з них технічними вимогами до матеріалу. У ряді випадків вирішальним чинником при виборі методу виготовлення може стати тиражність виробу. Для випуску невеликих партій виробів можна використовувати малопродуктивні методи формування з застосуванням дешевого оснащення, тоді як великосерійне виробництво економічно виправдовує значні витрати на виготовлення оснащення з використанням найбільш продуктивних методів. Правильний вибір методу виготовлення, урахування і підбір всіх технологічних параметрів дозволяє отримувати високоякісні вироби з ПКМ.

**Армуючі волокна.** У першу чергу слід зупинитися на скляних волокнах, найбільш поширених і дешевих з армуючих волокон. Скляні волокна витягують з розплавленої, спеціально приготованої суміші оксиду кремнію з оксидами різних металів. Основні витрати при виготовленні скловолокна – це витрати енергії на розплавлення і гомогенізацію суміші. До речі кажучи, від якості гомогенізації значною мірою залежить міцність волокна. Оскільки скло і більшість полімерних матриць – це немагнітні матеріали і хороші діелектрики, зі склопластиків роблять корпуси мінних тральщиків, радіопрозорі елементи і інше.

**Склопластики** – найбільш дешеві композиційні матеріали, тому вони широко використовуються в будівництві, побуті, суднобудуванні, зокрема підводному, у наземному транспорті, у спортивному інвентарі і так далі. Головний недолік скляних волокон – порівняно велика щільність і низький модуль пружності.

Близькі за природою до скляних базальтові волокна, сировиною для яких є дуже дешевий природний мінерал, мають схожі, але, на жаль, часто нестабільні властивості. У табл. 1.25 наведено склади і деякі властивості скляних і базальтових волокон.

Таблиця 1.25

Склад і властивості скляних і базальтових волокон

Склад, %	Тип призначення волокна			
	<i>E</i>	<i>S</i>	SYM-31A	Базальтове
SiO <sub>2</sub>	54,0	65,0	53,7	50

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	25,0	-	15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	-	0,5	2
CaO	17,5	-	12,9	9
MgO	4,5	10,0	9,0	5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0,6	-	-	1
Li <sub>2</sub> O	-	-	3,0	-
BeO	-	-	8,0	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	8,0	3
ZrO <sub>2</sub>	-	-	2,0	-
CeO	-	-	3,0	-
FeO	-	-	-	11
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	3
Щільність, г/см <sup>3</sup>	2,54	2,49	2,89	-
Міцність, ГПа	3,45	4,59	3,45	2÷2,25
Модуль пружності, ГПа	72,4	86,2	110	78÷90

Наступний тип армуючих волокон – *вуглецеві* – був створений для подолання таких недоліків скляних волокон, як низький модуль пружності і велика щільність.

У якості сировини для отримання вуглецевих волокон зазвичай використовують полімерні поліакрилонітрильні або віскозні волокна. Спеціальна багатостадійна термічна обробка полімерних волокон при високих температурах (2000 °С і вище) призводить до карбонізації і графітизації волокна, внаслідок чого кінцеве волокно складається тільки з вуглецю і має різну структуру і властивості залежно від режиму термообробки і структури початкової сировини. Вуглецеві волокна безперервно удосконалюються, підвищується їхня міцність і жорсткість, збільшується асортимент. Один з перспективних шляхів зниження ціни вуглецевих волокон – використання нафтових і інших пеків (важких поліароматичних сполук) у якості початкової сировини.

Крім того, волокна з пеків мають підвищений модуль пружності.

У табл. 1.26 наведено властивості деяких промислових вітчизняних і марок вуглецевих волокон, що випускаються японськими і американськими фірмами. Вуглецеві волокна і композити з них мають глибокий чорний колір і добре проводять

електрику, що визначає і обмежує сфери їх застосування. Вуглепластики широко застосовуються в авіації, ракетобудуванні, при виготовленні спортивнентарю (велосипедів, автомобілів, тенісних ракеток, вудок і т. п.).

Крім того, вуглецеві волокна і вуглепластики мають дуже низький, практично нульовий температурний коефіцієнт лінійного розширення, що робить їх незамінними в деяких спеціальних сферах застосування: наприклад, у космічних телескопах або інших аналогічних елементах космічної техніки.

На основі вуглецевих волокон роблять і найтеплостійкіший композиційний матеріал – **вуглепластик**, у якому матрицею, що склеює вуглецеві волокна, служить також практично чистий вуглець.

Існує два способи отримання такого матеріалу. Вуглецеві волокна просочують спеціальним, наприклад феноло-формальдегідним зв'язуючим, який отверджують, а потім карбонізують при високій температурі (до 2000 °С і вище). Оскільки при цьому матеріал стає пористим, його ще раз просочують зв'язуючим і знову карбонізують. Цю операцію повторюють кілька разів. Інший спосіб – хімічне осадження вуглецю з газової фази при високих температурах і тиску.

Перспективний і комбінований метод – спочатку просочення зв'язуючим і карбонізація, а потім осадження вуглецю з газової фази. Отриманий матеріал може працювати при температурах до 3000 °С, якщо його поверхню захистити від окислення. З вуглепластику роблять носові обтічники ракет, деталі швидкісних літаків, що піддаються максимальним аеродинамічним навантаженням, сопла ракетних двигунів та інше.

Крім того, оскільки графіт – це тверде мастило, з вуглепластику роблять гальмівні колодки і диски для швидкісних літаків, космічних кораблів багаторазової дії «Шаттл» і гоночних автомобілів.

Таблиця 1.26

Властивості вуглецевих волокон

Марка волокна	Міцність, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Щільність, г/см <sup>3</sup>
Високоміцні волокна			
T-300*	3,6	235	1,76



T-400H*	4,5	255	1,80
T-800H*	5,7	300	1,81
T-1000*	7,2	300	1,82
Високомодульні волокна			
M-30*	4	300	1,7
M-40*	2,8	400	1,81
M-46*	2,4	460	1,88
M-50*	2,5	500	1,91
M-55J*	3,7	550	1,93
HM-50**	2,8	500	
HM-55**	2,9	550	
HM-60**	3,0	600	
HM-80**	3,24	785	
Універсальні волокна			
M-35*	5,1	350	1,75
M-40*	4,5	385	1,77
M-46*	4,3	445	1,84
Вітчизняні волокна			
ЛУ-П	2,7÷3	250÷270	1,7
Елур-П	3÷3,2	200÷250	1,7
УКН-П	3,5	210÷230	1,75
УКТ-ПМ	4÷4,5	240	1,75
Кулон	2,5÷3,3	450÷500	1,95
Кулон-М	3,0	600	1,95
Волокна з нафтового пеку (фірми Юніон Карбайд)			
P-55	2,1	380	2,0
P-75	2,1	520	2,0
P-100	2,4	690	2,2
P-120	2,2	827	2,2
Примітки: * Волокна фірми «Торей» (Японія).			
** Волокна фірми «Кагосима Секію» (Японія).			

Кажучи про армуючі волокна, слід зупинитися на високоміцних високомодульних полімерних волокнах. Для них характерні найнижча щільність, висока питома міцність при розтягуванні (під питомою міцністю розуміють відношення міцності до щільності); високий опір удару і динамічним навантаженням, дуже низька міцність при стисненні і вигині.

Полімери, з яких отримують такі волокна, поділяються на жорстко- і гнучколанцюгові. Приклади перших – поліпарафенілентерефталамід (торгова назва волокна – кевлар) і полібензотіазол. Поліетилен і полівініловий спирт – приклади других. Структура тих і інших показана на рис. 1.7.



Рис. 1.7. Хімічна структура деяких полімерних волокон

Макромолекули у волокнах, виготовлених з цих полімерів, в основному орієнтовані в напрямі осі волокна, і властивості волокон (міцність, модуль пружності і ін.) різні вздовж і поперек нього.

Чим вище ступінь орієнтації, тим вище міцність при розтягуванні уздовж волокон. Жорстколанцюгові полімери навіть при високій температурі самі прагнуть зорієнтуватися в одному напрямі, тому при їх виготовленні використовують стадію термообробки.

Основна проблема досягнення високих характеристик волокон з гнучколанцюгових полімерів – досягнути високих ступенів орієнтації в процесі витягання і уникнути розривів макромолекул. Характеристики деяких полімерних волокон наведено в табл. 1.27.

Таблиця 1.27

## Властивості полімерних волокон

Марка волокна	Міцність, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Щільність, г/см <sup>3</sup>
Арамідні волокна			
Кевлар-29	3,0÷3,2	62÷70	1,44
Кевлар-49	3,8	135	1,45
Кевлар-149	2,4÷3,2	160÷184	1,47
СВМ	3,8÷4,2	135	1,43
Армос	4,5÷5,5	145÷160	1,43
Терлон СД	3,5÷3,8	150	1,45
Терлон С	3,5÷3,8	184	1,45
Терлон СБК	3,0÷3,4	140	1,34
Волокна з ароматичних полієфірів			
Еканол	3,5÷4,2	132-142	1,4
Вектран	2,9	70	1,4
Полібензотіазольні волокна			
PBZ	3,0÷3,3	335	1,5
Поліімідні волокна			
Лабораторні	6	200	
Поліетиленові волокна			
Спектра, Дайніма	2÷3,5	50÷125	0,97
Лабораторні	7÷10	220÷240	< 1
Полівінілспиртові волокна			
Лабораторні	1,5÷2	50÷70	

Поліетиленові волокна можуть мати дуже високу міцність і модуль пружності при найнижчій щільності. Проте їх недоліки – низькі робочі температури (до 100 °С) і погана адгезія до більшості полімерних матриць. Макромолекули полівінілового спирту мають структуру, близьку до поліетилену, і теоретично волокна з нього повинні мати близькі характеристики, але значно вищу теплостійкість (вище 200 °С) і кращу адгезію. На жаль, досі не досягнуто необхідних і можливих міцності і жорсткості цих волокон, що, мабуть, пояснюється легкістю утворення хімічних

дефектів (реакцією дегідратації) як при отриманні полімеру, так і при переробці його у волокно.

**Органопластики** (так називають армовані пластики на основі органічних полімерних волокон) застосовують в авіаційній техніці і ракетобудуванні для виготовлення деталей, що працюють при розтягуванні, наприклад, посудин внутрішнього тиску, високошвидкісних маховиків. Ще з органопластиків роблять засоби індивідуального захисту від вогнепальної зброї: бронежилети, каски та інше. Розроблено і застосовуються і інші волокна.

Властивості волокон різного типу наведено в табл. 1.28, де для порівняння подано характеристики високоміцного сталевого волокна.

Таблиця 1.28

Властивості різних армуючих волокон

Матеріал волокна	Міцність, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Діаметр, мкм
Сталь	2÷3	200	7,8	
Скло	3,5÷4,6	72÷110	2,5÷2,9	3÷25
Ароматичний поліамід	3,8÷5,5	120÷185	1,43÷1,47	10÷12
Полібензотіазол	3,0÷3,3	335	1,5	
Поліетилен	2÷3,5 (7)	50÷125 (200)	< 1	30÷35
Вуглецеве високоміцне	3,6÷7,2	300	1,8	5÷10
Вуглецеве високомодульне	2,5÷3,25	500÷800	1,8÷2,2	5÷10
Оксид алюмінію	2,2÷2,4	385÷420	3,95	10÷25
Карбід кремнію	3,1÷4,0	410÷450	2,7÷3,4	100÷140
Бор	3,45	400	2,6	100÷200

Борні волокна отримують методом хімічного осадження з газової фази за реакцією:  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{B}\downarrow + \text{HCl}$ . Осадження ведеться на тонкий (діаметром декілька мікрон) вольфрамовий дріт. Технологія отримання борного волокна дуже складна, тому вони мають високу вартість. **Боропластики** мають рекордну

міцність при стисненні і застосовуються у військовій аерокосмічній техніці для виготовлення деталей, що працюють у складному напруженому стані, з них роблять невеликі глибоководні апарати.

Широкі можливості для оптимізації властивостей армованих пластиків і їх ціни відкриваються при комбінуванні різних волокон в одному матеріалі. Так, додавання до органічних полімерних волокон бороших або скляних дозволяє підвищити міцність композиту при стисненні, тобто боротися з характерним недоліком органопластиків.

**Матриці для ПКМ.** Розроблення полімерних матриць для ПКМ – серйозна і важлива проблема, оскільки багато властивостей ПКМ визначаються матрицею. У першу чергу саме матриця зв'язує волокна одне з одним, створюючи монолітний конструкційний матеріал. Наскільки реалізуються високі механічні властивості волокон, залежить від таких властивостей матриці, як міцність, жорсткість, пластичність, в'язкість руйнування, ударна в'язкість. Температурна поведінка, ударна міцність, водо- і атмосферостійкість, хімічна стійкість, трансверсальні (упоперек волокон) механічні властивості ПКМ вирішальним чином визначаються полімерною матрицею і властивостями межі поділу фаз. Крім того, при розробленні зв'язуючих необхідно враховувати і їхні технологічні властивості (час і кінетика затвердіння, в'язкість і тиск переробки, змочуваність армуючого матеріалу, усадка та інші), часто саме ці властивості можуть виявитися вирішальними. Має значення і екологічна досконалість процесів отримання і переробки препрегів (напівфабрикатів у вигляді просочених зв'язуючим стрічок і тканин) і виробів з ПКМ: наявність і токсичність застосовуваних розчинників і інших компонент.

Створення оптимальних для конкретних застосувань полімерних матриць обмежене не стільки можливостями синтетичної полімерної хімії, скільки необхідністю суворо кількісно формулювати широкий комплекс дуже суперечливих вимог до зв'язуючого. Наприклад, досягнути максимальної міцності композитів і визначити відповідні вимоги до механічних характеристик матриці складно через різноманітність механізмів руйнування ПКМ і пов'язано це з необхідністю адекватно

описувати процес руйнування і випробовувати зразки в умовах, що відображають реальну роботу матеріалу у виробі.

Вимоги до матриць, наведені в табл. 1.29, можна розділити на три групи. При модифікації, зміні умов, хімічної структури, ступеня хімічного зшивання тощо, прагнучи поліпшити і покращуючи властивості однієї групи, ми автоматично погіршуємо інші.

Таблиця 1.29

Вимоги до полімерних матриць

Властивість пластику	Властивість полімерної матриці
Теплостійкість	Висока температура розм'якшення (склування)
Водо- і атмосферостійкість	Низьке водопоглинання, слабка зміна властивостей при вологопоглинанні
Міцність при розтягуванні уздовж волокон	Оптимальна міцність, висока в'язкість руйнування
Міцність при стисненні уздовж волокон	Висока міцність і жорсткість, висока в'язкість руйнування, оптимальна адгезія
Трансверсальна міцність, зсув	Хороша адгезія, висока міцність, великі подовження
Ударна в'язкість	Висока ударна в'язкість, оптимальна адгезія
Технологічність	Низька в'язкість зв'язуючого, підвищена життєздатність, нетоксичність, знижена температура затвердіння (переробки)

До однієї групи можна віднести міцність, жорсткість, теплостійкість полімерної матриці, до іншої – пластичність, в'язкість руйнування, тріщиностійкість, ударну в'язкість; до третьої – перероблюваність, технологічність зв'язуючого.

Завдання дослідника, що конструює композиційний матеріал, – знайти компроміс, якимось оптимізувати вибір зв'язуючого, враховуючи ще і екологічні, економічні, кон'юнктурні та інші міркування.

Полімерні зв'язуючі поділяються на два основні класи: термореактивні і термопластичні. Перші зазвичай являють собою порівняно низьков'язкі рідини (при температурі переробки), які після просочення армуючого матеріалу (волокон, ниток, стрічок, тканин) за рахунок хімічних реакцій перетворюються на неплавку тверду полімерну матрицю. Цей хімічний процес називається затвердінням. Друга група – лінійні полімери, які можуть при підвищенні температури багато разів переходити в рідкий розплавлений стан.

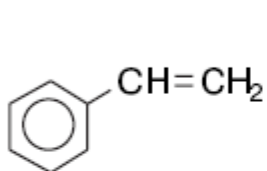
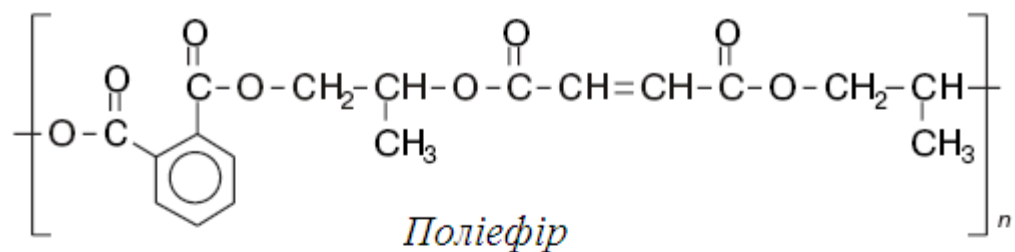
Деякі приклади хімічних структур термореактивних зв'язуючих і реакцій затвердіння наведено на рис. 1.8-1.11. Полієфірні зв'язуючі тверднуть реакцією радикальної полімеризації або сополімеризації зі сполуками, показаними на рис. 1.8. Також шляхом радикальної полімеризації тверднуть олігоєфіракрилати. Хімічні структури і схеми затвердіння епоксидних, феноло-формальдегідних і сечовино-формальдегідних зв'язуючих наведено на рис. 1.8-1.11.

Відзначимо головні переваги і недоліки термореактивних зв'язуючих у цілому. До переваг слід віднести:

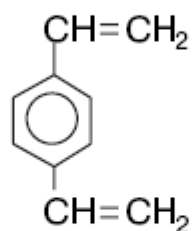
- хороші технологічні властивості: низька в'язкість зв'язуючого, хороша змочуваність і просочуваність армуючого матеріалу, порівняно низькі температури затвердіння;
- хороша адгезія до більшості волокон;
- підвищена теплостійкість;
- стійкість у різних середовищах: хімічна, водо- і атмосферостійкість, низька проникність для рідин і газів;
- властивості можна регулювати в широкому діапазоні шляхом варіювання компонентів, додавання модифікаторів, каталізаторів і зміни умов затвердіння.

Недоліки:

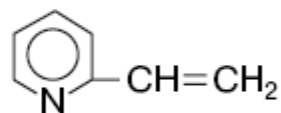
- крихкість, низькі в'язкість руйнування і ударна міцність (посилуються для високотеплостійких матриць);
- неможливість вторинної переробки;
- тривалий час затвердіння через необхідність проведення екзотермічної хімічної реакції в м'якому режимі (без значних перегрівів);
- обмежений час життя препрегу;
- значна хімічна усадка в більшості випадків.



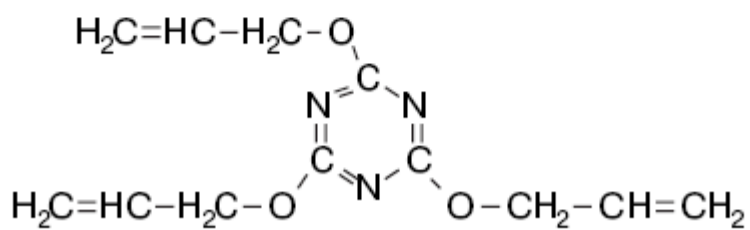
*Стирол*



*Дивінілбензол*



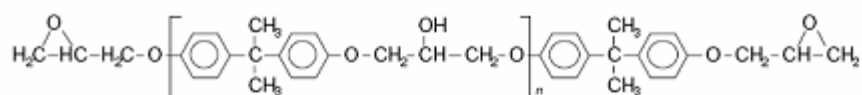
*2-вінілпіридин*



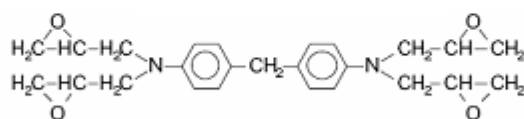
*Триаліціанурат*

Рис. 1.8. Хімічна структура поліефірних зв'язуючих і сомономерів їх затвердіння

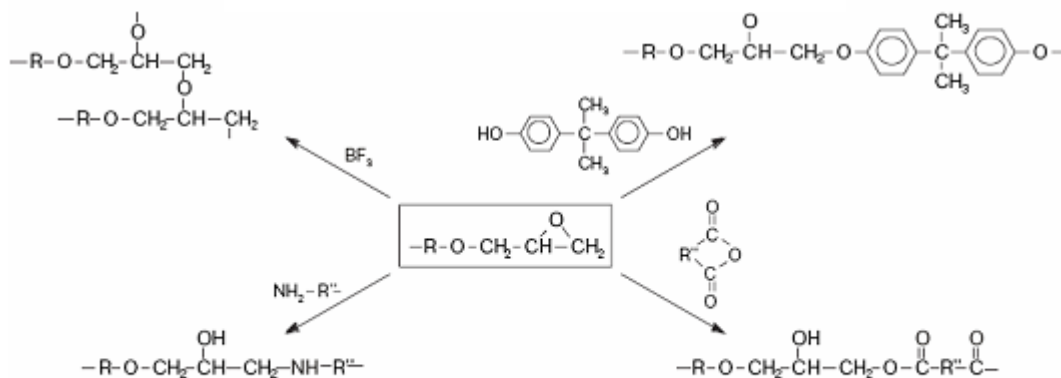




*Дигліцидоловий ефір бісфенола А*

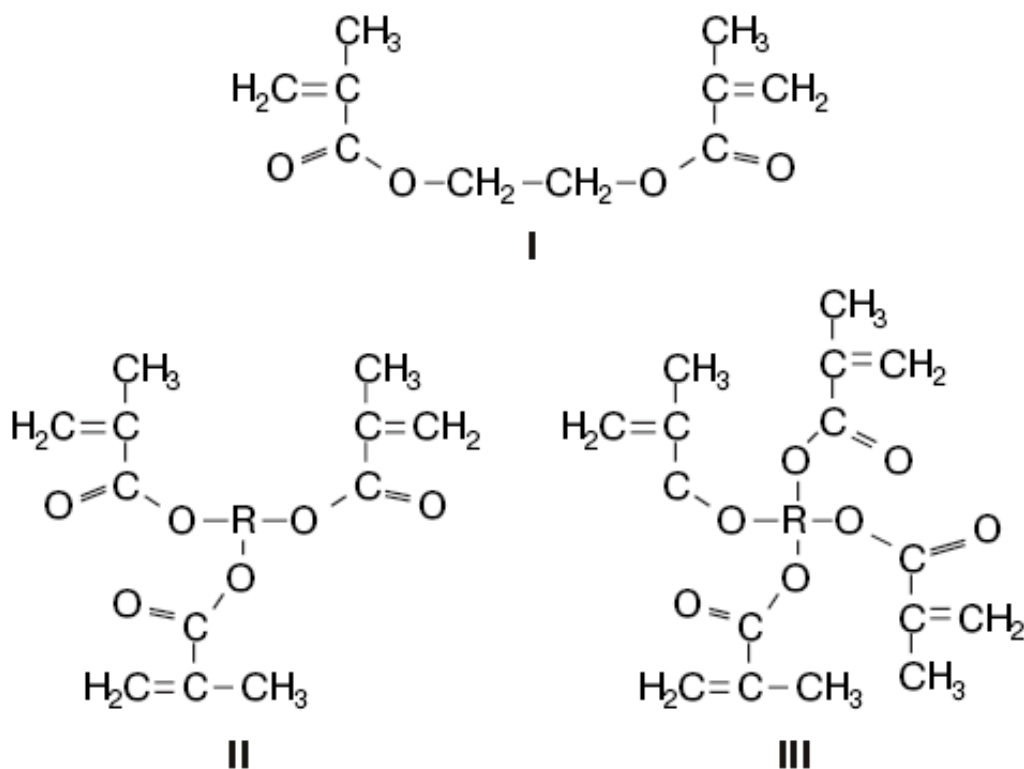


*Тетрагліцидилметилдіаністим*

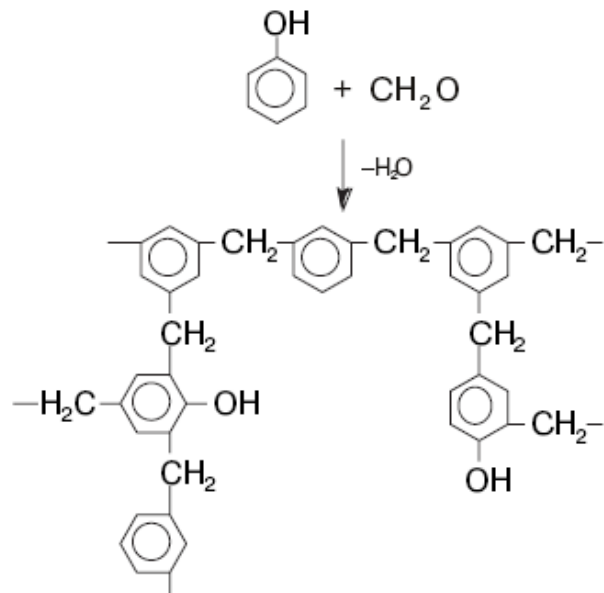


*Схеми затвердіння епоксидних зв'язуючих*

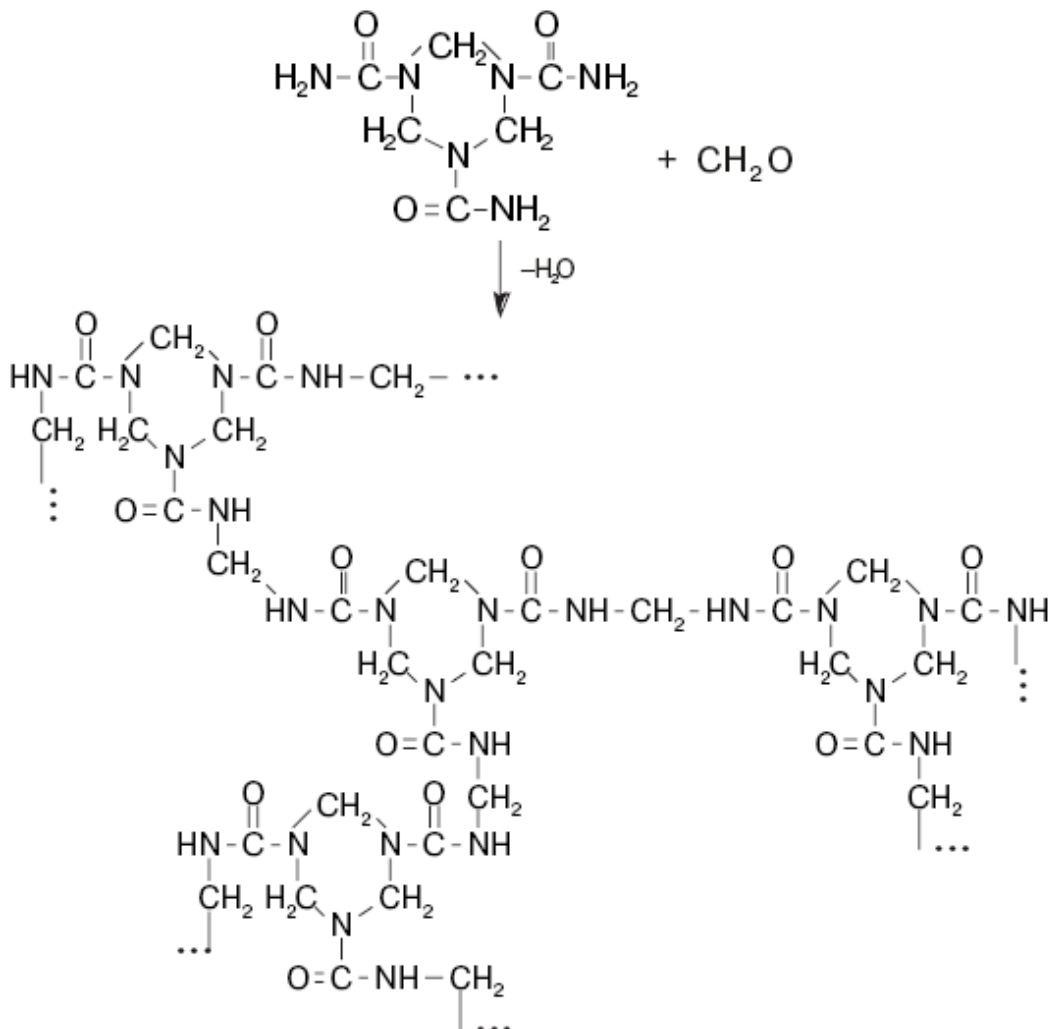
**Рис. 1.9.** Хімічна структура епоксидних зв'язуючих і схеми їх затвердіння



**Рис. 1.10.** Хімічні структури олігоефіракрилатних зв'язуючих



*Феноло-формальдегідні зв'язуючі*



*Сечовино-формальдегідні зв'язуючі*

Рис. 1.11. Хімічна структура феноло-формальдегідних і сечовино-формальдегідних зв'язуючих і схеми їх затвердіння

Останніми роками почалося широке застосування термопластичних високотеплостійких полімерів у якості матриць для волокнистих ПКМ. Перш за все це пояснюється такими причинами. Для термопластів характерне поєднання високої міцності і теплостійкості (йдеться про суперконструкційні пластики: поліефірсульфон, поліефіримід, поліфеніленсульфід, поліефірефіркетон та інші (рис. 1.12)) з високою ударною міцністю, тріщиностійкістю.

Таке саме поєднання властиве металевим матрицям, хоча природа високої пластичності в металах і термопластах є різною. Крім того, утворення специфічних тріщин, крейзів, у яких краї з'єднані волокнами полімеру, дозволяє термопласту розтягуватися в одному напрямі без стиснення в інших (коефіцієнт Пуассона близький до нуля).

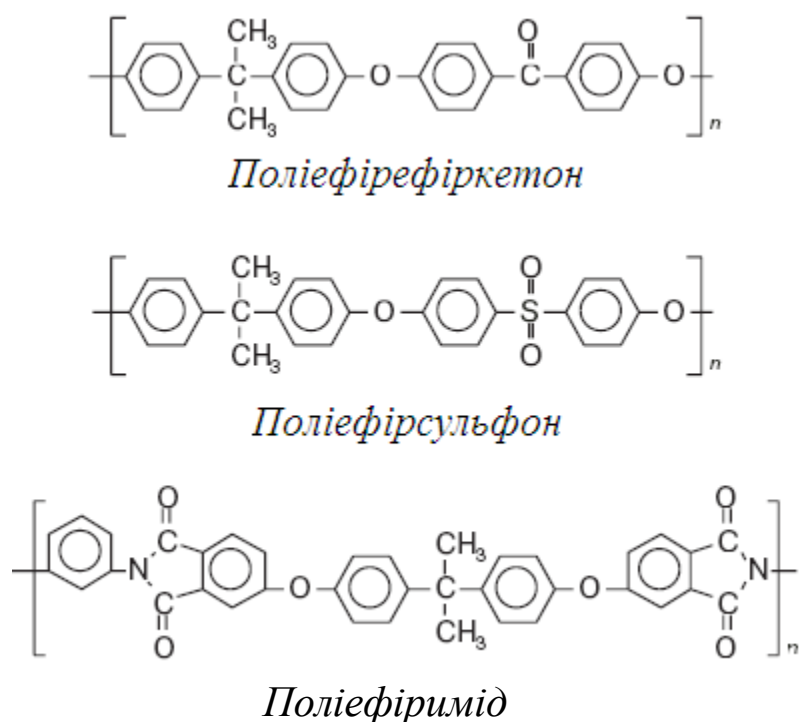


Рис. 1.12. Хімічні структури деяких термостійких термопластичних зв'язуючих для армованих пластиків

Це полегшує його роботу у важконапруженому стані в якості матриці в композитах. Ці властивості термопластів визначають підвищену ударну міцність композитів на їхній основі, стійкість до розповсюдження тріщин як при статичних, так і при циклічних

втомних і динамічних навантаженнях, підвищені післяударні характеристики тощо. Відзначимо і інші переваги термопластів:

- можливість вторинної переробки;
- полегшення ремонту виробів;
- більш ефективні інтенсивні методи переробки, формування деталей є менш енергоємним, можливе формування більш великих, складнішої конфігурації деталей, більш висока продуктивність;
- практично нескінченна життєздатність препрегів – час між його виготовленням і переробкою у виріб;
- знижені горючість, димовиділення при горінні, токсичність продуктів горіння, висока стійкість до випромінювання.

З іншого боку, заміна термореактивних зв'язуючих на термопластичні вимагає вирішення ряду складних технологічних завдань, адже через велику в'язкість розплавів полімерів доводиться працювати при високих температурах і тиску.

Для подолання цих труднощів запропоновано різні способи, наприклад волоконна і плівкова технології. Зі зв'язуючого спочатку отримують або волокна, які потім змішують з волокнами армуючого матеріалу, або плівки, які викладають чи намотують по черзі зі стрічкою армуючого матеріалу. Після цього отриманий пакет або виріб пресують при високій температурі – зв'язуюче розплавляється і проникає між волокнами, перетворюючись на полімерну матрицю.

Зараз, щоб усунути недоліки кожного з класів зв'язуючих і добитися оптимальних властивостей, почали застосовувати різні суміші полімерів. Наприклад, введення каучуків в епоксиди та інші термореактивні зв'язуючі підвищує в'язкість руйнування і ударну міцність композиту, хоча і дещо знижує міцність і модуль пружності зв'язуючого.

До тих самих ефектів призводить модифікація термореактивних зв'язуючих термопластами при збереженні високої міцності і жорсткості.

Олігомерні сполуки знижують в'язкість, покращують технологічність термопластів.

Попередня обробка армуючого матеріалу невеликою кількістю низьков'язких термореактивних смол дозволяє склеїти

волокна усередині ниток і в інших місцях, куди не можуть проникнути високов'язкі термопласти.

**Поверхня поділу фаз.** При розробленні композиційного матеріалу не можна забувати і про третій обов'язковий компонент матеріалу – межу фаз між волокном і матрицею. Дуже часто це найбільш слабе місце матеріалу, і саме тут починається руйнування як при механічних навантаженнях, так і при інших діях, наприклад під впливом зовнішньої атмосфери, води та ін. Тому в багатьох випадках проводять спеціальну обробку поверхні волокон.

Вуглецеві волокна піддають окисленню, внаслідок чого на їхній поверхні утворюються гідроксильні, оксидні та інші полярні групи, що добре взаємодіють з полімерною матрицею. Так само поступають і з поліетиленовими волокнами, обробляючи їх у плазмі. На скляні волокна наносять спеціальні хімічні речовини – **апрети**, які найчастіше вступають у хімічні реакції як з поверхнею волокна, так і зі зв'язуючим при його затвердінні, утворюючи, таким чином, хімічний зв'язок між волокном і матрицею. У табл. 1.30 наведено деякі приклади таких сполук.

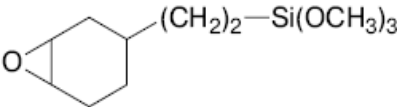
Таблиця 1.30

Кремнійорганічні апрети

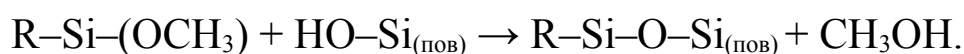
Апрет	Структура	Застосування
1	2	3
Катіонмісна похідна вінілбензилсилану	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{HCl}}{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для всіх зв'язуючих
Вінілтрис (β-метоксіетоксілан)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_3$	Для поліефірних смол
Вінілтриацетоксисилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_3$	Для поліефірних смол
γ-Метакрилоксипропіл-триметоксисилан	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для поліефірних смол
γ- Меркаптопропіл-триметоксисилан	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Практично для всіх зв'язуючих

Продовження табл. 1.30

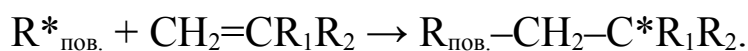
1	2	3
---	---	---

$\gamma$ -Амінопропіл-триетоксисилан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для епоксидних, фенол-формальдегідних смол, поліамідів
$\gamma$ - ( $\beta$ -Аминоетил) амінпропіл-триметоксисилан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для епоксидних, фенол-формальдегідних смол, поліамідів
$\beta$ - (3,4-Епоксициклогексил) етилтриметоксисилан	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для епоксидних смол
$\gamma$ - Хлорпропіл-триметоксисилан		Для епоксидних смол

У всіх цих сполуках кремнійорганічна група вступає в реакцію з гідроксильними групами на поверхні скляних волокон, утворюючи хімічний зв'язок:



При затвердінні зв'язуючого інша група аперету, наприклад вінільна, реагує з молекулами зв'язуючого, утворюючи хімічний зв'язок з матрицею:



Завдяки хімічним, сильним полярним або водневим міжмолекулярним зв'язкам, що утворюються, між поверхнею волокна і матрицею підвищується міцність адгезії і стійкість матеріалу в агресивних середовищах і воді.

**Зниження горючості полімерних матеріалів.** Відомо, що внесення добавок до того або іншого полімерного матеріалу

дозволяє створювати композиції з заданими властивостями, яких початковий полімер не має. При цьому у край важливо розуміти закономірності впливу добавок на властивості композиції.

Горючість матеріалів оцінюється рядом характеристик: здатністю до займання, швидкістю горіння, складом продуктів горіння, інтенсивністю виділення тепла і, нарешті, складом атмосфери, при якому можливе горіння.

Прийнято поділяти полімерні матеріали на негорючі, важкогорючі, важкозаймисті і легкозаймисті. **Коефіцієнт горючості** (К) у таких матеріалів відповідно складає  $<0,1$ ;  $0,1 \div 0,5$ ;  $0,5 \div 2,1$ ;  $>2,1$ . Чим вище коефіцієнт горючості, тим більше горючим і небезпечним є полімерний матеріал. Коефіцієнт горючості визначається відношенням кількості тепла, що виділилося при згоранні зразка заданої маси, до кількості тепла, підведеного до нього від джерела запалення.

Склад атмосфери, при якому відбувається горіння, оцінюють, з одного боку, мінімальною молярною концентрацією кисню, достатньою для підтримки горіння підпаленого зразка матеріалу. Цей показник називається **кисневим індексом** (КІ) і має для різних полімерів значення від 15 до 95. Із збільшенням КІ горючість матеріалу зменшується. З іншого боку, склад атмосфери горіння оцінюється продуктами, що виділяються при горінні: димом і газами, оскільки продукти горіння, як правило, токсичні, а дим, до того ж, змінює прозорість атмосфери, що ускладнює боротьбу з пожежею і евакуацію людей із зони спалаху полімеру. Оптична густина диму змінюється від 0 до 535, і з її збільшенням зростає інтенсивність димовиділення.

Особливо важливі показники горючості для полімерних матеріалів, що використовуються в авіації, суднобудуванні, автомобілебудуванні, на залізничному транспорті, у будівництві і інших об'єктах, пов'язаних з великими потоками людей або високою швидкістю переміщення об'єкта в просторі, що сприяє швидкому розповсюдженню спалаху і ускладнює ліквідацію пожежі.

Зниження горючості полімерних матеріалів можна досягнути двома шляхами. Перший полягає в хімічній модифікації полімерної молекули шляхом введення в полімерний ланцюжок деяких хімічних елементів, наприклад хлору, броду,

фосфору, азоту і ін. Прикладом може служити полівінілхлорид, у макромолекулах якого присутній хлор. Кисневий індекс ПВХ дорівнює 49. Іншим прикладом може бути політетрафторетилен (фторопласт-4), що має кисневий індекс 95. Для порівняння: кисневий індекс поліетилену складає лише 17,4.

Іншим способом створення полімерних матеріалів із зниженою горючістю є створення полімерної композиції, що має у своєму складі антипірени, – різні добавки, що знижують горючість. Механізм дії антипіренів полягає або у виділенні при термодеструкції продуктів, що перешкоджають горінню або сприяють коксоутворенню полімерів.

Дуже поширеним є використання негорючих мінеральних добавок, що зберігають свою стійкість при температурах аж до 1000 °С. До них належать оксиди, наприклад оксид сурми ( $Sb_2O_3$ ), а також силікати, графіт і інші добавки. Крім того, як мінеральні добавки, що знижують горючість полімерів, використовуються речовини з порівняно низькою температурою розкладення. Так, карбонати, гідрокарбонати, гідроксиди металів при нагріванні до 400 °С виділяють велику кількість негорючих газів і внаслідок цього знижують горючість полімерного композиту.

У якості антипіренів використовують також хлор-, бром-, фосформісні речовини, наприклад хлорпарафін, гексабромбензол, трикрезилфосфат і ін. Використання антипіренів – ефективний спосіб зниження горючості матеріалів і виробів на основі полімерів, що дозволяє створювати самозгасальні матеріали, застосування яких можливо і в будівництві, і на транспортних засобах.

**Регулювання фрикційних властивостей полімерних матеріалів.** Тертя відіграє величезне значення як у буденному житті, так і в роботі різних машин і механізмів. Кочення автомобільного колеса або ходіння людини по землі було б неможливим, якби не існувало тертя. У той же час є безліч пристроїв, у яких необхідно зменшити силу тертя і тим самим підвищити експлуатаційні характеристики машин. Тому перед творцями техніки завжди стоять завдання регулювання сили тертя, зокрема за рахунок використання спеціальних матеріалів з підвищеними фрикційними або антифрикційними властивостями. У процесі тертя беруть участь два матеріали: тіло і контртіло. З



молекулярної точки зору при терті долаються адгезійні зв'язки, що завжди є між двома контактуючими матеріалами. Сила зовнішнього тертя визначається опором переміщення двох тіл одне відносно одного. Вектор цієї сили направлений у бік, протилежний напрямку руху.

Полімери широко використовуються в якості фрикційних і антифрикційних матеріалів, для чого їхні властивості регулюють шляхом введення в композицію спеціальних добавок.

Полімерні матеріали відрізняються від інших матеріалів відносно швидким руйнуванням поверхневого шару при терті, причому руйнування протікає тим інтенсивніше, чим вище температура матеріалу.

Полімери, що мають високі антифрикційні властивості, такі як політетрафторетилен, поліамід, поліетилен, поліформальдегід та інші, можуть використовуватися у вузлах тертя при низьких механічних навантаженнях (табл. 1.31).

Таблиця 1.31

Коефіцієнти тертя антифрикційних полімерних матеріалів

Полімер	Коефіцієнт тертя
ПА	0,1÷0,2
ПТФЕ	0,1÷0,15
ПЕ	0,1÷0,15
ПФ	0,15÷0,2
ПК	0,3
ПП	0,3÷0,4
ЕС	0,15÷0,25
ФФС	0,15÷0,25

Найчастіше для виготовлення деталей, що працюють у вузлах тертя, використовують полімерні композиційні матеріали, до складу яких введені спеціальні наповнювачі, що мають здатність знижувати коефіцієнт тертя. Як правило, ці наповнювачі мають шарувату структуру. До них належать графіт, дисульфід молібдену, дисульфід вольфраму і ін.

Вміст антифрикційних наповнювачів у полімерному композиційному матеріалі складає 2÷10 % по масі і при такій

кількості мало впливає на решту властивостей полімеру. Іноді при створенні полімерних композитів з антифрикційними властивостями в них, разом з вищезгаданими наповнювачами, вводять металеві порошки для збільшення теплопровідності матеріалу і поліпшення відведення тепла з зони тертя.

У табл. 1.32 наведено значення коефіцієнта тертя деяких антифрикційних наповнювачів.

Таблиця 1.32

Коефіцієнти тертя по сталі антифрикційних наповнювачів

Графіт	0,04÷0,06
MoS <sub>2</sub>	0,02÷0,03
WS <sub>2</sub>	0,06
MoSe <sub>2</sub>	0,02
WSe <sub>2</sub>	0,02
BN	0,07÷0,4

Разом з антифрикційними матеріалами в техніці широко використовуються матеріали, що мають високий коефіцієнт тертя. Вони мають коефіцієнт тертя в межах 0,2÷0,5 і використовуються у фрикційних пристроях різних машин і механізмів.

Фрикційні матеріали використовуються в гальмівній системі і трансмісії транспортних засобів: з них виготовляють накладки гальмівних колодок і диска зчеплення. Завдяки фрикційним матеріалам кінетична енергія транспортного засобу при гальмуванні перетворюється на теплову. Теплова енергія, що виділяється, поглинається металевими деталями і потім розпилюється в атмосферу.

Необхідний коефіцієнт тертя легко досяжний для багатьох полімерних матеріалів. Найчастіше для створення фрикційних матеріалів використовуються термореактивні полімери – гуми і феноло-формальдегідні пластмаси. Ці полімери мають відносно високу теплостійкість, необхідну еластичність (для збільшення площі фактичного контакту і зчеплення двох контактуючих тіл), стабільність коефіцієнта тертя при різних температурах експлуатації, високу зносостійкість. Для отримання матеріалів з високими фрикційними властивостями в полімерну композицію додають оксиди металів, металеві порошки і дріт, азбестові,

вуглецеві і базальтові волокна. Волокна призначені для підвищення теплостійкості і міцності композиції, металеві наповнювачі покращують відведення тепла від полімерної композиції.

**Регулювання електричних властивостей полімерних матеріалів.** Полімери широко використовуються в електротехніці, електронних приладах, у різному устаткуванні, де дуже важливо мати матеріали з певними електричними характеристиками. До таких характеристик, значення яких буває необхідно регулювати, належать електропровідність, електрична міцність, діелектрична проникність і ін.

Електропровідність є зворотною величиною електричного опору, який залежить від об'єму ( $r_{об}$ ) і поверхні ( $r_{нов}$ ) зразка полімеру. Значення величин питомого електричного опору для деяких полімерів наведено в табл. 1.33.

Таблиця 1.33

Значення питомого електричного опору деяких полімерів

Полімер	Опір	
	Об'ємний $r_{об}$ , Ом·м	Поверхневий $r_{нов}$ , Ом
Поліамід	$10^{11} \div 10^{13}$	$10^{12} \div 10^{13}$
Полівінілхлорид	$10^{10} \div 10^{14}$	$10^{13} \div 10^{14}$
Поліетилентерефталат	$10^{13} \div 10^{14}$	$10^{14} \div 10^{15}$
Полікарбонат	$10^{14} \div 10^{15}$	$10^{14} \div 10^{16}$
Поліетилен, поліпропілен	$10^{14} \div 10^{15}$	$10^{15} \div 10^{16}$
Полістирол	$10^{14} \div 10^{16}$	$10^{16} \div 10^{17}$
Політетрафторетилен	$10^{15} \div 10^{17}$	$10^{16} \div 10^{17}$
Поліфеніленоксид	$10^{15} \div 10^{17}$	$10^{16} \div 10^{17}$
Фенопласти	$10^7 \div 10^{11}$	$10^{10} \div 10^{14}$

Електропровідність полімерів тісно пов'язана з їхньою хімічною чистотою. Домішки значно змінюють цей показник. Наприклад, вміст води в поліаміді в кількості 0,1÷1,0 % по масі збільшує електропровідність у 1000 разів. Аналогічно впливають пластифікатори, що мають підвищену рухливість іонів.

Наповнювачі можуть впливати на електропровідність по-різному, залежно від їх природи. Високий вміст електропровідних

наповнювачів (металевих порошків, графіту) дозволяє значно збільшити електропровідність полімерного матеріалу. На основі таких композитів отримують, наприклад, електронагрівачі складної геометричної форми.

Яких-небудь обмежень для застосування полімерів у якості зв'язуючого при створенні електропровідних полімерних матеріалів не існує. Це можуть бути жорсткі термо- і реактопласти з постійною формою виробу або гумоподібні матеріали з формою, що змінюється при навантаженні, тобто матеріали, здатні до великих оборотних деформацій.

У якості електропровідних наповнювачів використовують порошки заліза, міді, алюмінію, нікелю, олова, вісмуту, кадмію, паладію, а в деяких випадках – срібло і золото. Розмір частинок металу складає  $(1 \div 3) \cdot 10^{-7}$  м. Механізм електропровідності полімерів залежить від вмісту металевих частинок, який може доходити до 90 % за об'ємом. Широко використовують для отримання електропровідних полімерних матеріалів технічний вуглець і графіт як у вигляді порошків, так і у вигляді волокон і тканин. В останньому випадку отримують електропровідні матеріали з високою міцністю, що мають анізотропні властивості. Електропровідні полімерні матеріали широко використовуються у виробництві радіоекрануючих виробів і оболонок. Радіоекрануючі властивості таких виробів збільшуються зі зростанням електропровідності полімерного матеріалу. Вуглепластики, що мають високу електропровідність, використовуються для створення антирадарної авіаційної і ракетної техніки.

Діелектричні характеристики полімерів (діелектрична проникність  $\epsilon$ , тангенс кута діелектричних втрат  $tg\delta$ ) мають велике значення. Зокрема, від них залежить здатність матеріалів до швидкого нагріву в змінному електричному полі високої частоти. Ці характеристики визначаються будовою полімеру і залежать від частоти і напруженості змінного електричного поля і температури матеріалу. Тангенс кута діелектричних втрат різних полімерів змінюється від  $10^{-1}$  (фенопласти) до  $10^{-4}$  (фторопласт-4, поліетилен). Діелектрична проникність залежить від полярності полімеру. Цей показник змінюється від 1,9 у неполярних полімерів (фторопласт-4) до 8,0 у полярних

(поліуретан). Змінюючи склад полімерної композиції, вдається створювати матеріали з заданими діелектричними властивостями.

Однією зі сфер застосування полімерних матеріалів з високими діелектричними характеристиками є виробництво радіопрозорих матеріалів для механічного захисту радіопередавальних пристроїв. З цією метою використовуються склопластики на основі різних смол (поліефірних, епоксидних, фенол0-формальдегідних), а також комірчасті полімерні матеріали з низькою щільністю, оскільки повітря володіє прекрасними діелектричними характеристиками.

**Регулювання теплофізичних властивостей полімерних матеріалів.** До теплофізичних властивостей відносять тепло- і температуропровідність, теплоємність, температурні коефіцієнти лінійного і об'ємного розширення. Ці властивості базових полімерів наведено в табл. 1.34.

Теплофізичні властивості полімерів мають велике значення, оскільки від них залежать технологічні і експлуатаційні властивості матеріалів. При створенні конструкційних полімерних матеріалів із заданими властивостями часто виникає завдання регулювання теплофізичних властивостей. Не дивлячись на те, що теплофізичні властивості різних базових полімерів досить близькі і відрізняються лише в декілька разів, застосування добавок дозволяє створювати композиційні полімерні матеріали, у яких ці властивості відрізняються в десятки і сотні разів.

Так, теплопровідність полімерів може бути різко зменшена шляхом створення комірчастої структури полімеру, тобто створення газонаповнених матеріалів. Широко відомі і застосовуються при створенні теплоізоляційних матеріалів у машинобудуванні і будівництві пінопласти на основі полістиролу, полівінілхлориду, поліетилену, поліуретану та інших полімерів.

Таблиця 1.34

Теплофізичні властивості деяких полімерів

Полімер	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Питома теплоємність, кДж/(кг·К)	Температуропровідність, м <sup>2</sup> /с	ТКЛР, К <sup>-1</sup>
Полістирол	0,09÷0,14	1,3÷1,5	0,8÷0,9·10 <sup>7</sup>	6÷8·10 <sup>5</sup>

Поліметил-метакрилат	0,17÷0,19	1,3÷2,1	0,9÷1,1·10 <sup>7</sup>	7·10 <sup>5</sup>
Поліпропілен	0,19÷0,21	1,93	1,3·10 <sup>7</sup>	9÷11·10 <sup>5</sup>
Полікарбонат	0,19÷0,21	1,17	0,8÷1,9·10 <sup>7</sup>	2,6÷5,0·10 <sup>5</sup>
Поліарилати	0,2÷0,3	1,1÷1,2	-	-
Політетрафторетилен	0,25	1,0	1,1·10 <sup>7</sup>	8÷25·10 <sup>5</sup>
Поліетилен низької щільності	0,32÷0,36	1,8÷2,5	1,3÷1,5·10 <sup>7</sup>	10÷13·10 <sup>5</sup>
Поліетилен високої щільності	0,42÷0,44	1,9÷2,1	1,9·10 <sup>7</sup>	17÷20·10 <sup>5</sup>
Поліамід	0,3	1,0÷1,7	1,0÷1,7·10 <sup>7</sup>	2÷14·10 <sup>5</sup>

Збільшення теплопровідності полімерів досягається шляхом введення в композицію металевих наповнювачів (порошкоподібних або волокнистих), графіту, вуглецевих тканин і інших матеріалів з високою тепло- і електропровідністю. Вміст наповнювача для цих цілей складає 40÷60 % за об'ємом.

**Перспективи ПКМ.** Подальший розвиток ПКМ слід розглядати як рух у двох напрямках. Перший – розроблення дешевих компонент і методів їх переробки в напівфабрикати і виробу для цивільних цілей широкого застосування. З цією метою в якості матриці, мабуть, використовуватимуться багатотоннажні полімери (наприклад, поліпропілен та інші) і дешеві поліефірні смоли. У якості волокон – скляні, вуглецеві на основі пеків або полімер-пекових композицій, а також дешевші полімерні волокна.

Другий напрям – підвищення рекордних характеристик композитів. Останнім часом другий напрям значною мірою втратив фінансування як у нас у країні, так і в західних країнах. Проте такі матеріали, хоч і в невеликих масштабах, будуть завжди потрібні для космічної, авіаційної і інших цивільних галузей техніки. Можна сподіватися, що в недалекому майбутньому будуть досягнуті значення міцності порядку 10 ГПа для вуглецевих і поліетиленових волокон. Великі зусилля направлені зараз на створення високоміцних високомодульних

полівінілспиртових волокон. Безперервно з'являються нові типи волокон на основі жорстколанцюгових полімерів. Тому можна чекати отримання таких волокон з характеристиками кращими, ніж у волокон типу кевлар. Вже зараз полібензотіазольні і полібензоксазолні мають модуль пружності, що значно перевищує модуль пружності кевлара і близький до модуля пружності вуглецевого волокна. Таким чином, створення, вивчення і використання полімерних композиційних матеріалів – надзвичайно перспективна галузь сучасного матеріалознавства, що бурхливо розвивається.

### 1.7. Наноккомпозити

*Наноккомпозити* можна визначити як багатофазні тверді матеріали, де хоч би одна з фаз має середній розмір кристалітів (зерен) у нанодіапазоні (до 100 нм), або структури (рис. 1.13), що мають нанорозмірні проміжки, що повторюються, між різними фазами.

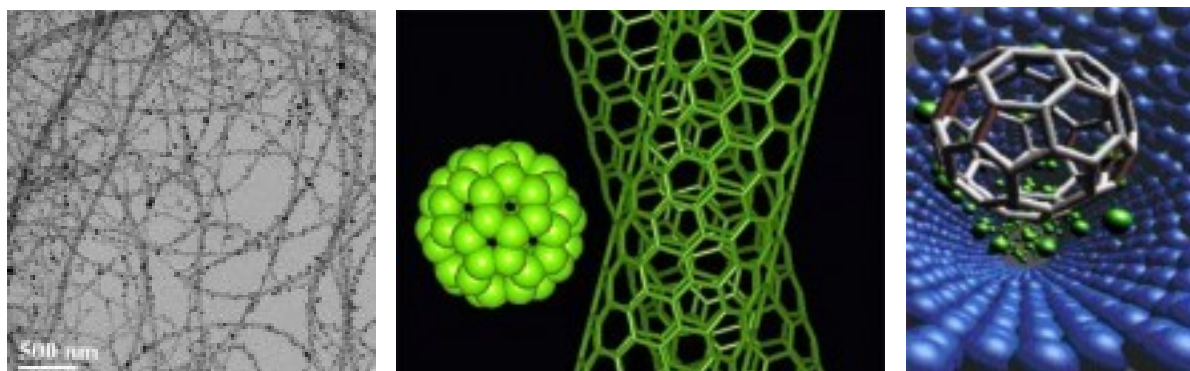


Рис. 1.13. Структури наноккомпозитів

У широкому сенсі це визначення включає пористі середовища, колоїди, гелі і сополімери, але частіше використовується для позначення твердих комбінацій масивної матриці і нанорозмірних фаз(и), що відрізняються за властивостями через різницю в структурі і хімічній будові.

Механічні, електричні, термічні, оптичні, електрохімічні, каталітичні властивості наноккомпозитів відрізняються залежно від складових матеріалів. Обмеження по масштабу для цих ефектів оцінюється таким чином: < 5 нм для каталітичної активності, < 20 нм для переходу магнітожорсткого матеріалу в

м'який,  $< 50$  нм для зміни індексу рефракції,  $< 100$  нм для досягнення суперпарамагнетизму, механічної міцності або обмеження зрушень у структурі композиту.

У механічному сенсі нанокompозити відрізняються від звичайних композиційних матеріалів через виключно високе відношення площі поверхні до об'єму підсилюючої фази і/або виключно високе співвідношення характерних розмірів. Підсилюючий матеріал може складатися з частинок (наприклад, мінералів), листів або волокон (наприклад, нанотрубок). Область взаємодії між матрицею і підсилювальною фазою зазвичай на порядок більше, ніж для звичайних композитів. Таким чином, велика площа поверхні підсилювальної фази означає, що відносно мала кількість підсилювача може істотно впливати на макроскопічні властивості композиту. Наприклад, додавання вуглецевих нанотрубок покращує електро- і теплопровідність. Інші типи наночастинок можуть впливати на оптичні властивості, діелектричні властивості, теплоізоляцію або механічні властивості, такі як жорсткість, міцність і стійкість до пошкоджень і зносу.

**Нанокompозити – новий клас антипіренів для полімерів.** Одним з перспективних напрямів у науці про полімери і матеріалознавство останніми роками є розроблення принципів отримання полімерних нанокompозитів, які є новітнім типом функціональних матеріалів і можуть бути використані в найрізноманітніших галузях застосування пластмас.

Модифіковані шаруваті силікати, використовувані як наповнювачі, диспергують на нанорозмірному рівні усередині полімерної матриці, додаючи їй нових, екстраординарних властивостей. За допомогою нанокompозитів вдається поліпшити термічну стабільність полімерів і додати їм відносну стійкість до горіння. Вогнестійкість шаруватих нанокompозитів полягає в їхній структурі і заснована на здатності обуглюватися.

Горіння полімерів і матеріалів на їхній основі було предметом пильного наукового і практичного вивчення впродовж всього минулого сторіччя. На сучасному етапі розвитку полімерної хімії ця проблема набула всеосяжного характеру системного пошуку високоефективних і екологічно чистих систем, що знижують горючість полімерних матеріалів –



антипіренів. Актуальність даної проблеми має на увазі також і відмову від добре відомих у недалекому минулому галогенмісних антипіренів, використання яких, як показала практика, призводить до істотного забруднення навколишнього середовища. Діоксин, бензофурани та інші продукти згорання галогенмісних антипіренів, без сумніву, є небезпечними для життєдіяльності людини. У результаті цього сучасний пошук нових систем, що знижують горючість пластмас, направлений на розроблення екологічно чистих вогнезахисних добавок антипіренів. Велика швидкість виділення теплоти є причиною займистості і швидкого розповсюдження вогню. Швидкість виділення теплоти контролює інтенсивність вогню і тому це більш важливий чинник, ніж займистість, токсичність диму і розповсюдження полум'я.

Цей же чинник контролює можливий час евакуації жертв пожежі. Димоутворення є ще одним важливим видом небезпеки. Темнофарбований дим дезорієнтує людей, приховуючи від них шляхи виходу з будівлі, що горить. Крім того, пожежники, що розшукують людей у таких умовах, стикаються з серйозними проблемами. Гостра токсичність газів, що виділяються при пожежі, визначається вмістом монооксиду вуглецю. «На совісті» монооксиду вуглецю близько 90 % загиблих при пожежі людей. Щорічно в Європі від вогню гине близько 5000 людей, у США – близько 4000. Прямі втрати від пожеж складають 0,2 % валового національного продукту (ВНП), загальні втрати – 1 % ВНП. У зв'язку з цим розроблення сучасних ефективних антипіренів для полімерних матеріалів, здатних мінімізувати втрати при виникненні пожежі, є актуальною проблемою матеріалознавства.

Полімери знаходять все більше застосування в традиційних і нових галузях використання з підвищеними вимогами до специфічних механічних, електричних властивостей, а також до термостабільності. Інша важлива властивість, що визначає напрям використання полімеру, – поведінка матеріалу при виникненні вогню. Безпека використання матеріалів досягається такими шляхами:

- використання полімерів, що містять вогнегасильні компоненти в структурі (полівінілхлорид, фторополімери);
- використання антипіренів, таких як тригідрат алюмінію, гідроокис магнію, органічні броммістящі сполуки або

інтумесцентні (що здимаються) системи для запобігання горінню полімерів, включаючи поліетилен, поліпропілен і поліамід.

Ці системи антипіренів можуть характеризуватися деякими вельми негативними проявами: використання гідроокису алюмінію і магнію вимагає високого ступеня наповненості антипіреном полімерної матриці. Для досягнення необхідної вогнестійкості матеріалів у кабельній промисловості, наприклад, ступінь наповнення антипірену повинен складати 60 %.

Такий високий вміст наповнювача в полімері призводить до збільшення щільності матеріалу, недостатньої гнучкості кінцевих продуктів, а також до погіршення механічних властивостей, проблем при компаундуванні і переробці.

У країнах Європейського Союзу на використання бромованих органічних сполук у якості антипіренів накладено серйозні обмеження, системи, що здимаються, є відносно дорогими і не завжди відповідають вимогам електробезпеки.

Наноккомпозити не мають недоліків, властивих традиційним антипіренам. Взагалі кажучи, термін «наноккомпозит» описує двофазний матеріал, де відповідний наповнювач нанорозмірів диспергує в полімерній матриці.

Порівняно з ненаповненими полімерами, відповідні наноккомпозити дають істотне поліпшення властивостей, тоді як вміст наповнювача складає від 2 до 10 % по вазі.

**Шаруваті силікати як наповнювачі.** Силікати, що використовуються в синтезі наноккомпозитів, є, як правило, шарами завтовшки близько 1 нм. Довжина і ширина таких шарів може доходити до декількох мікрон. Таким чином, співвідношення лінійних розмірів і товщини частинок наповнювача відносно велике і зазвичай перевищує 1000. Ці шари утворюють скупчення з зазорами між ними, що називаються прошарками або галереями.

Ізоморфне заміщення усередині шарів ( $Mg^{2+}$  заміщує  $Al^{3+}$ ) генерує негативні заряди, які електростатично врівноважуються катіонами лужних або лужноземельних металів, розташованих у прошарках (рис. 1.14).

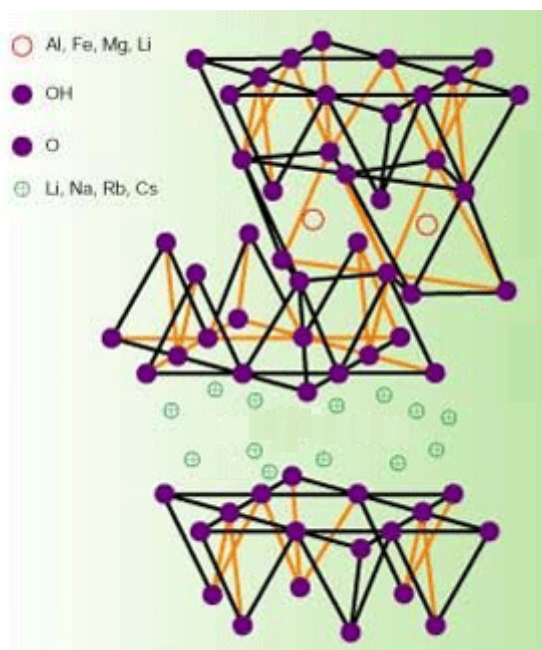


Рис. 1.14. Структура шаруватих силікатів

Неорганічні катіони усередині прошарків можуть заміщатися іншими катіонами. Заміщення катіонними поверхнево-активними речовинами, такими як об'ємні алкіламоній-іони, збільшує простір між шарами і зменшує поверхневу енергію наповнювача. Таким чином, ці модифіковані наповнювачі краще поєднуються з полімерами і утворюють шарувато-полімерні силікатні наноккомпозити. Найчастіше використовуваними серед шаруватих силікатів є монтморилоніт, гекторит і сапоніт.

**Синтез наноккомпозитів.** Для приготування наноккомпозитів «полімершаруватий силікат» можуть бути використані декілька підходів. Трьома основними процесами при цьому є:

- **пластова полімеризація.** Методика стала першим методом отримання матеріалів типу «полімершаруватий силікат» на основі поліаміду-6. Модифікований шаруватий силікат заливається рідким мономером або розчином мономеру, внаслідок чого розбухає. Мономер мігрує крізь галереї шаруватого силікату і полімеризація відбувається усередині шарів. Реакція полімеризації може бути ініційована теплотою, випромінюванням або відповідним ініціатором;

- **методика з використанням розчинника.** Для синтезу полімер-силікатного наноккомпозиту використовується полярний

розчинник. Методика схожа на вищеописану. Органосилікат розбухає в полярному розчиннику, такому як толуол або N-диметилформамід. Потім додається розчинений у розчиннику полімер, який розподіляється між шарами силікату. Фінальна стадія полягає у витяганні розчинника шляхом випаровування у вакуумі. Основна перевага цього методу полягає в тому, що «полімершаруватий силікат» може отримуватися на основі полімеру з низькою полярністю або неполярного матеріалу. Проте цей метод не знаходить широкого використання в промисловості унаслідок великої витрати розчинника;

- *метод інтеркаляції в розплаві* полягає в змішенні розплавленого термопласту з органоглиноземом з метою оптимізації взаємодії між глиною і полімером. У ході інтеркаляції полімерні ланцюги істотно втрачають конформаційну ентропію. Вірогідною рушійною силою для цього процесу є важливий внесок ентальпії взаємодії полімерорганоглинозем при змішуванні і відпалі. Цей метод отримав найбільше застосування і популярність.

Варто додати, що шаруваті нанокompозити успішно отримують екструзією. Широкий перелік термопластичних полімерів, включаючи суворо полярний поліамід-6, етиленвінілацетат і полістирол, можуть інтерполюватися в шаруваті силікати. Проте процес отримання таких матеріалів на основі поліолефінів, що є найбільш поширеним класом полімерних матеріалів, поки недостатньо вивчений.

**Властивості нанокompозитів.** Нанокompозити демонструють істотні поліпшення порівняно з ненаповненими полімерами при вмісті модифікованих шаруватих силікатів у межах 2÷10 % ваги. Поліпшення спостерігаються:

- у механічних властивостях, таких як міцність на розтягування, стиснення, вигин і злам;
- бар'єрних властивостях, таких як проникність і стійкість до дії розчинників;
- оптичних властивостях;
- іонній провідності.

Інші цікаві властивості, що демонструються нанокompозитами «полімерорганоглинозем» включають підвищену термостабільність і стійкість до розповсюдження

полум'я навіть при дуже низьких концентраціях наповнювача. Формування термоізоляції і незначна проникність обвугленого полімеру для вогню забезпечують переваги використання цих матеріалів.

**Термічна стабільність.** *Термогравіметричний аналіз* (ТГА) часто використовується для того, щоб охарактеризувати термічну стабільність полімерів. Втрата маси полімеру унаслідок випаровування продуктів, що утворюються при термічному розкладанні, вимірюється як функція від піднімання температури. Неокислювальне розкладання відбувається тоді, коли нагрівання матеріалу проводиться в потоці інертного газу (скажімо, гелію або азоту), тоді як наявність у газовому середовищі кисню дає можливість протікання реакцій окислювального розкладання.

Термостабільність шаруватого зшитого полідиметилсилоксану з вмістом 10 % органомодифікованого монтморилоніту була продемонстрована порівняно з ненаповненим зшитим полідиметилсилоксаном. Експеримент показав, що різниця між температурами, при яких досягалася 50-відсоткова втрата маси наповненої і ненаповненої композиції складала 140 °С.

Значне поліпшення термостійкості нанокомпозиту досягається за рахунок ускладненої дифузії летючих продуктів розкладання (циклічні силоксани), як прямого результату ускладненої прохідності, властивої для шаруватих нанокомпозитів. Традиційно вироблювані промисловістю антипірени, такі як гідроксид алюмінію або галогенмісні антипірени, є досить ефективними. Проте високі концентрації антипіренів, що не містять галогенів, які потрібні для досягнення ефекту загасання полум'я, негативно впливають на фізико-механічні властивості самих полімерів.

З іншого боку, галогенмісні полімери розглядаються як небажані в багатьох країнах світу з екологічних міркувань. Крім того, додавання в полімери багатьох антипіренів призводить до утворення при тлінні підвищених кількостей отруйного монооксиду вуглецю і золи.

Нанокомпозити мають багато переваг перед традиційними антипіренами. У якості наповнювачів використовуються малі кількості модифікованих шаруватих силікатів. Таким чином,

механічні властивості у них такі самі, як і в ненаповнених полімерів. Переробка нанокомпозитів дуже проста, при цьому нанокомпозити не містять галогенів і розглядаються як екологічно дружня альтернатива.

Механізм подавлення полум'я за допомогою введення шаруватих силікатних нанокомпозитів ґрунтується на утворенні вуглистою шару і його структурі. Вуглистий шар ізолює базовий полімер від джерела тепла і утворює тим самим бар'єр, що зменшує виділення летючих продуктів у процесі горіння. Хоча подавлення полум'я є відносно новою сферою застосування нанокомпозитів, як наповнювачі вони дуже важливі для створення відносно вогнестійких полімерів з покращеними властивостями.

Поєднання органоглиноземів з іншими антипиренами-наповнювачами, такими як гідроксид алюмінію, також демонструють багатообіцяльні властивості.

## 1.8. Надтверді матеріали

До *надтвердих матеріалів* (НТМ) належать чотири речовини: кубічний алмаз; гексагональний алмаз або лонсдейліт; кубічна і вюрцитоподібна модифікації нітриду бору. За об'ємом наукових досліджень і використання в техніці алмаз значно випереджає інші НТМ. З глибокої давнини алмаз відомий як один з найкрасивіших і дорожчих мінералів. Великі значення твердості і оптичні властивості ставлять його поза конкуренцією у ряді інших ювелірних каменів. Проте цінність алмазу як технічного матеріалу незрівняно вище. Значного поширення в промисловості алмаз набув перш за все через свою твердість. Це зумовило його застосування в буровій техніці, у камінеобробці, при обробці високотвердих матеріалів у лезовому і абразивному інструментах. Не дивлячись на високу ефективність, інструмент з природних алмазів залишався дуже дорогим і унікальним. Назріла необхідність вирішення проблеми синтезу цього мінералу. У 50-х рр. ХХ ст. стратегічне завдання отримання штучного алмазу було вирішено спочатку у Швеції і США, а потім в СРСР.

Виробництво надтвердих матеріалів є однією з галузей промисловості, що найдинамічніше розвиваються у світі.

Сучасний технічний рівень індустріально розвинених країн принаймні на чверть визначається об'ємом і структурою споживання технічних алмазів і інших надтвердих матеріалів, а також абразивного, різального і інших видів інструментів на їхній основі. Це пояснюється тим, що алмази мають унікальні міцнісні і фізичні властивості і не мають альтернативи для таких галузей промисловості, як машинобудування, будівельна індустрія, приладобудування, електроніка, гірничодобувна і геологорозвідувальна.

Динаміка розвитку галузі дуже вражає. У 1990 р. світове споживання синтетичних алмазів (без урахування соціалістичних країн) склало 215 млн карат. При середньорічному збільшенні споживання на 5...6 % у 2000 р. використання алмазів склало 320...390 млн карат. Основним споживачем і крупним виробником синтетичних алмазів є США (виробництво в 1990 р. – 110 млн карат, у 2000 р. – 150 млн карат).

Як приклад можна навести структуру споживання технічних алмазів і алмазного матеріалу в промисловості США, %: машинобудування – 35; буровий інструмент – 18; каменеобробка, будівельна індустрія – 27; виробництво абразивів – 15; інші – 5; алмазний матеріал: низькоміцні порошки для шліфувального інструменту на органічних і гальванічних зв'язках – 15...20; середньоміцні порошки для інструменту на металевих зв'язках – 30...35; високоміцні і термостійкі порошки для інструменту на металевих зв'язках – 45..50. На сьогодні одним з найбільших виробників і споживачів синтетичних алмазів стає Китай. За оцінками експертів, у 1995 р. в Китаї вироблено – 200 млн карат синтетичних надтвердих матеріалів, у 2000 р. – 300 млн карат.

Аналіз господарської діяльності провідних виробників і споживачів технічних алмазів (природних і синтетичних) свідчить про випереджаюче зростання виробництва і споживання технічних алмазів порівняно з динамікою розвитку промисловості в цілому. Це пояснюється, зокрема, тим, що все більше розширюються сфери їх застосування.

Підприємства алмазної промисловості в Росії в 1990 р. синтезували близько 245 млн карат алмазних порошоків і випустили алмазний інструмент, що містить більше 215 млн карат алмазу, зокрема близько 16 млн карат природних алмазів. Більше

45 млн карат синтетичних порошків було продано на експорт, використано у вільному стані і для виготовлення спеціальних інструментів на підприємствах-споживачах.

У наш час виробництво діамантових порошків у Росії не є збалансованим. Основну частку (до 95 %) складають високоабразивні низькоміцні порошки марок АС2-АС6, які в основному використовуються для виготовлення абразивного інструменту на органічних зв'язках. У той же час Росія купує велику кількість високоміцних алмазних порошків і інструменту на їхній основі для каменеобробки.

Результати міжнародного розподілу праці показують, що вітчизняні камери типу «ковадло з лункою» найбільш ефективні у світі при виробництві високоабразивних шліфпорошків марок від АС2 до АС20. Провідні світові виробники алмазів практично повністю поступилися цим сектором ринку підприємствам СНД. Експортний потенціал цього сектора (включаючи мікропорошки) оцінюється приблизно в 50 млн карат у рік. На сьогодні основними експортерами таких порошків є підприємства України і Росії. Внутрішні потреби Росії по цій групі порошків можуть бути оцінені в 60...80 млн карат. Сьогодні провідними виробниками синтетичних алмазів у світі є фірми «Дженерал Електрик» (США); «Де Бірс» (міжнародна компанія); «Сумітомо» (Японія); «Дю Понт» (США); підприємства Росії і України; підприємства Китаю і Південної Кореї. При цьому перші два виробники фактично визначають ринок і диктують ціни.

За номенклатурою, що випускається, промислові синтетичні алмази можна розділити на такі групи: ріжучі алмази типу SDA (класифікація «Де Бірс») для виробництва каменеобробного інструменту; шліфпорошки типу «металбонд» (АС32-АС80); шліфпорошки типу «резинбонд» (АС2-АС20); мікро- і субмікропорошки; полікристали і композити, зокрема двошарові «алмаз-твердий сплав»; крупні монокристали алмазів (до 10 карат); моно- і полікристалічні алмазні і алмазоподібні плівки.

Останніми роками пріоритетний напрям отримують дослідження, направлені на використання оптичних властивостей синтетичного алмазу унікальної теплопровідності і особливо напівпровідникових властивостей легованих алмазів. За своєю значущістю і ефективністю перехід від кремнієвої і германієвої



напівпровідникової техніки до алмазної порівнянний з переходом від лампової електроніки до напівпровідникової.

Слід зазначити, що рівень вітчизняних розробок у галузі синтезу алмазних матеріалів досить високий, і з ряду проблем вчені СНД зберігають пріоритет. З результатів, отриманих у галузі синтезу алмазів за останні 15 років, можна виділити такі:

- вирощування монокристалічних алмазів вагою до 10 карат в установці «Барс» і розроблення методів їх дозованого легування з метою набуття напівпровідникових властивостей;

- отримання матеріалу на основі фулеренів C<sub>60</sub> з твердістю вище за природні алмази;

- новий високозносостійкий алмазний матеріал для формоутворювальних сопел;

- отримання діелектричних моно- і полікристалічних алмазів з високою теплопровідністю (зокрема безазотних, моноізотопних);

- отримання полікристалічних алмазів і алмазних пластин, що забезпечують високі експлуатаційні властивості в галузі металообробки і струменеформуєчого інструменту;

- створення спеціальних технологій отримання шихтових компонентів для синтезу алмазу, що забезпечують заданий рівень якості алмазних матеріалів.

## **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

1. Чим обумовлені перспективи ефективного використання КМ з алюмінієвою матрицею?

2. Назвіть позитивні і негативні моменти впливу армування частинками на опір зносу алюмоматричних КМ.

3. Охарактеризуйте КМ з магнієвою і титановою матрицями.

4. Охарактеризуйте комплексну технологію отримання шаруватих інтерметалідних композитів.

5. Які фази використовують для армування зміцнення природних композитів?

6. Назвіть основні властивості карбідів і боридів перехідних металів.
7. Охарактеризуйте дисперсійнозміцнені КМ на основі берилію.
8. Охарактеризуйте дисперсійнозміцнені КМ на основі нікелю.
9. Охарактеризуйте дисперсійнозміцнені КМ на основі кобальту.
10. Охарактеризуйте дисперсійнозміцнені КМ на основі хрому.
11. Назвіть переваги матеріалу ДКМ.
12. Що належить до класифікаційних ознак вуглецевих матеріалів?
13. З чим пов'язаний розвиток композиційних вуглецевих матеріалів?
14. У чому полягають рідиннофазна і газопіролітична технології отримання ВВКМ?
15. Назвіть основні методи просочення матеріалу за допомогою осажденного хімічним способом з парової фази вуглецю.
16. Охарактеризуйте ізотермічний метод осадження вуглецю з парової фази.
17. Охарактеризуйте трансформаційнозміцнені керамічні матеріали.
18. Назвіть за мікроструктурною ознакою типи керамічних матеріалів, трансформаційнозміцнених діоксидом цирконію.
19. Що таке функціональні матеріали? Наведіть приклади функціональних матеріалів.
20. Назвіть сфери використання п'єзосегнетоелектричної кераміки. З якої сировини її виготовляють?
21. Назвіть сфери застосування прозорих керамічних матеріалів. Що є основою для створення високопрозорої кераміки?
22. У чому полягає явище п'єзоелектричного ефекту?
23. На які групи умовно розбивають п'єзоелектричні матеріали? Охарактеризуйте їх.
24. Якими основними параметрами характеризується якість п'єзокераміки?

25. Назвіть основні операції технології виготовлення деталей з волокнистих ПКМ.
26. Назвіть основні методи отримання полімерних композиційних матеріалів.
27. Назвіть основні вимоги до полімерних матриць.
28. Що належить до головних переваг і недоліків термореактивних зв'язуючих?
29. Як здійснюється регулювання електричних властивостей полімерних матеріалів?
30. Як здійснюється регулювання теплофізичних властивостей полімерних матеріалів?
31. Назвіть основні процеси при приготуванні нанокompозитів «полімершаровий силікат».
32. Назвіть основні властивості, що характеризують нанокompозити.

## РОЗДІЛ 2

### ІНТЕГРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ВИРОБІВ

#### 2.1. Методи отримання нанопорошків і їх застосування

Зростання інтересу до нанотехнологій відображає прагнення промисловості і суспільства в цілому до мініатюризації широкого спектра об'єктів. Представлені в ньому матеріали, маючи незвичайні атомно-кристалічні ґрати, демонструють унікальні властивості і в Росії отримали назву *ультрадисперсних*

*матеріалів* (УДМ) або *ультрадисперсних систем* (УДС), а в західній літературі – *наноструктурних матеріалів* (НСМ). До цього класу відносять матеріали з розміром морфологічних елементів менше 100 нм, які за геометричними ознаками можна розділити на нольмірні атомні кластери і частинки, одно- і двомірні мультишари, покриття і ламінарні структури, тривимірні об'ємні нанокристалічні і нанофазні матеріали. До даної категорії належать також нанокомпозити, які містять більш ніж одну фазу, але їхні лінійні розміри не перевищують 100 нм. *Ультрадисперсні порошки* (УДП) займають у США більше 90 % ринку УДМ – широко використовуються нановолокна і нанодріт, наноплівки і нанопокриття. Все більше застосування знаходять нанокристалічні і нанозернисті (з розміром зерен менше 100 нм) об'ємні наноматеріали.

**Механічні методи отримання нанопорошків.** Подрібнення матеріалів механічним шляхом у млинах різного типу широко використовувалося і до епохи нанотехнологій. Проте слід враховувати, що при дробленні до крупних частинок витрата енергії пропорційна об'єму руйнованого тіла, а при отриманні наночастинок робота подрібнення пропорційна головним чином площі поверхні, що утворюється. Тому в даному випадку потрібне використання млинів високої потужності – атриторів і симолойєрів. Це високоенергетичні подрібнювальні апарати з нерухомим корпусом – барабаном і мішалками, що передають рух кулям у барабані. Швидкість обертання мішалок може досягати 3000 об/хв. Атритори мають вертикальне розташування барабана, симолойєри – горизонтальне. Подрібнення матеріалу розмелювальними кулями, на відміну від інших типів подрібнювальних пристроїв, відбувається головним чином не за рахунок удару, а за механізмом стирання. Ємність барабанів в установках цих двох типів досягає 400÷600 л.

Механічним шляхом подрібнюють метали, кераміку, полімери, оксиди, крихкі матеріали. Ступінь подрібнення залежить від виду матеріалу. Так, для оксидів вольфраму і молібдену отримують крупність частинок порядку 5 нм, для заліза – порядку 10÷20 нм. Різновидом механічного подрібнення є *механосинтез*, або *механічне легування*, коли в процесі подрібнення відбувається взаємодія подрібнюваних матеріалів з

отриманням подрібненого матеріалу нового складу. Так отримують нанопорошки легованих сплавів, інтерметалідів, силіцидів і дисперсійнозміцнених композитів з розміром частинок  $5\div 15$  нм.

Головною перевагою способу є те, що за рахунок взаємодифузії у твердому стані тут можливе отримання «сплавів» таких елементів, взаємна розчинність яких при використанні рідиннофазних методів є нехтувально малою. Прикладом можуть бути сплави заліза і міді.

Позитивною стороною механічних способів подрібнення є порівнювана простота установок (рис. 2.1) і технологій, можливість подрібнювати різні матеріали і отримувати порошки сплавів, а також можливість отримувати матеріал у великій кількості.

До недоліків методу належить можливість забруднення подрібнюваного порошку стираючими матеріалами, а також труднощі отримання порошоків з вузьким розподілом частинок по розмірах і складності регулювання складу продукту в процесі подрібнення.

При отриманні наночастинок будь-яким методом виявляється ще одна їхня особливість – схильність до утворення поєднань частинок. Такі поєднання називають агрегатами і агломератами. У результаті при визначенні розмірів наночастинок необхідно розрізняти розміри окремих частинок (кристалітів) і розміри поєднань частинок.



Рис. 2.1. Прилад, що використовується для просіювання і фракціонування металургійних порошків. Фото: NASA-GRC

Відмінність між агрегатами і агломератами не є чітко визначеною. Вважається, що в агрегатах кристаліти міцніше зв'язані і мають меншу межкристалітну пористість, ніж в агломератах.

Інший поширений механічний метод отримання порошків наночастинок – **диспергування розплавів потоком рідини або газу**. Це високопродуктивний процес, який легко здійснити за безперервною схемою і автоматизувати, він економічний і екологічний. Цим методом отримують порошки металів і сплавів Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W та ін.

Диспергування перегрітих розплавів, у яких міжатомні зв'язки дуже слабкі, призводить до утворення достатньо однорідних як за складом, так і за розмірами частинок, ступінь кристалічності яких можна варіювати, змінюючи швидкість їх охолодження. Зазвичай швидкість охолодження коливається від 10<sup>3</sup> до 10<sup>8</sup> градусів у секунду залежно від конкретного методу. Якщо при розпилюванні металів вона перевищує

106 градусів в секунду, то утворюються швидкозагартовані повністю аморфні порошки, з яких виготовляють унікальні матеріали.

У наш час найбільш поширеним є *відцентровий метод* отримання металевих порошків. Розплав металу розпилюється за допомогою диска, що обертається зі швидкістю більше 20000 об/хв. Залежно від способу реалізації відцентрового методу процеси плавлення і розпилювання можуть бути суміщені або розділені.

Один з різновидів диспергування розплавів – *спінінгування*. У цьому методі тонкий струмінь розплавленого металу напружується на охолоджуваний барабан, що обертається в інертній атмосфері. Структура отверділого металу або сплаву визначається швидкістю потоку рідини, частотою обертання барабана і їхнім взаємним розташуванням. Аморфні сплави, що утворюються, містять кристалічні включення, розмір яких складає декілька десятків нанометрів. Подібні сплави мають підвищені механічні властивості.

**Фізико-хімічні методи отримання нанопорошків.** Один з методів, що широко застосовується для виробництва нанопорошків, – *вакуумне осадження*. Процес включає три послідовні стадії: випаровування речовини, її транспортування до підкладки і конденсацію. Тигель з розплавом матеріалу (металу або оксиду), розігрітого до високої температури лазерним випромінюванням, пучком електронів, постійним або вихровим струмом, поміщається у вакуумовану посудину. Якщо випаровуваний матеріал проводить струм і при цьому без плавлення може забезпечити достатньо високий тиск пари, з нього роблять дріт, що слугує при пропусканні струму джерелом атомів.

Матеріал, що випаровується при температурі 500÷1200 °С, конденсується на охолоджуваній поверхні у вигляді порошку наночастинок. Щоб знизити кінетичну енергію атомів, що випарувалися, і полегшити їхню конденсацію, процес проводиться в атмосфері інертного газу, наприклад He або Ar, при невисокому тиску ( $\sim 10^3$  Па).

У процесі хімічного вакуумного осадження початковий реагент випаровують, і потім він дифундує до нагрітої підкладки.

На її поверхні він розкладається або реагує з парами другого реагенту. Нелетючий твердий продукт реакції формує поверхневі наноструктури, а побічні летючі продукти видаляються. Процес можуть каталізувати частинки перехідних металів – Fe, Ni або Co. Цим методом отримано наночастинки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC і деякі інші.

При *лазерній абляції* матеріал випаровується під дією імпульсного лазерного випромінювання і потім конденсується у вигляді частинок. Специфіка лазерного нагріву яскраво проявляється при опромінюванні твердої мішені, зануреної в рідину. У цьому випадку закономірності диспергування матеріалу істотно змінюються. У першу чергу це викликано тим, що наночастинки утворюють колоїдний розчин, унаслідок чого можуть повернутися в лазерний пучок і повторно піддатися опромінюванню.

Закономірності лазерної абляції наночастинок і об'ємного матеріалу істотно відрізняються. У металевих наночастинках, розміри яких менше від довжини вільного пробігу електронів, виникають колективні коливання електронного газу на плазмовій частоті. У спектрах розчинів таких частинок виникає плазмова смуга поглинання. Для більшості металів вона лежить в УФ області, а для Au, Ag і Cu – у видимій області спектра. Частинок інтенсивно поглинають випромінювання на плазмовій частоті, плавляться і локально випаровують рідину, що оточує їх. Нерівномірний розподіл тиску пари рідини викликає повторне дроблення крапель розплаву. У результаті лазерне опромінювання колоїдного розчину призводить як до подрібнення частинок, так і до зміни їх розподілу по розмірах.

Слід зазначити, що інтенсивність поглинання випромінювання сильно залежить від форми частинок. Тому в процесі лазерної абляції відбувається селекція наночастинок. Наприклад, при розпилюванні золота і срібла «виживають» переважно дископодібні частинки, товщина яких набагато менше за діаметр. Таким чином, використання лазерної абляції в поєднанні з іншими чинниками (розчинником, стабілізуючими і легуючими добавками) відкриває можливості для управління не тільки розміром, але і формою частинок. Лазерною абляцією в рідинах отримують наночастинки благородних металів і їхніх



сплавів, Ti, Zn, Cu, Co, Ni, оксидів CuO, ZnO, напівпровідників CdS, ZnSe і інших речовин.

При *золь-методі* в розігріту суміш первинного реагенту з різними добавками швидко вводять другий реагент. У результаті хімічної реакції утворюється пересичений розчин цільової сполуки, що швидко проходить нуклеацію і вступає в стадію зростання. Якщо тривалість нуклеації набагато коротша за стадію зростання, отримують нанокристали з вузьким розподілом по розмірах.

Інший варіант застосування методу полягає в тому, що готується «холодна» суміш реагентів, у якій швидкість утворення цільової сполуки мала. Потім цей розчин нагрівається до температури, при якій утворюється цільовий продукт з концентрацією, достатньою для нуклеації. Після швидкої і інтенсивної нуклеації концентрація падає і далі відбувається тільки зростання частинок, що утворилися. Під час зростання підтримується температура, при якій швидкість утворення цільової сполуки нижче від швидкості її кристалізації.

Розміром, формою і ступенем кристалічності наночастинок, що утворилися при золь-методі, можна управляти, варіюючи температуру і співвідношення концентрацій початкових реагентів і стабілізатора. Для зупинки зростання частинок у всіх випадках зазвичай достатньо швидко охолодити реакційну суміш. Щоб виділити наночастинки, додають осаджувач – розчинник, що змішується з реакційною системою, але погано розчинює «захисні оболонки» наночастинок і тому дестабілізує суспензію. У результаті наночастинки осідають у вигляді порошку, який відокремлюють центрифугуванням. Золь-метод дозволяє отримувати практично монодисперсні наночастинки різних напівпровідників і металів.

Для синтезу нанодисперсних порошоків тугоплавких металів і їхніх сполук (карбідів, нітридів та ін.) перспективним є *плазмохімічний метод*, що являє собою відновлення металів з їх сполук під дією газів. У плазмотроні електричною дугою високої інтенсивності створюється плазма з температурою 4000÷10000 °С. У плазмі, через яку пропускають газоподібний відновник (водень або вуглеводні і конвертований природний газ), початковий матеріал перетворюється на конденсовану дисперсну

фазу. Таким методом отримують порошки тугоплавких металів W, Mo, Ni.

**Відновлення** – один з найбільш дешевих методів, що дозволяють отримувати високочисті порошки. Дещо дорожчим є **електролітичний метод**. Застосовується електроліз як водних розчинів, що дає порошки Fe, Cu, Ni, так і розплавів солей Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, U. У результаті електролізу зазвичай утворюються частинки дендритної форми з розмірами порядку десятків нанометрів (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Нанопорошок оксиду цинку, отриманий гідротермально-мікрохвильовим синтезом

**Отримання УДМ за допомогою лазерно-світлових технологій.** Незалежно від того, яким з традиційних методів отримано нанопорошки, вони мають загальну особливість – схильність до утворення агрегатів і агломератів частинок. Вважається, що в агрегатах кристаліти міцніше зв'язані і мають меншу міжкристалітну пористість, ніж в агломератах.

У хімічних методах для зниження ступеня агломерування ефективним є виключення води з деяких стадій процесу. Використовуються також методи зменшення контакту між частинками шляхом їх капсулювання. Фахівці відзначають, що вищеназвана схильність наночастинок ускладнює отримання

компактних матеріалів. Зокрема, щоб подолати сили агломерування, потрібні великі механічні зусилля або підвищення температури спікання.

З урахуванням вищеназваних особливостей був розроблений спосіб отримання нанопорошків, новизна якого полягає в застосуванні для регульованого випаровування заготовок у реакторі комбінованого когерентно-поліхроматичного нагрівача (лазер і сапфіровий світловий випромінювач). Основна відмінність розробленого методу від традиційного поверхневого нагріву когерентним лазерним променем полягає в підвищенні продуктивності процесу отримання нанопорошків за рахунок активації випаровуваного матеріалу заготовки при інтегральному поєднанні нагріву поліхроматичним випромінюванням (рис. 2.3) когерентним лазерним нагрівом.

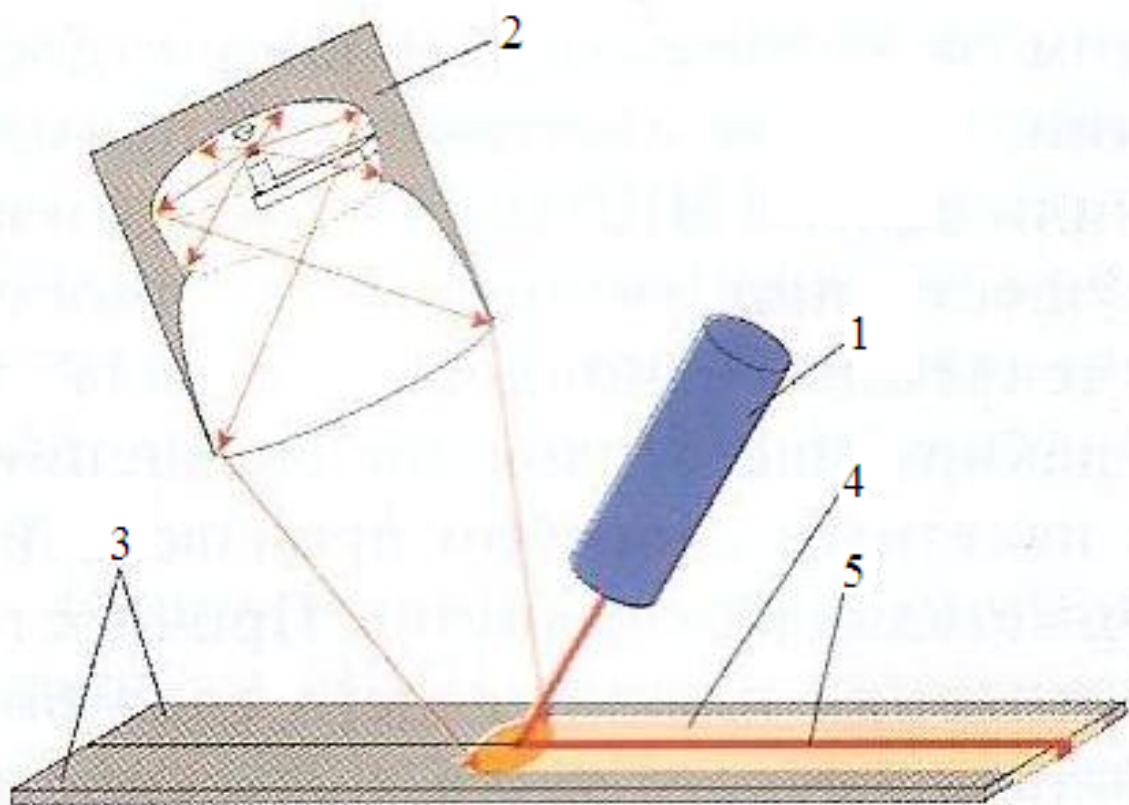


Рис. 2.3. Сумісне використання поліхроматичного і когерентного джерел нагріву:

- 1 – когерентне джерело енергії (лазер); 2 – поліхроматичний випромінювач; 3 – матеріал, що нагрівається;  
4 – підкладка; 5 – оброблювана зона

Розроблений спосіб дозволяє:

- отримувати високочисті композиційні нанопорошки з заданим діапазоном розмірів, призначені для зміцнення методом перемішувальної обробки (*FSP-метод*) швидкозношуваних поверхонь деталей;

- виготовляти композиційні нанопорошки з металевим покриттям (мідь, платина) для автомобільних каталізаторів.

Суть методу полягає в розігріванні обмеженої ділянки поверхневого шару деталі до пластичного стану і локальному перенесенні металу за допомогою спеціального вбудованого в технологічну схему інструменту.

Запропонований енергозберігаючий метод лежить в основі технологічних процесів отримання нанопорошків для локального модифікування поверхневих шарів різних деталей. Застосовуючи перемішувальну обробку і багатократні перекривальні проходи, можна наносити нанопорошки на ділянки деталі будь-якого необхідного розміру, одночасно добиваючись подрібнення зерен основи до субмікронного і нанорозмірного рівня. Це у свою чергу дозволяє отримати заданий коефіцієнт тертя на локальних (робочих) ділянках деталей і у 2-3 рази підвищити зносостійкість поверхні виробів відповідального призначення.

Як свідчать проведені дослідження, для виключення або зменшення ступеня утворення об'єднань наночастинок і подолання проблем, що виявляються при їхньому компактуванні, у методах отримання нанопорошків конденсацією з парової фази необхідним є точне регулювання температури процесу.

Зокрема, при компактуванні агрегованого порошку спіканням з метою досягнення оптимальної щільності матеріалу для поверхневого зміцнення локальних швидкозношуваних поверхонь деталей *FSP-методом* температура процесу повинна бути тим вище, чим крупніші об'єднання наночастинок у порошці.

**Гібридний лазерно-світловий метод** обробки надає унікальну можливість програмувати температуру в конкретній точці заготовки в реальному масштабі часу і одночасно за рахунок інтеграції лазерного і світлового нагріву забезпечувати підвищену продуктивність процесу отримання нанопорошків у заданому діапазоні розмірів. На рис. 2.4 показана залежність

поглинальної здатності ( $A$ ) сталі і алюмінію при кімнатній температурі як функція довжини хвилі випромінювання, а на рис. 2.5 – температурна залежність поглинальної здатності чистих металів.

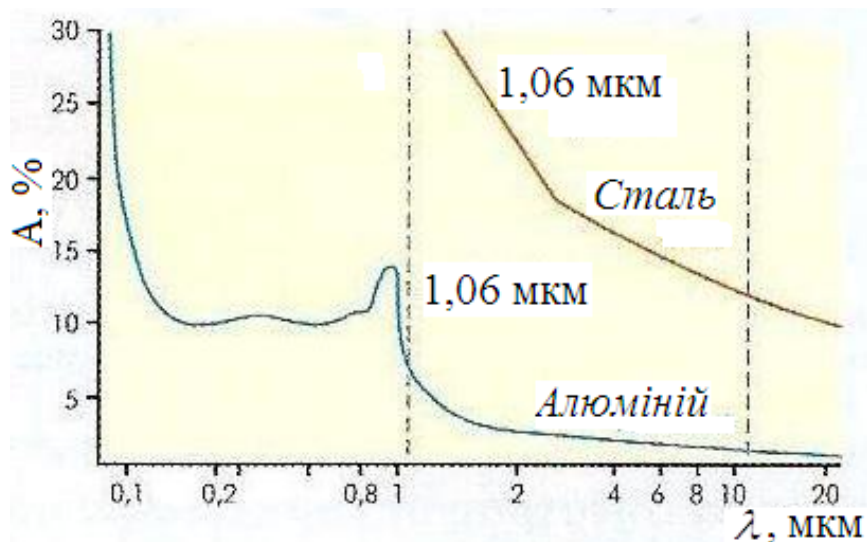


Рис. 2.4. Залежність поглинальної здатності ( $A$ ) від довжини хвилі випромінювання ( $\lambda$ )

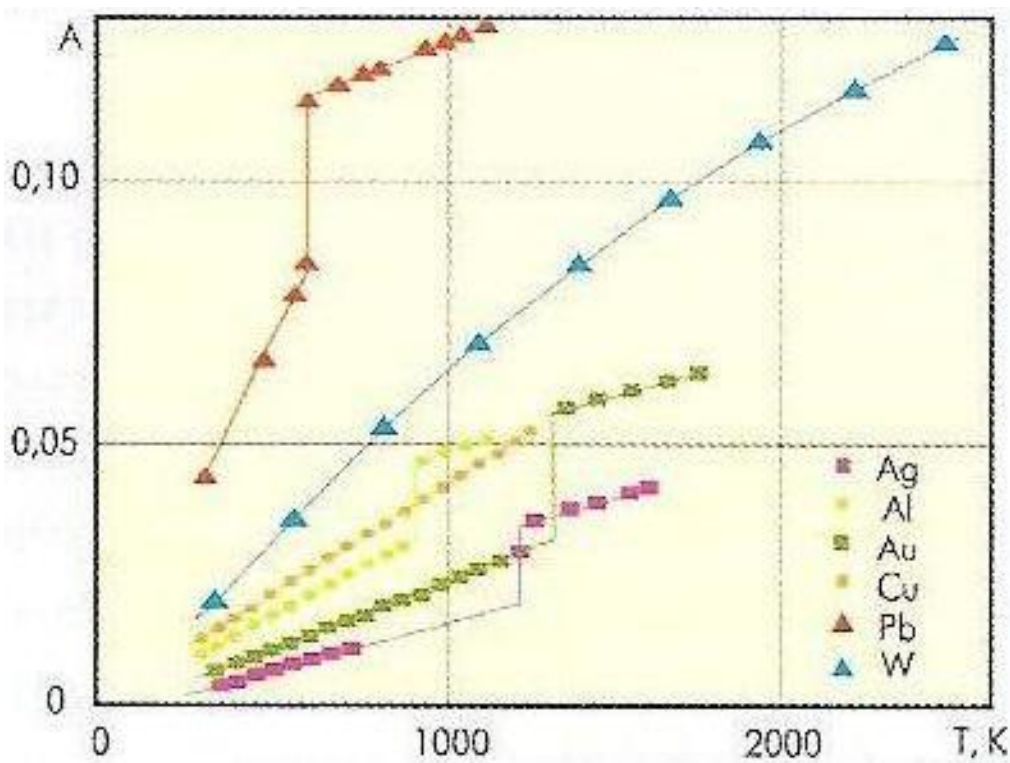


Рис. 2.5. Температурна залежність коефіцієнта поглинання  $A$  чистих металів

**Лазерно-світлові комплекси.** Принцип дії *лазерно-світлових комплексів* (ЛСК) при виробництві високочистих нанопорошків заснований на інтеграції енергії двох джерел: когерентного випромінювання лазера і некогерентного поліхроматичного світлового джерела зі спеціальною оптичною фокусуючою системою, що забезпечує програмований нагрів локальної області до заданої температури.

Характерною особливістю світлоструменевого розряду в інертних газах при високому тиску і великій щільності струму є зростаюча вольт-амперна характеристика. При використанні лампи-випромінювача з кварцевою колбою (застосовується в кінопроекторах при малоцикловій експлуатації) середня щільність газу залишається постійною незалежно від теплового режиму внутрішніх стінок випромінювача. Внаслідок цього майже повністю відсутній період розгорання, електричні і променисті характеристики в певних межах не залежать від температури стінок випромінювача.

До недоліків такого виду розряду слід віднести дуже високу напругу запалення. Крім того, подібний тип ламп має недолік, що не дозволяє використовувати їх у технологічних процесах з коротким циклом роботи (не більше однієї хвилини) і високою частотою повторюваності (наприклад, до тисячі разів на день на автомобільному конвеєрі), а саме підвищення тиску усередині колби в  $6\div 7$  разів протягом тисячних часток секунди і відповідно виникнення ударної циклової розтягувальної напруги. Вибухи вітчизняних кварцевих колб і фірми OSRAM, що мали місце при ресурсних випробуваннях, привели до заборони їх використання при високій частоті вмикання.

Чеською фірмою SVAR спільно з російськими партнерами розроблено світловий модуль у металевому корпусі з вихідним вікном газорозрядного випромінювача, що працює на стиснення при набагато меншому, ніж у ламп з кварцевою колбою, робочому тиску (як правило, що не перевищують у  $1,5\div 2$  рази тиск до вмикання), що дозволяє експлуатувати модуль при високій частоті вмикання. Такі випромінювачі, що працюють на аргоні, на відміну від кварцевих ксенонових ламп, завдяки малому початковому тиску плазмоутворювального газу можуть підпалюватися при порівняно невисокій напрузі запалення і

експлуатуватися необмежено довго. Випромінювач у металевому корпусі простий в експлуатації, має необхідні для виробничих умов ресурс і ремонтпридатність: його легко можна регенерувати, замінити газ, використовувати суміш газів, змінити спектр випромінювання (рис. 2.6, 2.7) і т. д.

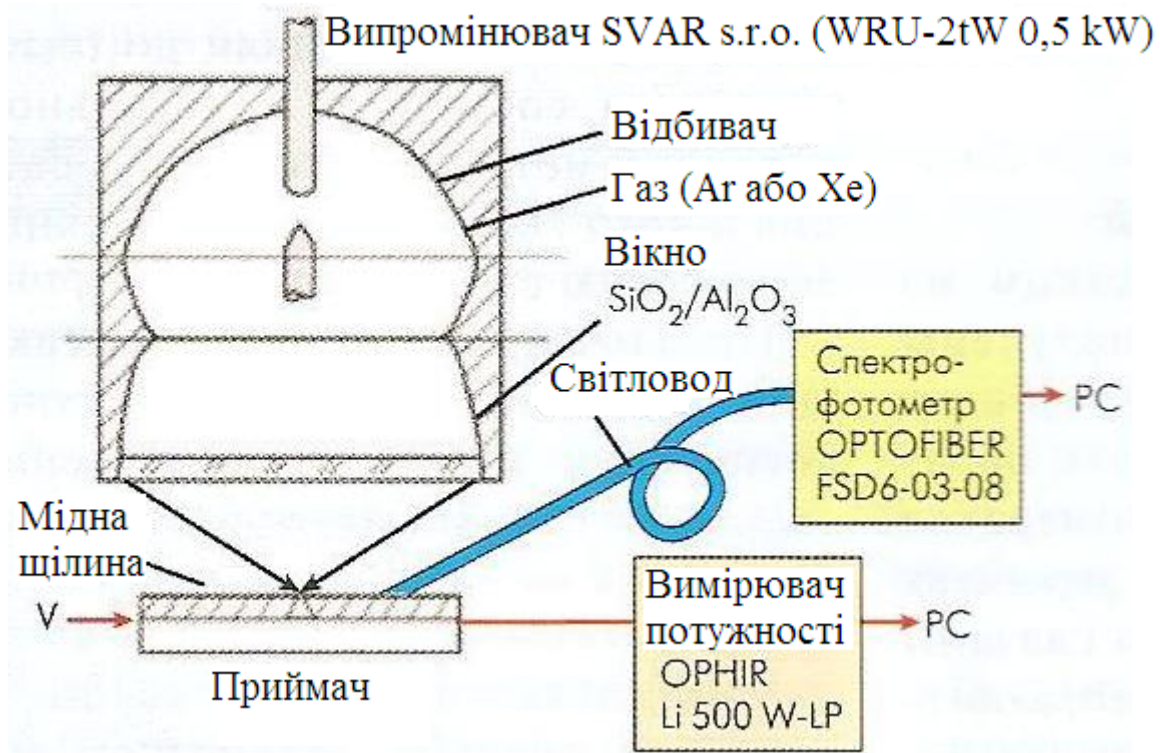


Рис. 2.6. Схема вимірювання енергетичних параметрів поліхроматичного світлового джерела випромінювання

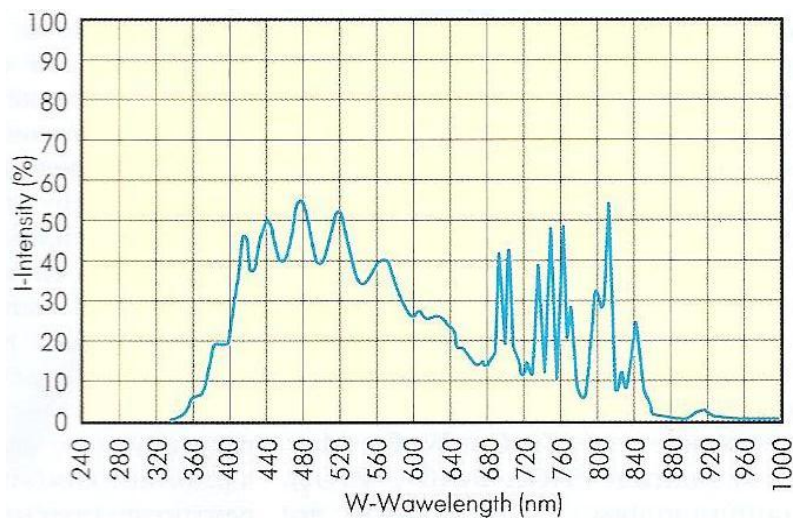


Рис. 2.7. Спектр випромінювання аргону в газорозрядному випромінювачі в діапазоні довжин хвиль 380÷850 нм

ККД випромінювача може бути підвищений за рахунок введення в систему охолодження холодильника і розширення діапазону довжин хвиль, що пропускається через вихідне вікно випромінювача, що підтверджено експериментально при заміні кварцевого вікна випромінювача з діапазоном пропускарських довжин хвиль 0,2÷2,4 мкм на сапфірове з діапазоном пропускарських довжин хвиль 0,2÷5 мкм. Все це дозволяє підвищити потужність випромінювача на 60 %.

За необхідності використовувати регульований термічний цикл з достатніми енергетичними характеристиками в якості наповнюючого газу для газорозрядних випромінювачів у металевому корпусі разом з ксеноном може також використовуватися аргон.

Описаний лазерно-світловий пристрій запатентований у Росії (№2185943 від 27.07.2002 р.), патентується в США, Японії, країнах ЄС, деяких інших промислово розвинених країнах.

**Застосування нанопорошків.** Всі створювані в наш час наноматеріали підрозділяють на чотири групи: оксиди металів і кремнію, складні оксиди (що складаються з двох і більше металів), порошки чистих металів і суміші. Оксиди металів складають не менше 80 % всіх створюваних нанопорошків. Нанопорошки чистих металів складають значну і все більш зростаючу частку загального об'єму виробництва. Складні оксиди і суміші випускають в обмеженій кількості. Але очікується, що потреба в них у довгостроковій перспективі зросте.

**Оксиди металів.** Три нанопорошки складають близько 80 % всіх порошків оксидів.

**SiO<sub>2</sub>.** Діоксид кремнію, або кремнезем, – це нанопорошок, якого у світі виготовляється більше за все. Широко використовуваний в електроніці і оптиці діоксид кремнію також широко застосовується в обробній промисловості як абразив, фарба і пластичний наповнювач, покриття і ґрунтовка для будівельних матеріалів, а також як водовідштовхувальний засіб.

**TiO<sub>2</sub>.** Діоксид титану використовується в основному в обробній промисловості для виробництва фарб, захисних покриттів, абразивів і поліровки, цей матеріал відіграє важливу роль в оптиці як фотокаталізатор і покриття лінз, що затримує ультрафіолетове випромінювання. Діоксид титану все більше і



більше використовується в галузі екології, наприклад при очищенні стічних вод, у повітряних фільтрах. Крім того, він застосовується при створенні будівельних матеріалів, косметики, пластмас, друкарських фарб, скла і дзеркал, а також для знищення боєголовок хімічних ракет.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Оксид алюмінію, або глинозем, в основному використовується в обробній промисловості в якості абразиву для струменевого очищення, притирання і полірування, особливо в електроніці і оптиці. Окрім того, він використовується для очищення повітря, у якості каталізатора, у конструкційній кераміці і для виробництва конденсаторів.

Останні 20 % виробництва в основному припадають на такі сім нанопорошків: оксиди заліза, цинку, церію, цирконію, ітрію, міді і магнію. Ряд важливих нанопорошків виготовляється в менших кількостях.

**Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Оксид неодимію, використовуваний виключно в електроніці і оптиці, застосовується в керамічних конденсаторах, у люмінофорах для кольорових телевізорів, вугільно-дугових електродах і для вакуумного напилення. Він також знаходить обмежене застосування у високотемпературній глазурі і пігментах для скла.

**Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Оксид європію, використовуваний майже виключно в електроніці і оптиці, застосовується в люмінофорах для кольорових телевізорів і рентгенівських екранів, для вакуумного напилення і в графітових стрижнях у ядерних реакторах.

**Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Будучи важливим оксидом для електроніки і оптики, оксид диспрозію використовується для створення оптичної магнітної пам'яті, а також у галогенових і металевих галогенідних лампах. Він також застосовується в залізо-ітрієвому і алюмінієво-ітрієвому гранаті в ядерній енергетиці.

**Порошки чистих металів.** Майже всі тверді металеві елементи випускаються серійно у вигляді нанопорошків чистих металів. Промислове застосування багатьох з них потребує подальшого розвитку. Витрати на виробництво однорідних порошків металів з високим ступенем чистоти значно вище, ніж на виробництво оксидів металів. За об'ємом виробництва лідирують п'ять нанопорошків – заліза, алюмінію, міді, нікелю і титану. Дорогоцінні метали і кремній виготовляються в

невеликих об'ємах. Їх численні способи застосування вимагають низької концентрації, проте тим як розширюється їх застосування, світове виробництво повинно вирости.

**Ag.** Металеve срібло знаходить широке застосування в багатьох галузях. Раніше воно використовувалося в електричних контактах і провідних пастах в електроніці. Антибактеріальні і антивірусні властивості срібла зробили його привабливим для використання в косметології і фармацевтиці, а також у текстильній галузі, у чистячих прокладках, стоматології і в якості санітарних покриттів, у повітряних фільтрах і як каталізатора.

**Au.** Хоча золото складає лише невелику частину загального об'єму світового виробництва нанопорошків у рік, воно широко використовується в електроніці як покриття дротяних контактів, гальванопокриття і захист від інфрачервоного випромінювання. У галузі енергетики і екології золото використовується в хімічних елементах живлення і як каталізатор. Останнім часом золото почало застосовуватися в медицині як маркери ДНК.

**Pt.** Платина в основному використовується в електроніці і як каталізатор. Вона відіграє важливу роль у паливних елементах, деталях автомобілів, переробці нафти, медицині і виробництві скловолокна.

**Si.** Кремній широко використовується в електроніці як основний компонент напівпровідників, мікросхем і сонячних елементів. Він також відіграє важливу роль в металургії як отверджувач заліза і сплавів, а також добавка для підвищення жароміцності. Крім того, він використовується в кераміці, зварювальних прутках, піротехніці, артилерії, виробництві цементу і абразивів.

**Суміші і складні оксиди.** Складні оксиди, такі як сурм'яно-олов'яний оксид і індій-олов'яний оксид, складають невелику частку об'єму виробництва. На противагу оксидам металів і порошок чистих металів і кремнію виготовляється невелика кількість складних оксидів. Суміші є більш різноманітними, хоча вони надзвичайно спеціалізовані.

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>.** Використовуваний виключно в електроніці і оптиці, сурм'яно-олов'яний оксид є важливим компонентом дисплеїв завдяки своєму антистатичному ефекту, здатності поглинати інфрачервону частину спектра і світлопровідності.

**In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>.** Як і сурм'яно-олов'яний оксид, індій-сурм'яний оксид є важливим компонентом сучасних дисплеїв. При всьому різноманітті його можливих застосувань цей оксид в основному використовується для створення провідного і прозорого покриття.

**Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.** Нітрид кремнію зазвичай використовується у виробництві турбін, деталей двигунів, жароміцних і теплоізоляційних матеріалів, а також тепло- і корозієстійких затискачів.

**BaTiO<sub>3</sub>.** Титанат барію є комерційно значною наносумішшю, що використовується в електроніці для виробництва запам'ятовуючих пристроїв, діелектричних підсилювачів і сегнетоелектричної кераміки.

**С.** Наноалмази використовуються виключно в обробній промисловості, зазвичай для нанесення міцних покриттів на полірувальні і різальні інструменти і свердла, а також змащувальних і зносостійких покриттів. При додаванні до сталі наноалмаз підвищує її опір корозії. Виробництво напівпровідників споживає невелику частину об'єму виготовлених алмазів.

**WCCo.** Вольфрамово-кобальтовий карбід широко використовується для збільшення терміну служби інструментів, особливо металообробних і добувних.

## 2.2. Методи консолідації порошків

Одним з ефективних методів отримання високощільних, твердих матеріалів є *гаряче пресування* – процес отримання виробів за один робочий цикл спікання порошків з одночасною дією тиску і температури. Вперше цей метод був застосований П.Г. Соболевським у 1826 р. для отримання платини.

При гарячому пресуванні незалежно від ступеня пластичності матеріалу кожній температурі відповідає мінімальний тиск, при якому може бути отримано практично безпористий виріб протягом короткого часу.

Гаряче пресування значно скорочує час нагрівання, витримки і охолодження порівняно з вільним спіканням. Якщо при звичайному спіканні максимальна щільність досягається

після двогодинної витримки, то при гарячому пресуванні – через 5÷10 хв.

Гарячим пресуванням можна отримати вироби з високою і рівномірно розподіленою щільністю без викривлення. Це практично єдиний метод для отримання майже безпористих виробів без введення в початковий порошок активуючих добавок. Особливо широко застосовується він для композицій, що погано пресуються і спікаються, на основі тугоплавких безкисневих сполук (боридів, карбідів, нітридів, оксидів, силіцидів).

Серед інших переваг методу гарячого пресування можна відзначити збереження заданого хімічного складу пресованої речовини, скорочення пічного устаткування, меншу чутливість до технологічних властивостей порошків. На відміну від звичайного спікання, у спеціальній підготовці порошку немає необхідності.

**Теоретичні закономірності процесу ущільнення.** Теоретичний аналіз процесів, що відбуваються при гарячому пресуванні пористих тіл, представлений у багатьох роботах. Феноменологічна теорія спікання вперше запропонована Макензі і Шаттлворсом. Вони розглянули в'язка і пластична плинність маси, що містить рівномірно розподілені закриті пори. Використовуючи модель Макензі і Шаттлворса і прирівнюючи енергію, що виділяється при зменшенні поверхні пор, і енергію, що розсіюється при плинності, було запропоновано рівняння для кількісної оцінки швидкості ущільнення матеріалу при гарячому пресуванні:

$$\left[ \frac{d\mu}{dt} \right]_{HP} = \left[ \frac{d\mu}{dt} \right]_S + \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{\eta} \cdot (1 - \mu),$$

де  $\left[ \frac{d\mu}{dt} \right]_S$  – швидкість ущільнення при звичайному спіканні.

Експериментальне підтвердження цієї залежності надано в роботах з гарячого пресування кварцевого і лужного скла, тобто для матеріалів з ньютонівською в'язкістю, але що змінюється в часі. Визначено зсувну в'язкість  $\eta$  компактного оксиду алюмінію, складова  $1,2 \cdot 10^{11}$  Па·с при 1300 °С і  $4,6 \cdot 10^6$  Па·с при 1600 °С.

Для кристалічних тіл рівняння (2.1) також задовільно описує процес ущільнення при гарячому пресуванні на другій і третій

стадіях спікання, якщо застосовуються високий тиск і досить крупні порошки. При значній пористості пресувань експериментальні і розрахункові дані співпадають краще при заміні в рівнянні (2.1)  $P$  на  $P_{\text{ef}}$ , що враховує зміни в процесі пресування контактного перерізу:

$$P_{\text{ef}} = P \cdot \frac{1}{1 - \mu^{2/3}}.$$

Ґрунтуючись на теорії Макензі і Шаттлворса і нехтуючи лапласовським тиском, було отримано рівняння для опису кінетики при гарячому пресуванні

$$d \left[ \frac{\Pi}{\Pi_t} \right] / dt = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{\eta \cdot \ln \Pi_t} \cdot \ln \frac{\Pi}{\Pi_t},$$

яке після інтегрування для початкових умов при  $t=0$  набуває вигляду

$$\ln \frac{\ln \Pi - \ln \Pi_t}{\ln \Pi_p - \ln \Pi_t} = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{\eta \cdot \ln \Pi_t} \cdot t.$$

За допомогою цього рівняння описано процес гарячого пресування карбідів титану, цирконію і гафнію.

У роботах М.С. Ковальченка для розгляду процесів ущільнення пористих тіл при гарячому пресуванні використано континуальний опис процесу, що являє собою синтез теорії об'ємної в'язкої плинності з фізичною теорією повзучості металів. Це стало можливим після поліпшення континуальної моделі пористого тіла і дослідження його дисипативних властивостей.

Такий підхід до проблеми ущільнення дозволяє, з одного боку, відобразити особливості мікроскопічної деформації пористого тіла і звести завдання про його ущільнення до завдання про перебіг твердої фази, що створює пористе тіло, з іншого – врахувати ту обставину, що швидкість перебігу твердої фази нелінійно залежить від напруги. Показано, що робота зовнішнього тиску, віднесена до одиниці об'єму пористого тіла в

одиницю часу, дорівнює подвоєній дисипативній функції, що є мірою зміни механічної енергії в системі, що деформується:

$$-\frac{P}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = 2 \cdot \Psi_d . \quad (2.5)$$

Дисипативна функція  $\Psi_d$  є квадратичною формою швидкостей деформації ізотропного в'язкого тіла

$$\Psi_d = \frac{\xi}{2} \cdot \left[ \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \right]^2 . \quad (2.6)$$

Коефіцієнт об'ємної в'язкості в разі гарячого пресування

$$\xi = \eta_H \cdot \frac{\mu^n}{1 - \mu} , \quad (2.7)$$

де

$$\eta_H = \frac{1}{A} \cdot \frac{\mu^{1-n}}{\mu^{2(1-n)}} , \quad (2.8)$$

де  $A$  і  $n$  – параметри рівняння нелінійної сталої повзучості

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \sigma^n = \frac{c \cdot \sigma^n}{kT} \cdot \exp(-E_a/kT) ,$$

де  $c$  – стала.

Рівняння, що описує ущільнення пористого в'язкого тіла при односторонньому пресуванні в прес-формі, має вигляд

$$\frac{\mu^2 \cdot (2 - \mu)}{(1 - \mu) \cdot (2 + \mu)} \cdot \frac{d\mu}{dt} = \frac{P}{3 \cdot \eta} .$$

При  $\mu = 0,5 \div 1$ , тобто в області, що спостерігається в реальних умовах пресування, відношення  $(2 - \mu)/(2 + \mu)$  з достатньою точністю можна замінити на  $(3 \cdot \mu - 1)$ . Тоді вираз (2.10) набуде вигляду

$$\frac{\mu}{1-\mu} \cdot \frac{d\mu}{dt} = \frac{P}{\eta}.$$

(2.11)

Рівняння (2.11), як і (2.10), може бути узагальнене на випадок неньютонівського перебігу твердої фази:

$$\frac{\mu^{\frac{3n-1}{2}}}{(1-\mu)^{\frac{n+1}{2}}} \cdot \frac{d\mu}{dt} = A \cdot P^n.$$

(2.12)

Диференціальне рівняння (2.12) із подільними змінними  $\mu$  і  $t$  для ізотермічних умов, коли  $A = const$ , після інтегрування записується таким чином:

$$\Delta X_n^{(0)}(\mu) = A \cdot P^n \cdot t;$$

(2.13)

$$\Delta X_n^{(0)}(\mu) = X_n^{(0)}(\mu) - X_n^{(0)}(\mu_p).$$

Отримане рівняння (2.14) за допомогою інтегральної функції виражає зміну щільності від часу і прикладеного тиску для ізотермічного процесу. При  $n=1$  множник  $A$  являє собою плинність, тобто величину, зворотну в'язкості  $\eta$  твердої фази пористого тіла.

У разі, коли перебіг твердої фази пористого тіла обумовлений дифузійною повзучістю, величина в'язкості може бути змінною, і рівняння (2.10) після інтегрування набуває вигляду

$$\Delta X_1^{(n)}(\mu) = \frac{P}{3} \cdot \int_0^1 \frac{dt}{\eta(t)}.$$

Кінетика ущільнення пористого тіла при ізостатичному гарячому пресуванні може бути описана рівнянням

$$\frac{\mu^{2n}}{(1-\mu)^{\frac{n+1}{2}}} \cdot \frac{d\mu}{dt} = A \cdot P^n .$$

(2.16)

Після інтегрування при постійному значенні  $A$ , що відповідає ізотермічному процесу гарячого ізостатичного пресування, рівняння (2.16) записується так:

$$\Delta X_n(\mu) = \int_{\mu_p}^{\mu} \frac{\mu^{2n}}{(1-\mu)^{\frac{n+1}{2}}} \cdot d\mu = A \cdot P^n .$$

Тут  $\Delta X_n(\mu)$  при даному  $n$  – різниця значень первісних функцій щільності  $X_n(\mu)$ , що відповідають поточній  $\mu$  і початковій відносній  $\mu_p$  щільності.

Інтегральні функції  $\Delta X_n^0(\mu)$  і  $\Delta X_n(\mu)$  при цілочисельних значеннях  $n \geq 1$  можуть бути виражені в аналітичному вигляді через елементарні функції. Лінійний характер залежності цих функцій від часу  $t$  в процесі гарячого пресування відповідає стадії сталої повзучості частинок порошку, нелінійний – стадії несталої повзучості. Швидкість сталої повзучості  $\dot{\epsilon} = d[\Delta X_n(\mu)]/dt$  визначається за нахилом прямих  $\Delta X_n(\mu)$  до осі часу  $t$ . При цьому є можливість експериментально визначити показник ступеня  $d'$  у рівняннях (2.12) і (2.16) підбором лінійних залежностей  $X_n(\mu)$  від  $P^n$  або  $[X_n(\mu)]^{1/n}$  від прикладеного тиску  $P$ .

Аналіз експериментальних даних з дослідження процесів гарячого пресування карбідів і боридів з використанням теоретичних залежностей, об'єднуючих рівняння об'ємної в'язкої плинності пористого тіла з рівняннями нелінійної сталої повзучості безпористих кристалічних тіл, показав, що процес ущільнення тугоплавких сполук і металів контролюється несталою повзучістю, що поєднується зі взаємним ковзанням частинок порошку один відносно одного на початковій стадії, і сталою повзучістю на подальшій, тривалішій стадії гарячого пресування.

**Експериментальні закономірності процесу ущільнення.**  
 Нечисленні роботи з вивчення процесу гарячого пресування керметів присвячені головним чином отриманню кобальтових



твердих сплавів, безвольфрамових твердих сплавів на основі нікелю і керметів на основі ніобію, виходячи з постійності маси, усадки  $\Delta h$ , кінцевого значення щільності  $d_t$  і висоти  $h_t$  зразка, визначають поточну відносну щільність як

$$\mu = \frac{d_t \cdot h_t}{(h_t + \Delta h) \cdot d_\infty}.$$

(2.18)

Залежності відносної щільності досліджуваних сумішей від часу, тиску і температури ідентичні зображеним на рис. 2.8.

Незалежно від складу металевої фази (Co, Ni – Mo, Nb) із збільшенням температури, тиску, часу, кількості металевої складової щільність сплавів збільшується. При цьому швидкість ущільнення з часом зменшується. Особливо різке зменшення швидкості ущільнення спостерігається в перші 2-3 хв, що пов'язано з великою пористістю пресованого матеріалу на початковому етапі процесу гарячого пресування. З ущільненням, тобто зниженням пористості, зростає об'ємна в'язкість пористого тіла, швидкість об'ємної деформації сповільнюється. Порівняно з кінетичними кривими зміни щільності при гарячому пресуванні чистих тугоплавких сполук при пресуванні керметів та сама щільність досягається при значно менших температурах і тиску пресування.

Для кількісного опису процесу гарячого пресування керметів використовуються різні співвідношення, отримані в теорії об'ємної в'язкої плинності.

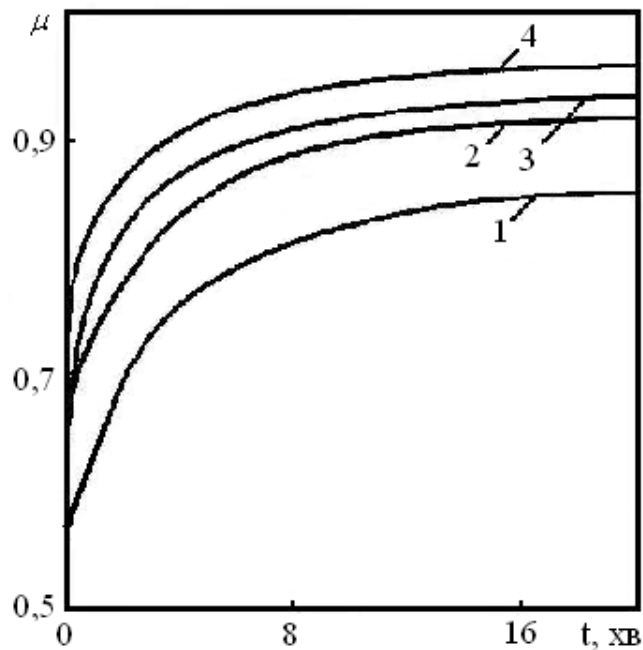


Рис. 2.8. Залежність відносної щільності від часу гарячого пресування порошків Nb – 80 ZrB<sub>2</sub> під тиском ( $T = 2000$  °C):

1 – 5,6 МПа; 2 – 11,4 МПа; 3 – 14,3 – МПа; 4 – 18,4 МПа

Обробка всіх експериментальних даних відповідно до узагальненого рівняння теорії об'ємної в'язкої плинності

$$\Delta X_1^{(n)}(\mu) = \frac{P + P_L}{\eta} \cdot \ln(1 + v_r \cdot t)$$

показує, що ущільнення керметів визначається деформацією металевої фази, оскільки в початковий період гарячого пресування залежності  $\Delta X_1^H(\mu)$  (рис. 2.9), а також  $\dot{\varepsilon} = \varphi(t)$  мають нелінійний характер, а енергія активації процесів близька до енергії самодифузії атомів металевої фази (табл. 2.1).

Мікроструктурні дослідження показали, що структура гарячепресованих керметів є більш дрібнозернистою порівняно з керметами, отриманими відокремлювальним пресуванням і спіканням. Так, розміри зерен монокарбіду вольфраму складають 0,5÷1,0 і 1,0÷2,0 мкм відповідно для гарячепресованих твердих сплавів і отриманих звичайним спіканням. Товщина прошарків кобальтової фази гарячепресованих твердих сплавів 0,5÷1,0 мкм.

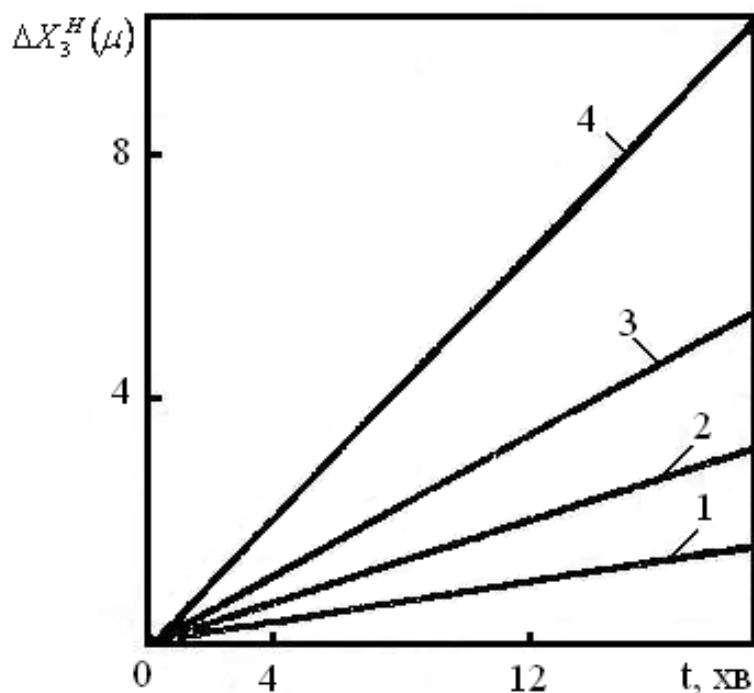


Рис. 2.9. Залежність  $\Delta X_3^H(\mu)$  від часу гарячого пресування порошків Nb – 80 ZrB<sub>2</sub> під тиском ( $T = 2100$  °C):

1 – 5,6 МПа; 2 – 11,4 МПа; 3 – 14,3 – МПа; 4 – 18,4 МПа

Таблиця 2.1

Енергія активації спікання керметів

Кермет	$T$ , °C	$E_a$ , кДж/моль	
		Початкова стадія	Кінцева стадія
BK6	1423÷1473	237,3	-
	1523÷1573	187,8	-
25 % TiC – 75 % Nb	2000÷2100	207,6	425,2
50 % TiC – 50 % Nb	2000÷2100	273,3	455,8
75 % TiC – 25 % Nb	2000÷2100	290,7	496,4
25 % WC – 75 % Nb	2000÷2100	251,2	450,9
50 % WC – 50 % Nb	2000÷2100	291,7	491,4
75 % WC – 25 % Nb	2000÷2100	336,2	540,9
80 % ZrB <sub>2</sub> – 20 % Nb	1900÷2100	-	573,5
60 % ZrB <sub>2</sub> – 40 % Nb	1900÷2100	-	524,1
40 % ZrB <sub>2</sub> – 60 % Nb	1900÷2100	-	484,5

Вони практично безпористі; об'ємна пористість твердих сплавів, отриманих звичайним спіканням, із вмістом пор розмірами до 50 мкм складає 0,2 %. Металографічні дослідження гарячепресованого твердого сплаву на основі карбиду титану показали наявність кільцевої структури тугоплавкої фази, виявленої раніше на спечених зразках. Кільцеві структури є особливою будовою зерен твердого розчину, обумовленою незавершеністю процесу гомогенізації, при якому навколо серцевини зерен утворюється оболонка з чіткою межею між нею і центральною частиною зерна.

Для сплавів TiC-WC-Co центральна частина зерна являє собою карбід титану або ненасичений твердий розчин карбиду вольфраму в карбіді титану (Ti, W) C, зовнішня оболонка – насичений твердий розчин. Для сплавів TiC-Ni-Mo серцевина зерна являє собою карбід титану, а зовнішня зона складається з твердого розчину (Ti, Mo) C з невеликою кількістю нікелю. З підвищенням температури гарячого пресування твердого сплаву на основі карбиду титану структура карбиду титану стає більш дрібнозернистою унаслідок збільшення кількості карбиду молібдену, розчиненого в зернах карбідної фази, про що свідчить збільшення коерцитивної сили (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Властивості спечених (С) і гарячепресованих (ГП) керметів

Кермет	$d_V$ , г/см <sup>3</sup>		HRA		$\sigma_{\text{виг}}$ , МПа		$H_c$ , А/м	
	ГП	С	ГП	С	ГП	С	ГП	С
BK6	15	14,9	90,5	89,0	1568	1617	1194	995
	-	14,8	---	88,5	-	1422	-	-
BK15	14	-	88,5	-	-	-	8800	-
	-	14,0	---	86,0	-	1765	-	-
ТН-20	5,3	-	91,0	-	-	-	8080	-
	-	5,6	---	91,0	-	1120	-	-
ТНМ-30	5,6	-	90,0	-	1225	-	4140	-
КНТ-1	5,6	-	86,0	-	-	-	4400	-
КХН-15	6,6	-	92,0	-	-	-	8000	-

На структуру гарячепресованих керметів істотно впливають добавки фосфору. Середній розмір зерен у сплавах КХНФ-5 і

КХНФ-10 відповідно 4,2 і 4,5 мкм, що в 2 рази менше, ніж розмір зерна в карбідохромових сплавах на чистій нікелевій зв'язці, що отримуються спіканням.

При порівнянні властивостей керметів, отриманих гарячим пресуванням і спіканням (табл. 2.2), видно, що твердість, щільність і коерцитивна сила гарячепресованих твердих сплавів вище від спечених, а характеристики міцності практично на тому самому рівні. У твердих сплавів, отриманих гарячим пресуванням, точка Кюрі складає 1223 К при вмісті вольфраму в кобальті 7 %; у сплавів, отриманих звичайним спіканням, – 1233 К і 7,8 %. Підвищення твердості і коерцитивної сили твердих сплавів, виготовлених гарячим пресуванням, пов'язано, скоріше за все, з подрібненням структури і зниженням вмісту вольфраму в кобальтовій фазі порівняно зі сплавами, спеченими звичайним способом.

Властивості зразків з безвольфрамового твердого сплаву ТНМ-30, отримані гарячим пресуванням, практично не відрізняються від властивостей сплаву, отриманого відокремленим пресуванням і спіканням:  $d_v = 5,0 \div 5,7$  г/см<sup>3</sup>, твердість 87,0÷91,5 HRA,  $\sigma_{\text{виг.}} = 715 \div 1284$  МПа,  $H_c = 2946 \div 4299$  А/м. Зносостійкість сплаву на рівні зносостійкості твердого сплаву ВК-10. Зростання коерцитивної сили зразків з підвищенням температури пояснюється зменшенням зерен карбідної фази в результаті інтенсифікації розчинення в ній Мо і Мо<sub>2</sub>С.

Результати досліджень впливу режимів гарячого пресування на властивості безвольфрамового твердого сплаву на основі карбіду титану подані в табл. 2.3.

З табл. 2.3 видно, що найбільш високі фізико-механічні властивості мають тверді сплави, отримані при 1723 К і тиску 16 МПа. Збільшення коерцитивної сили безвольфрамового твердого сплаву зі зростанням температури пояснюється за допомогою теорії включень.

Було вивчено вплив режимів гарячого пресування на властивості сплавів на основі карбіду хрому. Максимальний рівень міцності зразків сплавів КХНФ-5 і КХНФ-10 досягається при температурах гарячого пресування 1040÷1070 °С, а у сплаву з 15 % нікель-фосфорної зв'язки – при 1020÷1040 °С. Наголошується також, що зміна міцності сплавів КХНФ-10 і

КХНФ-15 в інтервалі температур 1040÷1070 °С несуттєва, тоді як максимальні значення щільності і твердості спостерігаються при 1040 °С.

Таблиця 2.3

Вплив параметрів гарячого пресування  
на властивості твердого сплаву

$T, K$	$P, MPa$	$HRA$	$d_V, g/cm^3$	$\sigma_{\text{виг}}, MPa$	$H_c, A/m$
1573	10	70	5,1	715	2707
	15	76	5,2	725	2707
	16	76	5,3	764	2866
1623	10	81	5,3	745	3025
	15	84	5,4	872	3264
	16	85	5,4	853	3344
1673	10	87	5,3	892	3344
	15	89	5,6	1098	3822
	16	89	5,6	1127	3981
1723	10	88	5,6	872	3901
	15	90	5,7	1215	4140
	16	91	5,7	1284	4299

На підставі цих даних зроблено висновок, що температура 1040 °С є оптимальною для пресування сплавів на основі карбіду хрому з вмістом 10 і 15 % нікель-фосфорної зв'язки. Сплав з 5 % нікель-фосфорної зв'язки має максимальні значення щільності, твердості і міцності на вигин при температурах пресування 1040÷1070 °С. Загальний рівень міцності гарячепресованих зразків карбідохромових сплавів на нікель-фосфорній зв'язці на 30 % вище, ніж зразків сплавів на чистій нікелевій зв'язці.

Було досліджено вплив добавок фосфору на температуру гарячого пресування, зносостійкість, твердість, щільність, міцність при вигині, ударну в'язкість вольфрамокобальтових твердих сплавів із вмістом 6 і 15 % цементувальної фази.

Результати досліджень зі встановлення температури гарячого пресування твердих сплавів, легованих фосфором, наведено на рис. 2.10, а з визначення фізико-механічних властивостей – у табл. 2.4.

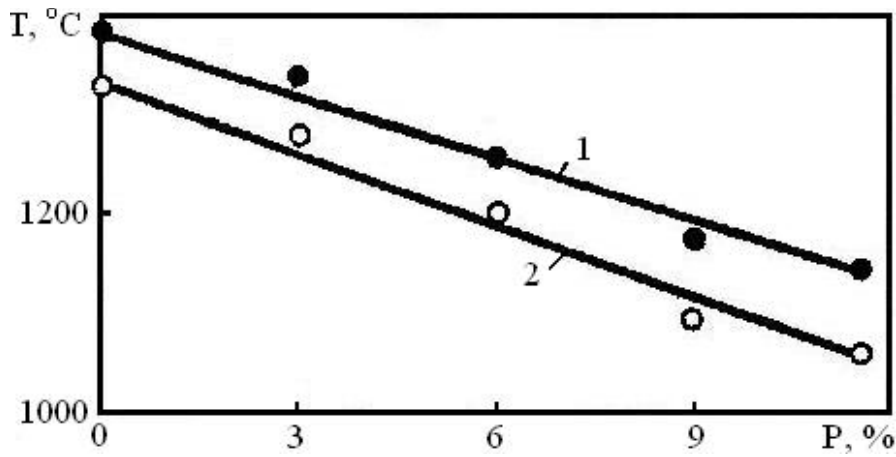


Рис. 2.10. Залежність температури гарячого пресування твердих сплавів від вмісту фосфору:

1 – ВК6; 2 – ВК15

Таблиця 2.4

Вплив добавок фосфору на властивості гарячепресованого твердого сплаву ВК6

Кермет	$d_V$ , г/см <sup>3</sup>	<i>HRA</i>	$\sigma_{виг}$ , МПа	Кермет	$d_V$ , г/см <sup>3</sup>	<i>HRA</i>	$\sigma_{виг}$ , МПа
ВК6	14,7	91,5	1597	ВК15	13,7	89,0	1940
ВК6-3P	14,5	91,0	1263	ВК15-3P	14,1	89,0	1552
ВК6-6P	14,1	91,5	969	ВК15-6P	13,7	88,0	1107
ВК6-9P	13,9	90,0	796	ВК15-9P	13,5	88,0	741
ВК6-11,5P	13,8	91,0	668	ВК15-11,5P	12,9	88,0	492

З наведених даних випливає, що зі збільшенням вмісту фосфору в початковій шихті температура гарячого пресування, міцність при вигині і зносостійкість твердих сплавів ВК6 і ВК15 знижуються, твердість практично не змінюється.

Зниження характеристик міцності твердих сплавів, легованих фосфором, пов'язують з деякою крихкістю фосфіду кобальту, нерівномірністю розподілу фосфору за об'ємом, а також пористістю сплаву. Це припущення підтверджується металографічним аналізом сплавів ВК6 і ВК15, легованих 11,5 % P, у яких кобальтова фаза рівномірна розподілена товщиною 0,5 мкм. Пористість складає 5÷8 %. Для забезпечення більш рівномірного розподілу фосфору за об'ємом доцільно отримати

спочатку порошок кобальт-фосфорного сплаву, потім змішати його з карбідом вольфраму.

Проведений аналіз показує, що легування карбід-вольфрамових сплавів добавками фосфору дозволяє істотно знизити температуру їхнього гарячого пресування без зміни зносостійкості твердих сплавів і на 25÷30 % підвищити міцність карбідохромових сплавів. У табл. 2.5 показані властивості матеріалів, виготовлених за технологією, розробленою в ІСМ АН УРСР.

Таблиця 2.5

Фізико-механічні властивості матричних матеріалів і вставок «Славутича» на їхній основі

Сплав матриці	$\varphi_m, \%$		$d_v, \text{г/см}^3$	<i>HRA</i>	Радіус зерен WC, мкм	$\varphi_i, \%$	
	WC	Co				Матриця	Вставка
ВК6	94	6	14,3	91	0,75÷1,0	100	100
ВК15	85	15	13,3	88	1,0÷1,5	67	100
ВК40	60	40	11,4	79	1,0÷1,5	14	90
ВК60	40	60	10,2	70	1,0÷1,5	13	100

**Устаткування і оснащення.** Конструкція пресів для гарячого пресування визначається способом нагріву і прикладання тиску, температурами пресування, необхідністю використання захисного газового середовища або вакууму і рядом інших чинників.

У процесі гарячого пресування для нагріву використовують, як правило, електричний струм, хоча порошок або прес-форма з порошком можуть бути нагріті і іншим способом до прикладання до них тиску. Найбільш поширеними є такі методи електронагріву порошоків при гарячому пресуванні: прямий нагрів струмопровідної прес-форми пропусканням струму через прес-форму або матеріал, що спікається; непрямий нагрів прес-форми, поміщеної усередині електричного нагрівача; прямий індукційний нагрів струмопровідної прес-форми; індукційний нагрів струмопровідної труби, усередині якої поміщена прес-форма з неструмопровідного матеріалу. Схема двостороннього



гарячого пресування в поєднанні з перерахованими способами нагріву наведена на рис. 2.11.

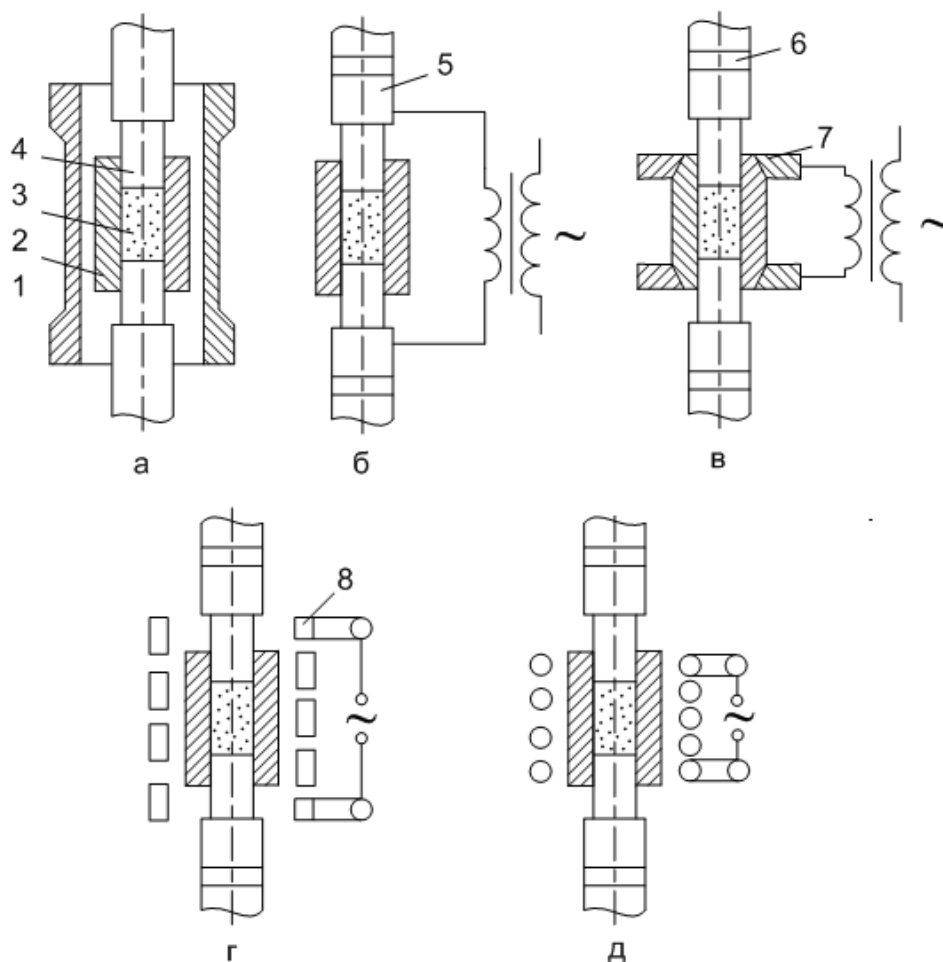


Рис. 2.11. Схема двостороннього гарячого пресування в прес-формах у поєднанні зі способами нагріву:

*а* – непрямий нагрів в печі опору; *б* – нагрів прямим пропусканням струму через пуансони; *в* – прямий нагрів при пропусканні струму через матрицю; *г* – індукційний нагрів струмопровідної (графітової) матриці; *д* – індукційний нагрів порошку в неструмопровідній (керамічній) прес-формі;

*1* – нагрівач; *2* – порошок; *3* – спечений виріб;

*4* – матриця; *5, 6* – пуансони; *7* – ізоляція; *8* – графітовий або мідний (водоохолоджуваний) контакт

При нагріванні вказаними способами зовнішні шари зразків досягають температури спікання швидше, ніж внутрішні, оскільки зразок нагрівається зовні. Для досягнення термічної рівноваги необхідний тривалий час, протягом якого можливе

ущільнення від поверхні до середини, що призводить до захоплення газів, що виділяються з більш холодної внутрішньої зони, і тим самим не дозволяє набути виробу високої якості.

Рівномірність нагріву порошку забезпечує ультразвук. Розсіювання ультразвукової енергії в порошок не тільки призводить до безпосереднього нагріву порошку, але і може сприяти ущільненню і видаленню поглинених газів. При пресуванні електропровідних матеріалів це забезпечується прямим пропусканням струму через пресований порошок з використанням у якості електродів пуансонів і матриці з ізолюючою гільзою (рис. 2.12).

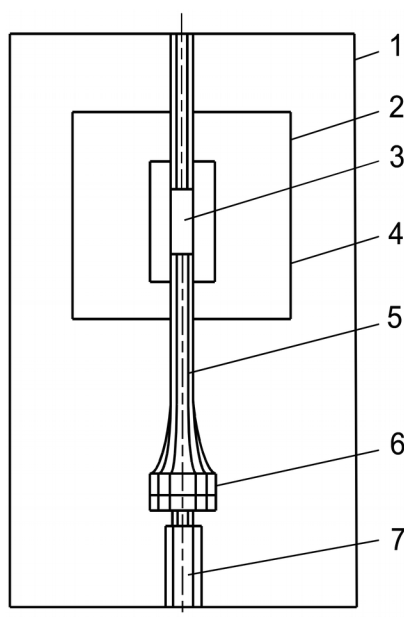


Рис. 2.12. Схема ультразвукового гарячого пресування:

1 – рама преса; 2 – верхня кришка; 3 – порошок; 4 – піч;  
5 – сполучна консоль; 6 – перетворювач; 7 – гідравлічний прес

Конструкція експериментальної установки ППП-2, що дозволяє здійснювати гаряче пресування в захисному і відновному середовищі, а також у вакуумі при температурах до 2500 °С і зусиллях до 20 кН з безперервним записом кінетичної кривої ущільнення, наведена на рис. 2.13. Прес-форма нагрівається графітовим нагрівачем або прямим пропусканням струму. Температура вимірюється термопарою або оптичним пірометром. Гарячий спай термопари поміщається в

безпосередній близькості від пресованого зразка, що дозволяє вимірювати температуру нагріву з точністю  $\pm 10$  °С. Система навантаження на установці ПГП-2 виконана у двох варіантах. Для гарячого пресування зразків площею до 2 см<sup>2</sup> використовується пневматичний циліндр, що працює на стиснутому повітрі. При максимальному тиску повітря 0,5 МПа зусилля преса складає 6 кН. Для гарячого пресування крупніших виробів (площею до 15 см<sup>2</sup>) використовується гідроциліндр, що працює від гідравлічного насоса. У цьому випадку граничне зусилля, що передається на пуансон, складає 25 кН.

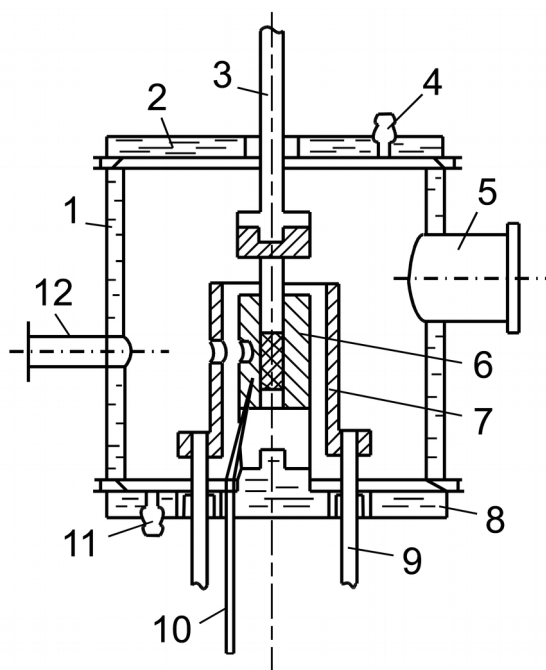


Рис. 2.13. Схема робочої камери експериментальної установки ПГП-2:

*1* – корпус; *2* – верхня кришка; *3* – порошок; *4* – штуцер підведення захисного газу; *5* – патрубок для приєднання паромасляного насоса; *6* – прес-форма; *7* – нагрівач; *8* – нижня кришка; *9* – струмовводи; *10* – термопара; *11* – штуцер відведення захисного газу; *12* – глазок

Безперервний запис кінетичної кривої усадки в процесі гарячого пресування проводиться реєструючим пристроєм, схема якого наведена на рис. 2.14. З пресуючим штоком *1* жорстко зв'язаний повідець *2*, що повертає у ході ущільнення двоплечий

важіль 3, на кінці якого закріплено рухоме перо 4. Електричний двигун 5 обертає з постійною швидкістю 0,2 об/хв барабан зі спеціальним папером 6. Точність запису абсолютної лінійної усадки – 0,1 мм. Установка ПГП-2 забезпечена форвакуумним насосом ВН-2МГ і паромастильним насосом Н-5, які забезпечують вакуум 6,6 Па.

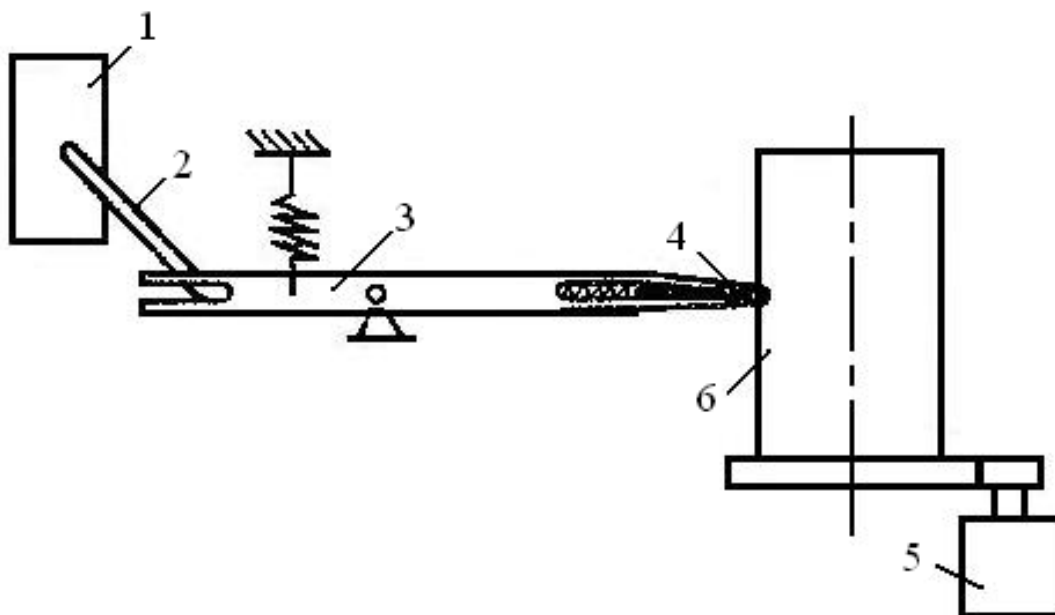


Рис. 2.14. Схема реєструючого пристрою

В Інституті чорної металургії на базі гідравлічної випробувальної машини ЦД-10 (фірма WPM, Німеччина) сконструйовано лабораторну установку прямого нагріву (рис. 2.15), що дозволяє здійснювати гаряче пресування при температурах до 1200 °С з максимальною швидкістю піднімання температури 250 °С/хв. Машина забезпечує плавну зміну зусилля в діапазонах 0÷10, 0÷40, 0÷100 кН і тривалу витримку необхідного тиску. Незалежно від заданого зусилля швидкість рухомої траверси можна змінювати від 0 до 500 мм/хв. Пресформа виготовляється з графіту марки АГ і дозволяє при вказаному вище температурному режимі проводити пресування при тиску до 117,6 МПа.

В описуваній установці застосовано комбіновану схему вимірювання і автоматичного регулювання температури.

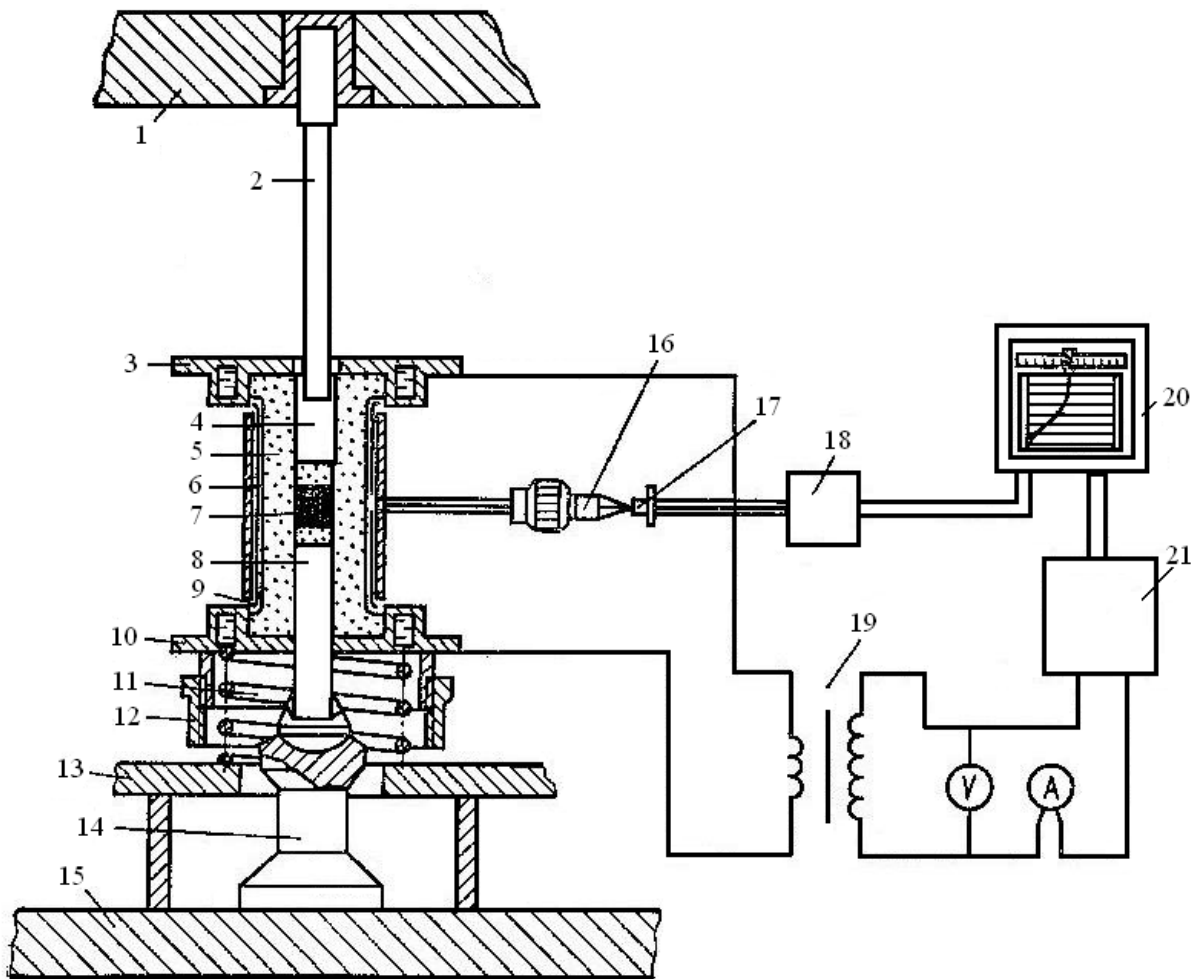


Рис. 2.15. Схема лабораторної установки для вивчення процесу гарячого пресування:

- 1 – верхня траверса преса; 2 – верхній пуансон;  
 3, 10 – водоохолоджені контакти; 4 – молібденовий вкладиш;  
 5 – прес-форма; 6 – бандаж; 7 – пресовка; 8 – нижній пуансон;  
 9 – азбестовий теплоізолятор; 11 – тарована пружина;  
 12 – регульовальне кільце; 13 – ізоляційна плита; 14 – месдоза;  
 15 – нижня траверса преса; 16 – фотооб'єктив;  
 17 – фототранзистор; 18 – погоджувальний блок; 19 – силовий трансформатор; 20 – потенціометр КСП-4;  
 21 – тиристорний регулятор напруги

Усередині прес-форми температура вимірюється термопарою, що вводиться зверху і видається безпосередньо перед введенням вкладиша і верхнього пуансона. У період пресування температура підтримується по випромінюванню прес-

форми системи «фотооб'єктив-фототранзистор-погоджувальний блок-електронний потенціометр-тиристорний регулятор напруги-силовий трансформатор». Така схема дозволяє підтримувати температуру в процесі гарячого пресування з точністю  $\pm 0,5 \div 1,0$  °С.

Серед матеріалів, що використовуються при виготовленні оснащення для гарячого пресування, найбільшого поширення набув графіт. Графіт порівняно недорогий, добре піддається механічній обробці, має низьку щільність, невисокий електроопір, високу термостійкість і достатню механічну міцність у широкому інтервалі температур.

На практиці для виготовлення прес-форм застосовують графіти МГ, МГ-1, що мають міцність при стисненні  $35 \div 45$  МПа, що дозволяє прикладати тиск приблизно до 30 МПа. Високоміцний графіт, наприклад МП-6, можна використовувати при тиску до 70 МПа.

Обмежене застосування графіту в якості прес-форми для гарячого пресування обумовлено низькою механічною міцністю, що не дозволяє проводити процес при високому тиску, і здатністю відновлювати деякі матеріали, особливо оксиди. Графіт також реагує з перехідними металами, їхніми нітридами і силіцидами.

Після графітових найширше використовують металеві прес-форми, особливо зі сплавів на основі молібдену. Їх застосовують в основному для пресування полікристалічних оптичних матеріалів, таких як дифторид і оксид магнію, селенід свинцю. Прес-форми з оксидів та інших керамічних матеріалів використовуються значно рідше, оскільки вони мають низьку термостійкість, є важкооброблюваними, а також не завжди сумісні з пресованими матеріалами.

Для запобігання приварюванню виробів до стінок матриці і торців пуансонів їхні робочі поверхні покривають мастилами. У якості мастила зазвичай використовують порошок лускатого сріблястого графіту у вигляді суспензій у гліцерині або рідкому склі, а також колоїдний графіт. Хороші змащувальні властивості має також суспензія нітриду бору в гліцерині. У якості мастила для пресування при невисоких температурах можна використовувати роздроблену слюду.

При пресуванні високих виробів використовують спеціальні графітові муфти, що являють собою втулки, які ковзають по поверхні матриці в процесі пресування. При цьому електричний струм проходить як через пуансони, так і через матрицю. Перехідні муфти запобігають перегріву пуансонів і захищають їх від перегорання. Вони використовуються зазвичай у потужних промислових пресах при виробництві виробів великих розмірів.

Не дивлячись на великі переваги, гаряче пресування поширене порівняно мало. Серйозним недоліком його є наявність у готовому виробі великої внутрішньої напруги термічного походження, що досягає іноді таких значень, що у виробках з'являються тріщини ще при зберіганні. Термічна напруга викликана нерівномірним розподілом температури у виробі в процесі гарячого пресування, особливо при охолодженні. У процесі дослідження температурного поля при гарячому пресуванні твердих сплавів за допомогою одночасного введення декількох термопар у різні точки матриці і виробу, що спікається, встановлено значний температурний градієнт. У центрі прес-форми діаметром 120 мм температура може бути на  $70\div 100$  °C вище, ніж на поверхні.

Перепад температури по висоті прес-форми, між геометричним центром і площиною зіткнення з охолоджуваними струмопідводами, складає більше 1000 °C, тоді як при спіканні у водневій печі різниця температури в зоні спікання на тій самій відстані не перевищує 10 °C. Появі термічної напруги сприяє також висока швидкість нагріву і охолодження. Серед інших недоліків методу гарячого пресування слід виділити низьку продуктивність процесу, велику витрату графіту і електроенергії.

Метод гарячого пресування в порошковій металургії взагалі і для отримання композиційних матеріалів зокрема використовують лише в тих випадках, коли отримання щільного виробу звичайним методом пресування з подальшим спіканням виявляється неможливим. Зазвичай методом гарячого пресування користуються для отримання матеріалів, які містять порошки тугоплавких сполук (карбідів, нітридів і ін.) або металеві волокна, пружна дія яких призводить до руйнування заготовки, спресованої при кімнатній температурі.

Економічно метод гарячого пресування не вигідний. Необхідність нагріву разом із заготовкою і самої прес-форми призводить до швидкого її руйнування в результаті окислення; енергія, необхідна для нагріву прес-форми, значно перевищує енергію, необхідну для нагріву заготовки. Проте в цілому ряді випадків цей метод виявляється єдиним, що дозволяє отримати якісний композиційний матеріал.

**Отримання композиційних матеріалів з нано- і субмікронних порошоків гарячим пресуванням з прямим пропусканням струму.** Традиційна порошкова металургія оперує з розмірами порошоків більше 1 мкм, проте відомо, що для отримання, наприклад, конструкційної кераміки з високою твердістю і міцністю необхідно використовувати якомога дрібніший порошок. Це, по-перше, знижує температуру спікання, дозволяє отримати тонку структуру, що зрештою покращує фізико-механічні властивості отриманих виробів. Важливим завданням є забезпечення рівномірного розподілу щільності таких нанодисперсних порошоків у компакт-дисках навіть нескладної форми, необхідність зберегти наноструктуру в пресувальних формах для формування нанорозмірних зерен у процесі спікання, тобто створити умови для інгібування зростання зерен (запобігання рекристалізації) і для спікання якісних нанокерамічних виробів із заданими функціональними властивостями. Важливо також забезпечити хімічну чистоту і необхідний фазовий склад готових виробів. Очевидно, що надзвичайна активність дрібних порошоків плазмохімічного синтезу дозволяє знизити температуру спікання і час, що дозволяє перейти до економічніших температурних режимів.

Можна виділити декілька різновидів матеріалів: нанопаівпровідники, нанопористі структури, нанополімери, численні нанотубулярні об'єкти, нанобіоматеріали, каталізатори і супермолекулярні структури. Загальним для цих матеріалів є те, що розмір основних структурних складових (кристаліти, фази, пори, частинки, молекулярні ансамблі) зазвичай не перевищує 100 нм.

Основні методи виготовлення консолідованих наноматеріалів наведено в табл. 2.6. Були виявлені взаємозв'язки



різних властивостей з характерними розмірами об'єктів. Зокрема, встановлено такі закономірності:

- із зменшенням розміру структурних складових значно зростає роль поверхонь поділу;

- властивості поверхонь поділу в нанометровому інтервалі можуть бути відмінними від таких для звичайних великокристалічних об'єктів;

- із зменшенням розміру кристалітів, частинок і так далі їхній розмір може бути сумірним з характерним розміром деяких фізичних явищ (наприклад, довжина вільного пробігу носіїв у явищах перенесення).

Таблиця 2.6

Основні методи отримання консолідованих наноматеріалів

Метод отримання	Основні різновиди	Об'єкти
Порошкова технологія	Метод Глейтера (газофазне осадження і компактування). Електророзрядне спікання. Гаряча обробка тиском	Елементи, сплави, сполуки
Інтенсивна пластична деформація	Високий статичний і динамічний тиск. Спікання з контрольованою швидкістю нагріву	Метали і сплави
Кристалізація з аморфного стану	Рівнованальне кутове пресування. Деформація крученням при високому тиску	Аморфні речовини
Плівкова технологія	Обробка тиском багатошарових композитів. Фазовий наклеп. Звичайний і високий тиск. Хімічне осадження. Фізичне осадження. Електроосадження. Зол-гель технологія.	Елементи, сплави, сполуки

Очевидно, що для успішного вирішення проблем дослідження структур отриманих з нанодисперсних порошків

необхідно мати відповідний технологічний рівень і приладове забезпечення. Для вивчення структури наноматеріалів використовують переважно методи *просвічувальної електронної мікроскопії* (ПЕМ), *сканувальної електронної мікроскопії* (СЕМ), *атомно-силової мікроскопії* (АСМ). Високий дозвіл методів електронної мікроскопії необхідний для виявлення таких особливостей, як наявність дуже малих частинок, пор і зерен (розміром менше 10÷20 нм), а також для спостереження дислокацій і встановлення структури поверхонь поділу (меж зерен і фаз), а також характеру руйнування наноструктур.

Не менш цікавою областю для досліджень є розмірний діапазон частинок від 100 нм до 1000 нм, особливо якщо врахувати, що в деяких випадках спікання розмір початкових нанозерен у матеріалі через зростання зерна в процесі спікання не завжди залишається на нанометровому рівні.

На сьогодні основними світовими виробниками нанопорошків тугоплавких сполук є компанії Infarmat (США), A.L.M.T (Японія), Wolfram (Австрія), Spark (Німеччина). У Росії і Україні поки немає серійного виробника нанодисперсних порошків з тугоплавких сполук, а в основному виготовляються субмікронні порошки. Проте в цьому випадку субмікронний розмір складає лише 20 % загальної маси порошків, що звичайно не дозволяє зробити висновки про властивості порошків саме субмікронного (у даному випадку мається на увазі розмір зерна до 1 мкм) рівня. Вищий відсоток вмісту субмікронних порошків дає атриторий помел, проте наявність великої кількості частинок з розміром більше 1 мкм не дозволяє зробити загальні висновки щодо консолідації частинок з розміром до 1 мкм. Тим часом цей розмірний діапазон є мало дослідженим, особливо якщо йдеться про тугоплавкі матеріали. У наш час у якості конструкційних матеріалів використовують два види тонкої тугоплавкої кераміки: оксидну і безкисневу.

Оксидна кераміка відмінно служить при високій температурі, вона пластична, добре спікається, проте боїться різкого нагріву і охолодження, тобто має термостійкість і міцність. Безкиснева кераміка – це матеріали, які виготовляють на основі порошків безкисневих тугоплавких сполук: відрізняється високою термостійкістю, стійкістю до корозії і зносу.

Для підвищення тріщиностійкості керамічних матеріалів до їхнього складу вводять тонкі добавки, легують кераміку, армують ниткоподібними кристалами, що мають високу міцність, або вуглецевими нитками і так далі.

Очевидно, що застосування нанопорошкової технології дозволяє розвивати такі напрями:

- створення конструкційних матеріалів з високими механічними властивостями;
- створення матеріалів для прямого перетворення енергії – напівпровідників, емісійних і матеріалів теплових труб, а також матеріалів надпровідності La-Ba-Cu-O;
- створення каталізаторів для глибокої переробки нафти і отримання високоякісного бензину і газу;
- створення електроізоляційних, теплозахисних і антикорозійних покриттів;
- створення матеріалів для систем реєстрації інформації;
- створення матеріалів для водневої енергетики;
- створення композиційних матеріалів з пластмас і полімерів з наповнювачами з ультрадисперсних порошоків;
- створення біологічно активних середовищ для сільського господарства, біології і медицини;
- створення пористих структур для фільтрів тонкого очищення, паяння, зварювання і іншого застосування.

**Особливості отримання високощільних матеріалів з нанодисперсних порошоків тугоплавких сполук.** У техніці отримали широке застосування як високощільні, так і пористі керамічні матеріали. Існують традиційно використовувані методи отримання високощільних виробів із звичайних порошкових сумішей: гаряче пресування, високотемпературне газостатичне ущільнення, шлікерне лиття, інжекційне лиття та ін. Проте у випадку з нанопорошками деякі з цих методів не дають очікуваного результату. У табл. 2.7 наведено деякі методи консолідації нанодисперсних порошоків.

Більшість цих методів, що наведені в табл. 2.7, належать до методів швидкої консолідації. Ці методи консолідації можна розділити на консолідацію порошоків за допомогою прес-форм і без прес-форм. У першому випадку одночасно застосовується тиск і температура. Застосування тиску дозволяє знизити

температуру спікання, скорочує час високотемпературного спікання і перешкоджає зростанню зерна.

Таблиця 2.7

Методи консолідації нанокристалічних порошків

Група	Назва	Об'єкт	Щільність, %	Розмір зерна, нм
Консолідація в жорсткій матриці	Гаряче пресування, гаряче ізостатичне пресування	Кераміка	95	70÷200
	Спікання під високим тиском		4÷98	50÷100
	Електророзрядне спікання		95÷97	30÷80
	Ударно-хвильове спікання		93÷97	25÷40
Консолідація з попереднім формуванням	Традиційне спікання	Кераміка	99,5	120÷200
	Спікання з контрольованою швидкістю ущільнення	Кераміка	98,5÷99	75÷120
	Спікання куванням	Кераміка	97÷98,5	150÷180
	Мікрохвильове спікання	Кераміка	97÷98,5	150÷180
Консолідація у вільній формі	Селективне лазерне спікання	Кераміка	90÷99	50÷100
	Швидке прототипування	Кераміка	85÷98	20÷30

У табл. 2.8 наводяться деякі методи швидкісного спікання. Залишкова пористість більше 5 % впливає на збереження нанорозмірних зерен. Як видно з табл. 2.8, існує широкий спектр методів консолідації нанопорошків, і необхідним методом досягнення теоретичної щільності при спіканні наночастинок є оптимальний вибір між такими параметрами, як температура, тиск, окислювально-відновні реакції, напруга і струм.

Таблиця 2.8

## Сучасні методи швидкісного спікання нанопорошків

Метод консолідації	Тиск, ГПа	Температура, °С	Щільність виробів, %	Швидкість нагріву	Час витримання, с
Гаряче ізостатичне кування (HIF)	не більше 1,0	1200÷1500	95	10÷20	120÷300
Швидкісне гаряче ізостатичне пресування (QHIP)	0,5÷1,0	1500	90	20÷30	60÷300
Спікання активованим зовнішнім полем (FAST)	не більш 0,06	не більш 2200	95	20÷30	180÷300
Електроспікання (ЕС)	не більш 0,03	не більш 3000	5÷100	10÷20	200
Компактування з високою енергією і швидкістю (HENR)	1,5	3400	95	1÷2	2
Спікання під надвисоким тиском (UPS)	26	2000	95	3÷4	300÷600

Слід зазначити, що на сьогодні в США і Японії проводяться інтенсивні дослідження в галузі консолідації нанодисперсних матеріалів методами накладення електричних полів, так звані методи FAST (Field Activated Sintering Technic). У численних дослідженнях вказується ефективність цього методу при спіканні карбиду бору, карбиду кремнію, дисиліциду молібдену, оксиду алюмінію. У всіх цих публікаціях автори показують ефективність методів FAST і SPS (Spark Plasma Sintering). Проте можна замінити деякі досить суперечливі висновки щодо процесів, що відбуваються при спіканні цими методами, зокрема це стосується механізмів структуроутворення. Наприклад, висувається версія, що при подачі імпульсного струму між контактуючими

наночастинками утворюється плазма, і це дозволяє створити міцний зв'язок між частинками. Переконливого доказу цієї версії немає. Зокрема викликають сумніви твердження, що завдяки саме короткостроковому імпульсному струму інтенсифікуються плазмоутворювальні процеси. Так або інакше, ця версія поки спростування не отримала.

Досить цікавий спосіб консолідації нанопорошкових матеріалів знайшли в компанії SuperGraphite (США). У даному способі пресування (рис. 2.16) в якості середовища пресування використовується графітовий порошок, через який пропускається електричний струм.

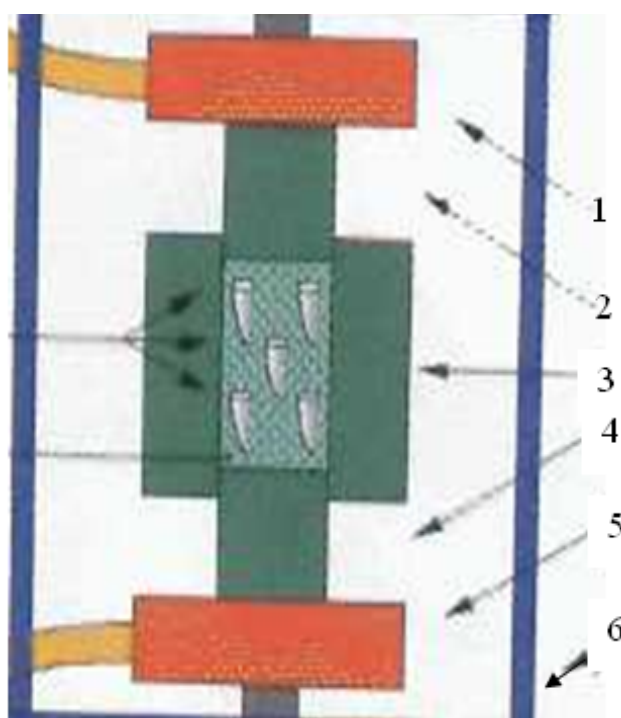


Рис. 2.16. Установка електроконсолідації порошків:

1 – верхній струмопідвід; 2 – верхній пунсон; 3 – матриця;  
4 – нижній пунсон; 5 – нижній струмопідвід; 6 – вакуумна камера

Одночасно створюється квазіізостатичний тиск. Величина струму до 10 А. Цей спосіб дозволяє отримати вироби складної форми заздалегідь спечених, так званих *perform*. Перевагою є можливість отримання виробів складної форми. Найважливішою операцією технологічного процесу виготовлення виробів з нанопорошків є формування якісних пресувальних форм

(компакт-дисків) заданої форми. Нанопорошки однофазні з (часто дуже складних) багатофазних складів мають метастабільність структурно-фазового стану, розвиненою питомою поверхнею і внаслідок цього високу поверхневу активність, здатність до агломерації порошоків. Вони, як правило, характеризуються поганою формованістю і пресованістю через специфіку своїх фізико-хімічних властивостей, зокрема високе міжчасткове і пристінне тертя (обумовлене високою питомою поверхнею), агломерацію порошоків і значну кількість сорбованих домішок.

Тому технологічно складно забезпечити рівномірний розподіл щільності в пресувальних формах навіть простої форми з таких нанопорошків, зберегти наноструктуру в пресувальних формах у процесі спікання. Дуже важливо при цьому також забезпечити хімічну чистоту і необхідний фазовий склад готових виробів.

Відомим є той факт, що за звичайних умов гарячого пресування найбільш важливий – останній етап процесу, коли сповільнюється швидкість ущільнення, а в разі тугоплавких оксидів і карбідів головним виявляється механізм дифузії. У кристалічних матеріалах вирішальну роль відіграє механізм пластичної деформації. Зазвичай процес ущільнення при гарячому пресуванні проходить у чотири етапи:

- швидкість ущільнення пропорційна логарифму тиску, що додається, і залежить від розмірів зерен і складає близько 75 % теоретичної щільності;

- виникають ковзання і переупорядкування укладання зерен, і матеріал ще більше ущільнюється під впливом тиску;

- у місцях контакту зерен виникає процес пластичної деформації, який починається, як правило, другим етапом. При цьому ущільнення не перевищує 84 % теоретичної щільності;

- на кінцевому етапі ущільнення відбувається унаслідок дифузії під напругою. Швидкість ущільнення більша, ніж спостережувана в разі спікання без тиску і залежить також від поверхневої енергії. Отже, при зазвичай застосовуваному тиску внесок пластичної деформації є невеликим, вона, на думку ряду дослідників, відбувається в результаті дифузії, яка активується прикладеним тиском на останньому етапі.

Можна припустити, що в процесі ущільнення для нанодисперсних порошків важливу роль відіграє ковзання по межах зерен. Очевидно, що механізм ущільнення при гарячому пресуванні носить складний характер і для його кількісної оцінки необхідно проводити окремі дослідження для кожного матеріалу, особливо якщо йдеться про такі тугоплавкі сполуки, як монокарбід вольфраму, карбід кремнію, оксид алюмінію та ін. У випадку з наночастинками кожного з цих матеріалів механізми протікають, ймовірно, трохи інакше, і в цьому аспекті необхідні ретельні подальші дослідження процесу ущільнення цих частинок при гарячому пресуванні. Недостатньо вивчені також питання міграції вакансій по межах зерен, зокрема, при гарячому пресуванні нанопорошків, і розкриття цих процесів може пояснити деякі закономірності їх спікання.

З табл. 2.9 видно, що з погляду ефективності і продуктивності методи гарячого пресування з застосуванням електричного струму є найбільш ефективними.

Таблиця 2.9

Порівняльні характеристики деяких методів консолідації нанопорошків

Процес	Температура спікання, °С	Приблизний розмір виробу, м	Тиск пресування, МПа	Складні деталі	Капітальні витрати
Електроконсолідація	2500	0,20	70	так	низькі
Гаряче ізостатичне пресування	2000	1,25	300	так	дуже високі
Ceracon	1500	0,40	400	важко	середні
Rapid Omnidirectional Compaction	1500	0,40	900	важко	високі

Наноструктурні композиційні матеріали складаються з нанодисперсних частинок обох фаз. Така структура забезпечує підвищення не тільки вказаних механічних властивостей, але і



таких характеристик, як механічна оброблюваність або високотемпературна надпластичність подібно до металевих матеріалів.

Найбільш перспективним напрямом розроблення композиційних матеріалів з керамічними матрицями є створення композиції нано- і мікрокомполітів, а також матеріалів, що мають нанокомпозиційну матрицю, додатково армовану ниткоподібними кристалами, мікропластинками і/або дисперсними частинками. Для виготовлення нанокомпозиційних матеріалів можуть бути використані традиційні процеси порошкової металургії і керамічної технології, такі як змішування компонентів, формування і подальше спікання без або з додаванням тиску, включаючи гаряче ізостатичне пресування.

Формування наноструктури значно підвищує механічні властивості керамічних композиційних матеріалів. Наприклад, міцність корундової кераміки підвищується майже в 3 рази в результаті введення тільки 5 об. % наночастинок SiC в керамічну матрицю. Додаткова термообробка на повітрі або в середовищі інертного газу підвищує рівень міцності до 1500 МПа.

За рахунок введення другої фази і формування нанокомпозиційної структури досягається підвищення механічних властивостей матеріалів на основі  $Al_2O_3$ , MgO і  $Si_3N_4$ . У матеріалах  $Al_2O_3/SiC$  і  $MgO/SiC$  частинки карбиду кремнію розташовані в межах зерен оксидної фази. Характер руйнування цих матеріалів – повністю транскристалітний скол, на відміну від змішаного інтер- і транскристалітного руйнування матричного матеріалу (зразків з матриці). Можливо, що транскристалітному руйнуванню сприяють поля розтягувальної залишкової напруги (більше 1000 МПа) у матриці навколо дисперсних частинок у межах зерен матриці. Проте ця напруга не призводить до мікророзтріскування, оскільки розмір частинок SiC набагато менше від критичного.

Електронномікроскопічними дослідженнями встановлено формування субзернової дислокаційної структури в межах зерен  $Al_2O_3$  унаслідок утворення скупчень вакансій і дислокацій. Відпал такого матеріалу при 1300 °C призводить до розвитку субструктури, чим і пояснюється підвищення міцності. Композиційні матеріали мають значно великі величини міцності

при підвищених температурах. Транскристалітний характер руйнування в наноконпозиційних матеріалах зберігається аж до 1000 °С і вище. Дисперсні частинки SiC (у композиційному матеріалі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC) перешкоджають протіканню процесів зернограничного прослизання і утворення кавітації порожнин у межах зерен матриці, а також сприяє гальмуванню дислокацій при деформації.

Наноконпозити Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC змішаного та інтер-структурного типу проявляють значну стійкість до сповільненого руйнування, що відбувається в результаті субкритичного підростання тріщини, оскільки частинки SiC, розташовані по межах зерен нітриду кремнію, знижують середню швидкість підростання тріщини через фазу, що розм'якшується при високих температурах, формується добавками, які спікають. Конпозити Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC саме тому зберігають високу міцність при 1500 °С. У той же час наноконпозити Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC проявляють надпластичність при 1600 °С, особливо якщо в структурі матеріалу вдається зберегти модифікацію α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Конпозитійні матеріали на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з ультрадисперсною структурою мають підвищений опір повзучості. Такий ефект обумовлений закріпленням меж зерен частинками другої фази (SiC), що перешкоджають процесу взаємного прослизання зерен, а також зміною властивостей зернограничної фази в результаті взаємодії вуглецю (у разі частинок SiC) з оксидними добавками, які вводять для активування процесу спікання.

Для досягнення високої міцності і, особливо, тріщиностійкості керамічних матеріалів використовують ефекти, пов'язані з поліморфними перетвореннями діоксиду цирконію з метастабільної тетрагональної модифікації в стабільну моноклінну.

Таке перетворення ініціюється зовнішніми механічними навантаженнями і призводить до незворотних витрат роботи при деформації і руйнуванні матеріалу.

У системах з дисперсними частинками ZrO<sub>2</sub> отримано унікальні матеріали, що мають міцність при вигині вище 1500 МПа і  $K_{Ic}$  більше 30 МПа·м<sup>0,5</sup>. Вони також мають підвищену стійкість до субкритичного зростання тріщини і термостійкість. Ключовим чинником для отримання високодисперсних частинок

є процес змішування і агломерування сумішей. Надалі, коли віддаляється зв'язка і починає рости зерно в процесі консолідації, цей процес гальмується завдяки збереженню незнеміщених зерен, оскільки зберігається сильний транскристалітний зв'язок.

Чинник перемішування порошків сильно впливає на подальші властивості нанокompозитів, як і композитів у цілому. Застосовуються різні способи для того, щоб поліпшити процеси отримання сумішей: інтенсивні способи помелу, піроліз, золь-гель методи, хімічне осадження (CVD) і т. д.

На рис. 2.17 показана схема утворення матеріалів з тонкою і щільною структурою при звичайному спіканні.

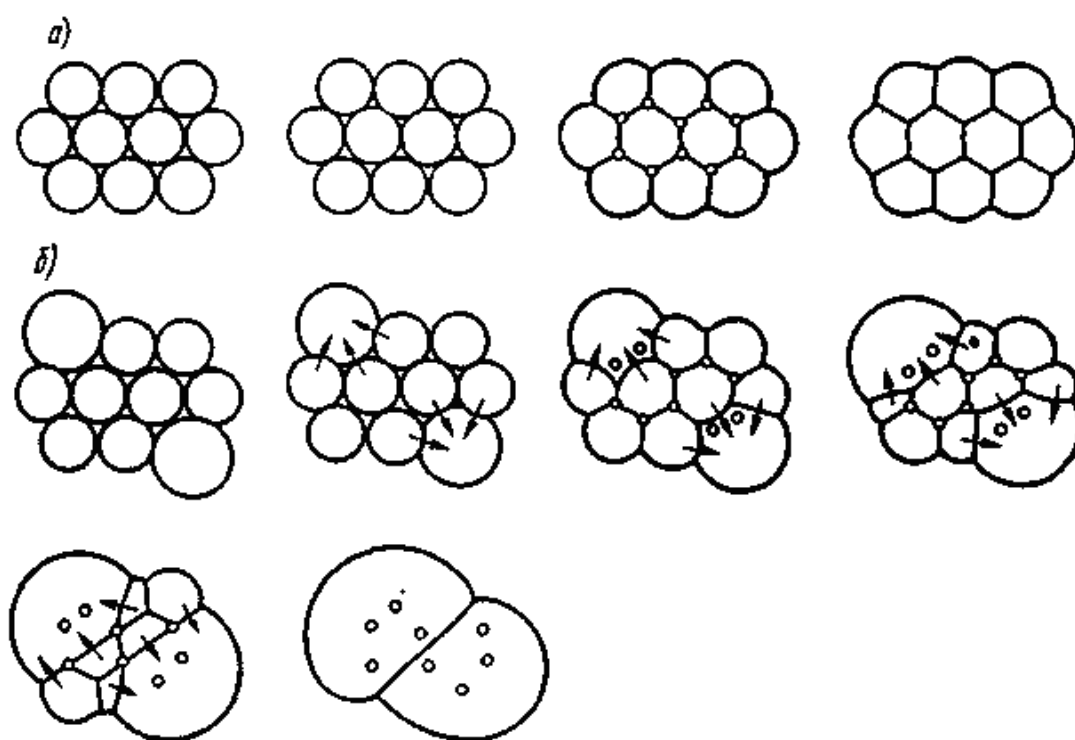


Рис. 2.17. Процеси утворення матеріалів з тонкою і щільною структурою при спіканні:

*a* – межі зерен нерухомі, пори перетворюються на вакансії і зникають на межі зерен;

*б* – через виникнення аномального зростання зерен пересування меж велике і пори залишаються усередині матеріалу.

Стрілки на схемі вказують напрям пересування речовини.

Для отримання матеріалів зі щільністю, близькою до 100 %, необхідно:

- використовувати частинки менше 1 мкм, що мають дефекти;

- частинки повинні бути приблизно одного розміру і форми.  
Після перемішування масу відразу необхідно формувати.  
Для обмеження переміщення частинок у початковий матеріал додають другий компонент для зміни фазового складу в області меж зерен.

На сьогодні застосовуються такі види спікання:

- спікання під нормальним тиском (звичайне);
- спікання під тиском (гаряче пресування – немає масового виробництва, графітові форми);
- спікання при ізостатичному пресуванні (гаряче ізостатичне пресування);
- спікання при нагріві електричним струмом.

Останній можна розділити на два види:

- непрямий нагрів, зокрема індукційний нагрів графітових прес-форм;
- прямий нагрів, коли електричний струм проходить через порошок, що спікається.

З цієї точки зору при описі питань спікання при нагріві електричним струмом надзвичайно важливим стає питання провідності порошком, що спікається, електричного струму. Якщо порошок не проводить електричний струм, зокрема як оксид алюмінію, то абсолютно очевидно, що струм проходить не через порошок, а через графітову форму, а оскільки електроопір графіту невеликий, то, щоб розігріти графітову форму до високої температури, необхідно прикласти максимально великий струм. Це у випадку, якщо струм постійний або імпульсний.

У більшості FAST-способів застосовується саме імпульсна подача електричного струму, що є джерелом короткочасного плазмоутворення в місцях контакту наночастинок. Проте слід припустити, що застосування змінного електричного поля ініціюватиме створення в графітовій формі струмів Фуко, завдяки яким відбувається додаткове розігрівання прес-форми, а отже, і порошку, що спікається. Окрім того, змінний струм створює змінний магнітний потік, який, можливо, дозволить отримати більш рівномірну і однорідну щільність порошків, що спікаються.

У багатьох випадках для зниження температури спікання і отримання великої щільності матеріалу додають другий компонент, що створює рідку фазу в процесі спікання. У разі коли

утворення рідкої фази небажане, застосовують реакційний метод спікання, який дозволяє одночасно здійснювати спікання і твердофазні реакції. У цьому випадку спікання здійснювалося не тільки за рахунок індукційного нагріву графітових прес-форм, але і за рахунок екзотермічної реакції оксиду хрому з ультрадисперсним порошком нітриду алюмінію, отриманого плазмохімічним способом. Спосіб отримання початкового порошку має важливе значення, оскільки від цього багато в чому залежить реакційна активність порошку.

Вибір способу отримання порошків визначається не тільки фізико-хімічними критеріями, але в багатьох випадках економічною доцільністю. Саме тому деякі методи отримання порошків не вийшли за рамки звичайних лабораторних досліджень.

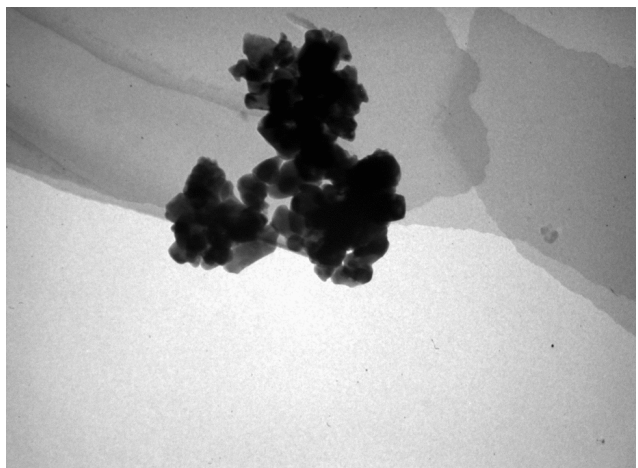
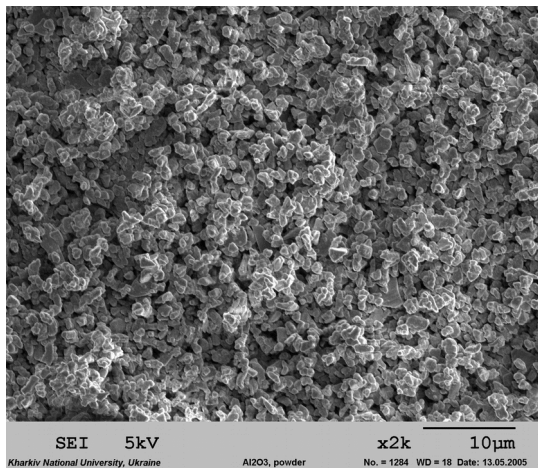
Матеріал WC досі залишається найбільш універсальним матеріалом для різального інструменту і інших зносостійких конструкційних матеріалів: штампів, прес-форм, різних зносостійких сопел. Це пояснюється такими властивостями цього матеріалу, як висока твердість, міцність, теплостійкість, корозійна стійкість, відносно висока хімічна інертність.

Існуючі сучасні методи компактування нанодисперсних матеріалів накладенням електричних полів FAST застосовувалися до досить вузького круга матеріалів і, хоча в деяких випадках ці методи дозволяють отримати матеріали з високим рівнем фізико-механічних властивостей, багато процесів, пов'язаних із структуроутворенням оксиду алюмінію, карбіду кремнію, карбіду бору, карбіду титану, оксиду цирконію, викликають неоднозначні оцінки дослідників. Немає математичної моделі, подібної до тієї, яку створив Ешбі для опису процесів спікання порошків деяких тугоплавких матеріалів, моделі, яка б дозволила більш-менш точно прогнозувати механічні властивості отримуваних матеріалів з нанодисперсних порошків. Відомі результати досліджень механізмів ущільнень звичайних порошків карбіду вольфраму, карбіду кремнію, оксиду алюмінію, нітриду алюмінію, нітриду кремнію В.В. Скорохода, П.С. Кислого, М.С. Ковальченко та інших учених, проте ці механізми спікання різні залежно від матеріалу і способу ущільнення і вони, очевидно, не підходять для пояснення процесів

структурування при спіканні нанодисперсних тугоплавких порошків, зокрема монокарбїду вольфраму і оксиду алюмінію.

Досі є суперечливими дані щодо механізмів структурування пропускаючих і непропускаючих електричний струм нанодисперсних порошків тугоплавких сполук при гарячому пресуванні з пропусканням електричного струму. Досі не виявлено, наскільки відрізняються за властивостями матеріали, отримані методом гарячого пресування з пропусканням пульсуючого постійного струму і змінного струму звичайної промислової частоти, і взагалі не зустрічаються якісь дані щодо властивостей матеріалів, отриманих з нанопорошків монокарбїду вольфраму, оксиду алюмінію гарячим пресуванням прямим пропусканням змінного струму. Стає очевидним той факт, що якщо пульсуючий струм, який має значення від 8000÷10000 А, забезпечує не тільки високу швидкість підняття температури, але і утворення дуже короткочасної плазми, яка, за припущеннями деяких зарубіжних дослідників, створює високу міцність міжзернових меж, то використання змінного електричного струму має створити змінне магнітне поле і струми Фуко на поверхні графітової прес-форми, що може створити сприятливі умови для набуття однорідних властивостей по всьому перерізу зразка, що спікається, і стати додатковим джерелом теплоти, а це у свою чергу дозволить спікати не тільки електропровідні порошки, але і діелектричні. Створюється можливість знизити тривалість процесу спікання, яка призведе до скорочення технологічного циклу виготовлення виробу, до зниження кількості витрачених енергоресурсів як при виготовленні високощільних матеріалів, так і для проникних матеріалів.

Створення ефективної технології виготовлення пористих фільтроелементів з субмікронних порошків оксиду алюмінію (рис. 2.18, табл. 2.10) і карбїду кремнію, розроблення теоретичних і експериментальних основ технології отримання пористих, проникних матеріалів з таких тугоплавких сполук, як оксид алюмінію і карбїд кремнію, для отримання виробів із заданою проникністю є актуальним у наш час.



×30000

а

б

Рис. 2.18. Порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  600 нм субмікронний (а) і нанопорошок (б) 50÷80 нм

Таблиця 2.10

Хімічний склад нанопорошку  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Infarmat, США)

Елемент	Fe	Si	Mg	Cu	Na
Вміст, мас. %	0,009	0,15	0,001	<0,001	0,008

У якості субмікронних порошків для отримання пінястих фільтрів використовували порошок оксиду алюмінію з такими характеристиками: середній розмір зерна – 0,8 мкм, питома поверхня – 7,5 м<sup>2</sup>/г.

**Установка електроконсолідації порошків.** Відомо, що конструкція пресів для гарячого пресування визначається способом нагріву і прикладення тиску, температурами пресування, необхідністю використання захисного газового середовища або вакууму і рядом інших чинників.

У процесі гарячого пресування для нагріву використовують, як правило, електричний струм, хоча порошок або прес-форма з порошком можуть бути нагріті і іншим способом до прикладення до них тиску. Найбільш поширені такі методи електронагріву порошків при гарячому пресуванні: прямий нагрів струмопровідної прес-форми пропусканням струму через прес-форму або матеріал, що спікається; непрямий нагрів прес-форми, поміщеної усередині електричного нагрівача; прямий

індукційний нагрів струмопровідної прес-форми; індукційний нагрів струмопровідної труби, усередині якої поміщена прес-форма з неструмопровідного матеріалу; прямий нагрів струмопровідного пористого тіла усередині прес-форми з неструмопровідного матеріалу.

При нагріванні вказаними способами зовнішні шари зразків досягають температури спікання швидше, ніж внутрішні, оскільки зразок нагрівається зовні. Для досягнення термічної рівноваги необхідний тривалий час, протягом якого можливе ущільнення від поверхні до середини, що призводить до захоплення газів, що виділяються з холоднішої внутрішньої зони, і тим самим не дозволяє отримати виробу високої якості.

Серед матеріалів, що використовуються при виготовленні оснащення для гарячого пресування, найбільшого поширення набув графіт. Графіт порівняно недорогий, добре піддається механічній обробці, має низьку щільність, невисокий електроопір, високу термостійкість і достатню механічну міцність у широкому інтервалі температур. На практиці для виготовлення прес-форм застосовують графіт МГ, МГ-1, що має міцність при стисненні 35÷45 МПа, що дозволяє прикладати тиск приблизно до 30 МПа. Високоміцний графіт, наприклад МПГ-7, можна використовувати при тиску до 70 МПа (рис. 2.19).

Обмежене застосування графіту в якості прес-форми для гарячого пресування обумовлено низькою міцністю, що не дозволяє проводити процес при високому тиску, і здатністю відновлювати деякі матеріали, особливо оксиди. Графіт також реагує з перехідними металами, їхніми нітридами і силіцидами. Термічна напруга викликана нерівномірним розподілом температури у виробі в процесі гарячого пресування, особливо при охолодженні. У процесі дослідження температурного поля при гарячому пресуванні досліджуваних матеріалів за допомогою одночасного введення декількох термопар у різні точки матриці і виробу, що спікається, встановлено значний температурний градієнт. У центрі прес-форми діаметром 120 мм температура може бути на 70÷100 °С вище, ніж на поверхні. Перепад температури по висоті прес-форми, між геометричним центром і площиною зіткнення з охолодженими струмопідводами складає більше 1000 °С, тоді як при спіканні у водневій печі різниця



температури в зоні спікання на тій самій відстані не перевищує 10 °С. Появі термічної напруги сприяє також висока швидкість нагріву і охолодження.



Рис. 2.19. Зібрана графітова прес-форма

Для формування керамічних виробів застосовується пристрій для гарячого вакуумного пресування, спроектований і виготовлений на кафедрі «Матеріали і технології виготовлення виробів транспортного призначення» Українського державного університету залізничного транспорту.

На рис. 2.20 зображено схему підключення пристрою, зафіксованого між верхньою і нижньою плитою преса ДР-36 (зусилля 240 кН).

На рис. 2.21 подано докладну схему пристрою для гарячого вакуумного пресування. Завдяки застосуванню сільфона з нержавіючої сталі можливе переміщення верхнього пуансона до 50 мм (достатнього для пресування виробу з висотою до 50 мм).

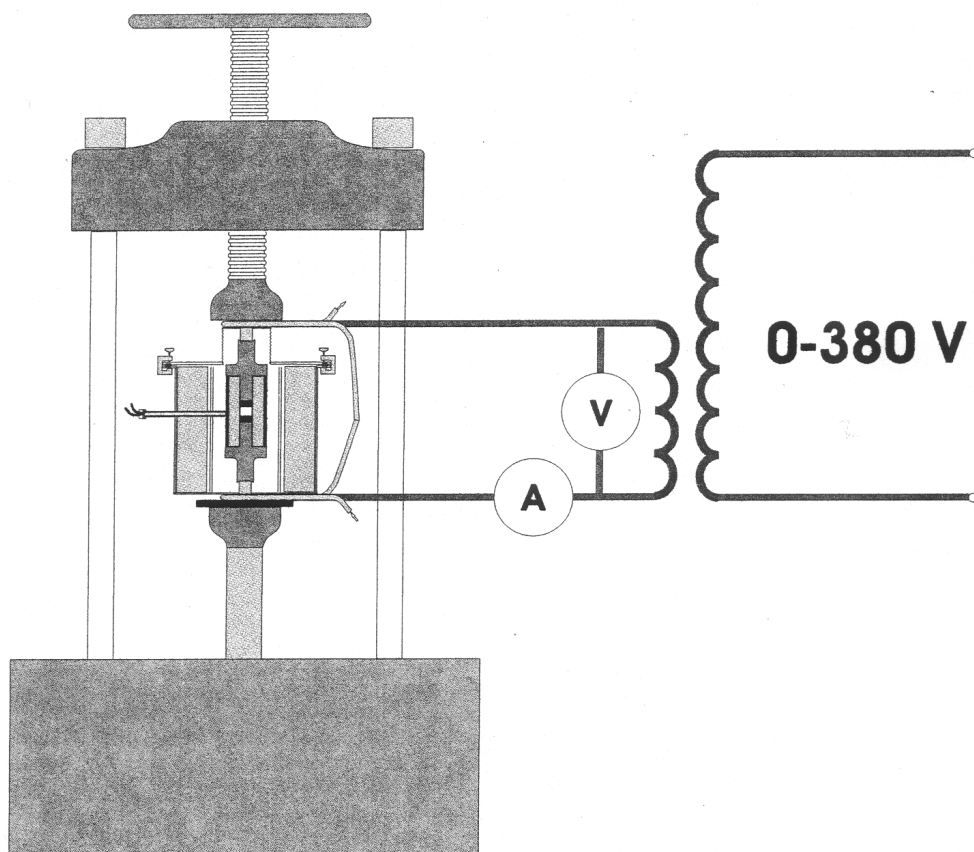


Рис. 2.20. Схема підключення пристрою для гарячого вакуумного пресування

Для електричного нагріву початкових порошків використовують електричний струм. Деякі електричні параметри нагріву наведено в табл. 2.11:  $U_1$ ,  $I_1$  – напруга і струм на первинній обмотці трансформатора;  $U_2$ ,  $I_2$  – відповідно напруга і струм на вторинній обмотці трансформатора;  $P$  – потужність струму, що проходить через графітову форму, кВт.

Таблиця 2.11

### Електричні параметри нагріву

$t$ , хв	$U_1$ , В	$I_1$ , А	$U_2$ , В	$I_2$ , А	$I_1 \cdot U_1$ , кВт	$P$ , кВт	$T$ , °С
1	160	19	3,5	870	3,04	10	180
2	160	29	3,5	1320	4,64	10	360
3	160	36	3,4	1690	5,76	10	1070
4	160	39	3,4	1830	6,24	10	1470
5	160	40	3,3	1940	6,4	50	1600
6	130	27	2,5	1404	3,51	50	1600

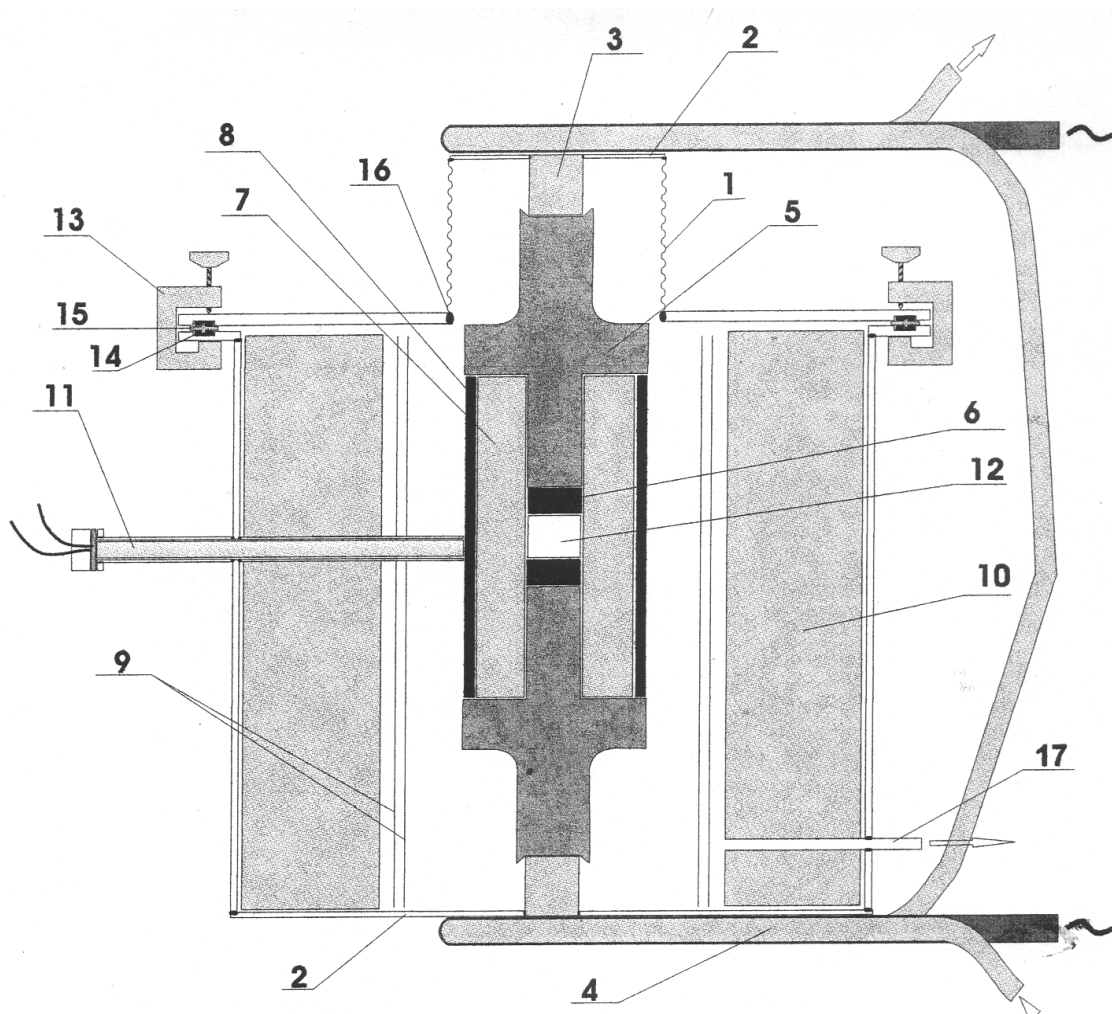


Рис. 2.21. Пристрій для гарячого вакуумного пресування:

1 – сільфон Х18Н10; 2 – фланці Х18Н10Т; 3 – мідні струмопідводи; 4 – водоохолоджувані струмопідводи; 5 – пуансон з графіту МПГ-7; 6 – прокладка з графітового листа; 7 – розбірна прес-форма МПГ-7; 8 – втулка з ВВКМ; 9 – екрани з молібденової жерсті; 10 – теплоізоляція; 11 – термопара ВР-5/20; 12 – зразок; 13 – затискачі з діелектрику; 14 – гумова прокладка; 15 – прокладка з діелектрику; 16 – вакуумне зварювання стиків; 17 – вакуумний ввід

Таким чином, нагрів здійснюється у вакуумній камері (рис. 2.22) за рахунок збільшення потужності струму на вторинній обмотці трансформатора. Застосування водоохолоджуваних токопідводів і водоохолоджуваного трансформатора ТВК-75 дозволяє комутувати струми 9000 А при  $IP = 100\%$  і напрузі до 9 В.

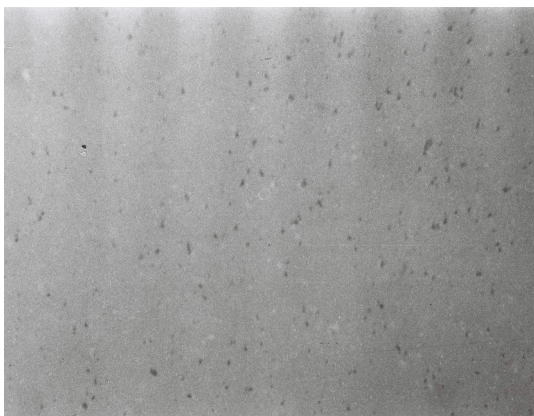


Рис. 2.21. Вакуумна камера спікання

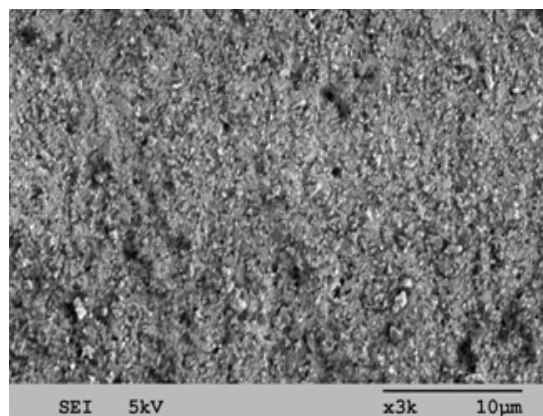
Деякі фізико-механічні характеристики отриманих зразків наведено в табл. 2.12, а поверхня зламу гарячепресованого зразка WC і його структура показані на рис. 2.23.

Таблиця 2.12  
Фізико-механічні характеристики отриманих зразків

Номер зразка	$P$ , МПа	$T$ , °C	$\rho_{\text{онт}}$	$HRA$	$\sigma_{\text{виг}}$ , МПа	$d_{\text{сеп}}$ , мкм
1	45,0	1700	96,2	93	530	0,350
2	45,0	1730	99,0	95	720	0,420
3	45,0	1800	99,2	95	670	0,750



а



б

Рис. 2.23. Поверхня зламу гарячепресованого зразка WC (а) і його структура (б) при  $T = 1700$  °C і  $P = 45$  МПа

При гарячому пресуванні порошків монокарбіду вольфраму тиск необхідно прикладати після температури 1000 °С, щоб встигло вийти повітря з тіла пресування, інакше можуть утворитися пори (рис. 2.24).

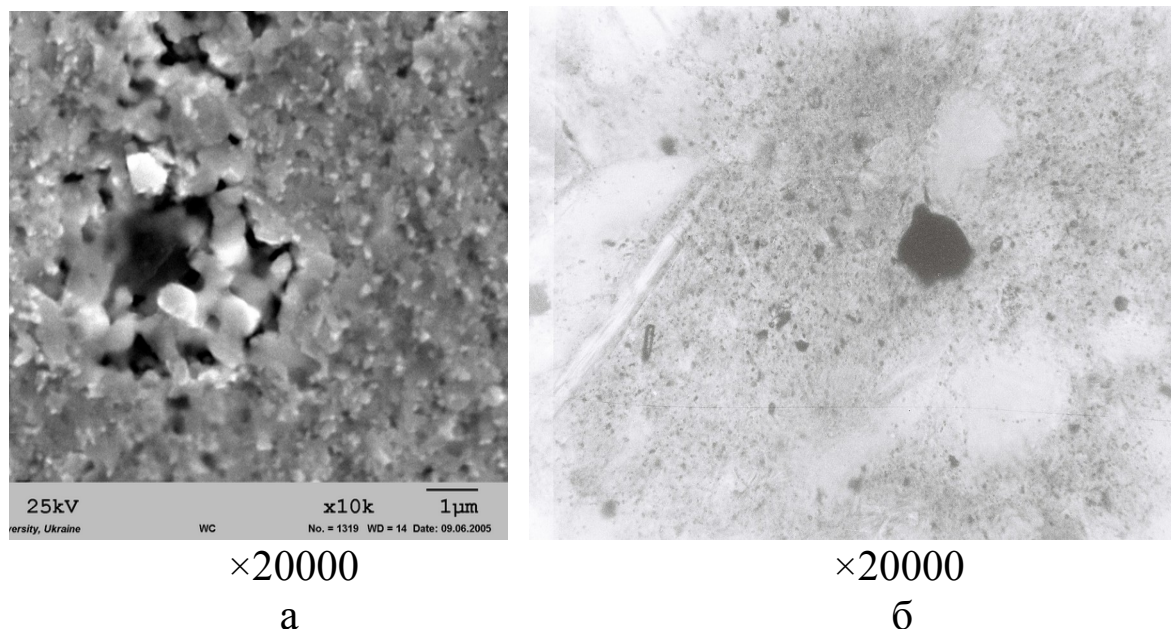


Рис. 2.24. Злам структури (а) і структура (б) зразка монокарбіду вольфраму, отриманого при температурі 1600 °С і тиску 45 МПа

Швидкий нагрів у деяких випадках через нерівномірне ущільнення в деяких частинах зразка може призвести до утворення великих ізольованих пор. З цією метою необхідно нагрів у процесі гарячого пресування вести з контрольованою швидкістю, спочатку зі швидкістю 50 °С/хв до 300 °С, потім 250 °С/хв до 900 °С, далі робити ізотермічну витримку при 900 °С протягом 2÷3 хв. і піднімати температуру зі швидкістю 500 °С/хв до 1700 °С. У цьому випадку залишковий СО газ встигає вийти зі зразка і надалі отримується практично безпориста структура.

Електроконсолідація має загальні риси зі звичайним і активованим спіканням, гарячим пресуванням, а на рівні елементарного об'єму – з мікроелектрозварюванням. Проте цей метод має деякі особливості, які вигідно відрізняють її від інших способів консолидації порошків.

Залежно від параметрів процесу (тиск, сила струму, напруга, швидкість нагріву, час нагріву) хід спікання може відбуватися по-різному. У зв'язку з цим можуть у широких межах змінюватися структура і властивості матеріалу. При звичайному спіканні головна рушійна сила усадки – поверхневий натяг. На відміну від звичайного спікання, при електроконсолідації в результаті неоднорідного температурного поля виникає неоднорідність розподілу вакансій, що викликає масоперенос; крім того, певний внесок у масоперенос робить термодифузія. Внески поверхневого натягу і сил, що викликаються електронагрівом, у масоперенос і, отже, у зміну розмірів пор залежать від величини пор. Для дифузії вакансій і масопереносу, де первинною причиною є поверхневий натяг, картина зворотна.

Звідси можна зробити висновок, що при електроспіканні зменшення великих пор йде прискореними темпами. Важливо зазначити також, що великі пори не ростуть за рахунок маленьких, як правило, це буває при звичайному спіканні. У даному випадку йде скорочення розмірів, і кількість малих пор зменшується. Загальна ж кількість пор при електроспіканні убуває меншою мірою, ніж при звичайному спіканні. Температура порошку підвищена поблизу поверхні пори, тому градієнт температури при нагріві сприяє потоку вакансій у пори, тобто зростанню пори. У той же час підвищена концентрація вакансій поблизу поверхні пори призводить до виникнення потоку вакансій від цієї поверхні, тобто до скорочення пори. Можна припустити, що пори надалі далеко від поверхні порошку анігілює. Це, очевидно, пов'язано з тим, що не встигає встановитися рівноважна концентрація вакансій, що відповідає високій температурі, тоді як на поверхні пори така концентрація встановлюється практично миттєво. У вакуумній камері монокарбід вольфраму був спечений до щільності 99 %. У якості початкового порошку застосовувався нанодисперсний порошок, отриманий плазмохімічним способом.

Процес спікання супроводжується рядом явищ, які визначаються за допомогою різних приладів і інструментів. Спостереження за цими явищами і за їхньою зміною при зміні технологічних параметрів дозволяє управляти процесом спікання в необхідному напрямі з метою отримання матеріалів із заданим

рівнем властивостей, що забезпечує отримання виробу заданих форми і розмірів. Тугоплавкі надтверді речовини, зокрема і карбід вольфраму, – речовини тверді і крихкі. При спіканні заготовок усадка залежно від початкової щільності заготовок може досягати до 60 %. Усадка заготовок супроводжується зменшенням кількості дефектів кристалічної структури, шорсткості поверхні частинок, пористості, а також зростанням зерен і гомогенізацією сплавів.

Безпосередньо до процесу спікання належать тільки два явища: збільшення площі контакту між частинками і зближення центрів частинок – усадка. Решта перерахованих явищ є супутніми. Як відомо, спікання наближає систему, що складається з окремих частинок, до термодинамічної рівноваги, тобто є процесом, у ході якого надмірна енергія системи зменшується. В однорідному пресуванні можна тільки уявити надмірну енергію вільної поверхні меж і дефектів кристалічних ґрат. Ця енергія є головною рушійною силою спікання. Величину цієї рушійної сили можна оцінювати, враховуючи розміри частинок, з яких сформована заготовка. Наприклад, питома поверхня порошків карбідів після помелу зазвичай складає  $1\div 5 \text{ м}^2/\text{г}$ , порошків, отриманих плазмохімічним синтезом, –  $10\div 40 \text{ м}^2/\text{г}$ .

При електроконсолідації в момент проходження електричного струму в зонах міжчасткових контактів виникає великий електричний опір, що викликає в дуже короткий проміжок часу, орієнтовно  $1\div 2 \text{ с}$ , підвищення температури вище  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ , що приводить до активізації поверхні порошків, що спікаються, за рахунок випаровування. Зближення між центрами частинок, тобто ущільнення пресувальної форми, відбувається в результаті дії зовнішнього механічного тиску одночасно з дією електричного струму.

Високі фізико-механічні властивості отриманих матеріалів з нанопорошків монокарбиду вольфраму порівняно з відомими (табл. 2.13, 2.14) обумовлюються в першу чергу високодисперсними зернами і міцними межами між ними, що обумовлено малим часом спікання і утворенням контактних шийок між зернами. Метод гарячого пресування нанопорошків при нагріванні прямим пропусканням струму прискорює потік вакансій на поверхні пір, а швидко зменшення пористості на

межах зерен збільшує мобільність меж і ущільнення матеріалу за рахунок укладання зерен у результаті їх ковзання по межах. Електричний струм, що пропускається, сприяє виділенню тепла згідно з законом Джоуля-Ленца. Вмикання струму (одно- або багатократно) часто позитивно впливає на результати спікання.

Таблиця 2.13

Порівняльні властивості зразків з субмікронних і нанопорошків (0,5 мкм) і нанопорошків (40÷70 нм) WC, а також звичайного твердого сплаву BK8

Зразок WC	1	2	3	WC нано	BK8
Температура спікання, °C	1630	1750	1800	1740	1450
Час витримки, хв	1	20	20	1	60
Відносна щільність, %	98,7	99,1	99,8	99,2	99
Середній розмір зерна, мкм	0,5	2,1	5,5	0,1	3÷4
Твердість за Вікерсом $HV_{10}$ , ГПа	24,3	20,3	18,4	26,4	16
В'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>	9,1	8,2	7,6	10,9	12

Таблиця 2.14

Властивості зразків, отриманих з нанопорошків WC (40÷70 мкм) з добавками карбіду хрому і карбіду ванадію

Зразок WC	WC нано	2 об. % Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	3 об. % VC
Температура спікання, °C	1640	1640	1640
Час витримки, хв	2	2	2
Відносна щільність, %	98,9	98,6	98,6
Середній розмір зерна, мкм	0,1	0,35	0,35
Твердість за Вікерсом, $HV_{10}$ , ГПа	24,4	24,6	24,7
В'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>	9,2	9,8	9,7

Окрім джоулевого тепла, у зразках, що спікаються, виділяється тепло, обумовлене діелектричними втратами. Проведені



дослідження показали, що пропускання змінного струму прискорює припікання частинок і сприяє вищій і рівномірній за об'ємом щільності, ніж у разі якої-небудь іншої електричної дії. Завдяки утворенню так званого скін-ефекту при змінному струмі відбувається вирівнювання температури по перерізу зразка. У результаті цього переріз зразка отримують однорідним.

Встановлено, що в разі електроконсолідації велике значення мають тимчасові залежності механічної і електричної дії і їх взаємозв'язок. Простим прикладом непостійної механічної дії служить наростаюче навантаження, коли електроди-пуансони поволі рухаються назустріч один одному. При цьому остаточний тиск пресування прикладається при температурі вище 1400 °С.

Даний процес електроконсолідації включає дві стадії:

- пропускання електричного струму через слабо спресований порошок. При цьому в міжчасткових контактах виникає великий контактний опір і виникають відносно слабкі контактні зв'язки при механічному тиску нижче 10 МПа, що обумовлює при проходженні струму просторовий розряд усередині засипки порошку. Для спікання використовується звичайний струм промислової частоти;

- друга стадія протікає при збільшеній силі струму і під вищим тиском, ніж перша. Температура досягає максимального значення в кінці періоду дії підвищеного тиску. Після цього струм відключається і тиск знижується протягом періоду охолодження.

У першій стадії щільність струму складає декілька амперів на квадратний сантиметр, під час другої, так званої стадії консолидації, вона досягає декількох сот амперів на квадратний сантиметр. Головною рушійною силою спікання є вільна енергія. Величину цієї рушійної сили можна оцінювати, враховуючи розміри частинок, з яких сформована заготовка.

У процесі нагрівання спочатку між частинками, як і в разі традиційного спікання, утворюється фізичний контакт і надалі розгалужена система меж, тобто спочатку вільна поверхнева енергія, викликаючи ущільнення системи, витрачається також на утворення меж, надмірна енергія яких надалі є рушійною силою процесу спікання. Утворення розгалуженої системи меж відбувається в результаті термічно активованого ковзання по

межах зерен у початковий період спікання. У результаті швидкого нагрівання за механізмом термічно активованого ковзання по межах заготовки поверхня поділу меж на  $1\div 2$  порядки менше від поверхні порошку, тому подальше ущільнення пресування на  $10\div 20$  % протікає дуже повільно за механізмом повзучості.

Основний механізм ущільнення нанодисперсних порошоків монокарбиду вольфраму – неоднорідна дифузійно-в'язка плинність з міжзерновим прослизанням, що лімітується зернограничною дифузією. Другою значущою рушійною силою спікання є енергія недосконалості кристалічних ґрат. Вона служить причиною прискореного обміну місць зерен, що спікаються.

При електроконсолідації в момент проходження електричного струму в зонах міжчасткових контактів утворюється зона підвищеної температури, що викликає утворення чистої поверхні зерен, що призводить до активізації поверхні порошоків, що спікаються. Зближення між центрами частинок, тобто ущільнення пресування, відбувається в результаті дії зовнішнього механічного тиску одночасно з дією електричного струму.

**Закономірності отримання тонкодисперсних структур з нанопорошків оксиду алюмінію.** Метод електроконсолідації дозволяє отримати високощільні тонкодисперсні матеріали не тільки з провідних порошоків, але і непровідних. Для досліджень користувалися нанопорошками оксиду алюмінію. Досліджувані нанопорошки засипалася в графітові прес-форми без зв'язуючих матеріалів. Швидкість нагріву складала 50, 250 і 500 °С/хв аж до 1400 °С. Тиск пресування 45 МПа прикладався при температурі 1100 °С, температурний час витримки складав  $2\div 3$  хв. Деякі порівняльні характеристики при спіканні порошоків оксиду алюмінію і карбиду вольфраму наведено в табл. 2.15.

Локальний нагрів графітової прес-форми генерує додаткову теплоту, що дозволяє за короткий проміжок часу досягнути необхідної температури.

Таблиця 2.15

Щільність і розміри зерна матеріалів  $Al_2O_3$  і WC, що спікаються

Швидкість піднімання температури, °C/хв	Початкова щільність, г/см <sup>3</sup>		Реальна щільність, г/см <sup>3</sup>		Розмір зерна, мкм	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC
50	0,52	0,9	3,95	15,3	6÷9	2÷3
250	0,51	0,7	3,93	15,5	3÷4	0,5÷1
500	0,52	0,7	3,95	15,7	0,5÷0,6	0,5÷0,7

На рис. 2.25 видно, що після спікання Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> містить невеликі пори у всіх зразках, незалежно від швидкості нагріву. Розмір зерна залишався субмікронним тільки при швидкості нагріву 500 °C/хв. При 500 °C/хв розмір зерна був у 5÷6 разів більше, ніж у початкових нанопорошках. Розмір зерна був у 30÷40 разів більше, ніж початковий розмір зерна при нагріві зі швидкістю 250 °C/хв і 60÷90 разів за 1 хв при 50 °C. Остаточний розмір зерна при найповільнішому підніманні 6÷9 мкм. Для порівняння: у разі спікання чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при звичайному спіканні при 1850 °C розмір зерна досягає до 30 мкм. Збільшення зерна з підвищенням швидкості нагріву сповільнюється. Розкид розмірів аналогічних пор (тобто співіснуючі великі і невеликі пори) помітний у кожному випадку нагріву.

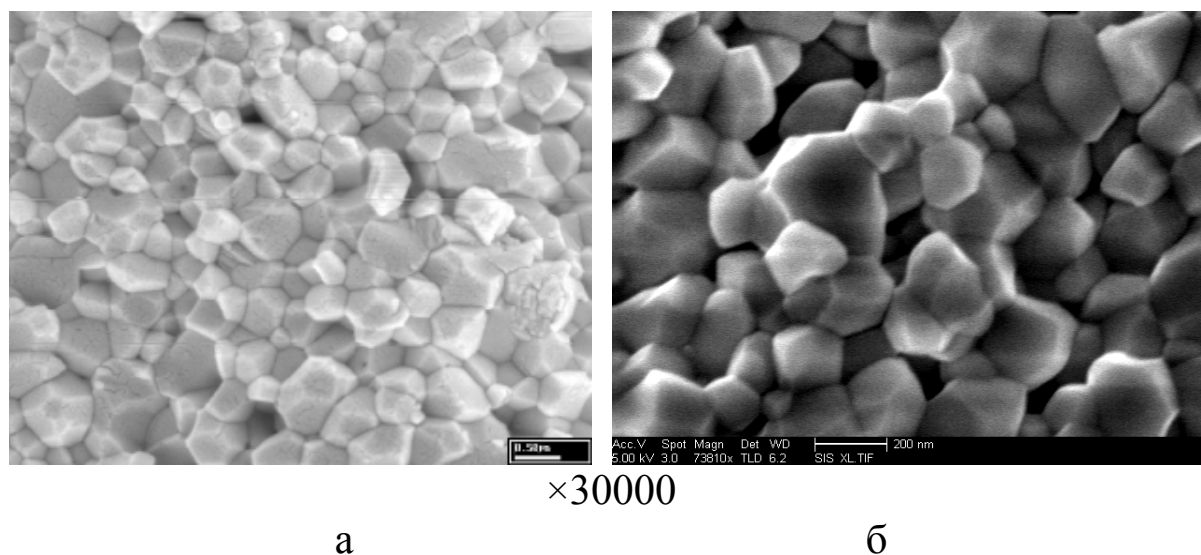


Рис. 2.25. Структура Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що спікається, при 1100 °C (а) і при 1400 °C (б)

Для обмеження збільшення зерна спікання виконувалося з найбільшою швидкістю піднімання температури до 500 °C/хв, з

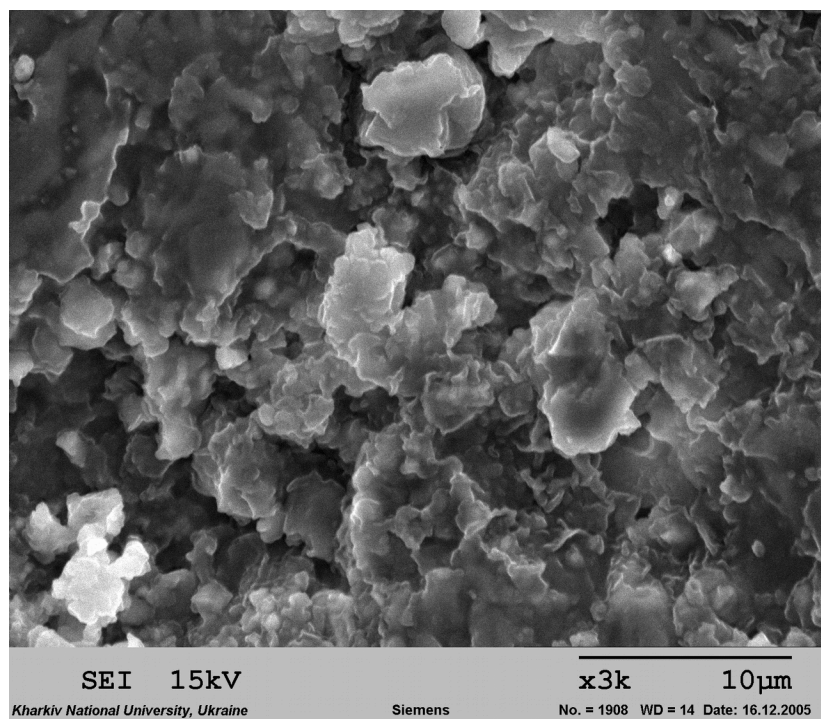
метою уповільнити дифузійні механізми перенесення, які, як правило, і впливають на ущільнення. Проте навіть для традиційного спікання важко ідентифікувати механізми, відповідальні за ущільнення і збільшення зерна. Наприклад, ретельний аналіз ущільнення оксиду алюмінію показує, що дифузія на межах зерен не може бути не врахована на ранньому етапі спікання. Швидкісне спікання скорочує потік вакансій і зменшує великі пори, а також обмежує зростання зерна. Швидке зменшення пористості на межах зерен збільшує мобільність на межах зерен. Це робить спікання нанодисперсних чистих порошоків чутливим до нагріву.

У процесі швидкісного нагріву відбувається ніби два протилежні явища. З одного боку, процес призводить до утворення значної кількості дрібних пор. У свою чергу дрібні пори створюють невеликі перешкоди на межах зерен, що сприяє швидкому збільшенню зерна.

Проведені дослідження з кінетики спікання нанопорошків оксиду алюмінію (рис. 2.26) показали, що швидкість ущільнення залежить від температури і прикладеного тиску і порівняно з порошком монокарбіду вольфраму менше залежить від швидкості піднімання температури.

Електроконсолідація провідних електричний струм порошоків під впливом змінного електричного струму дозволяє досягати швидкого ущільнення не тільки за рахунок швидкого нагріву, але і за рахунок утворюваного джоулевого тепла. На відміну від них, для непровідних електричний струм порошоків, яким є оксид алюмінію, резистивний нагрів здійснюється за рахунок нагріву матриці графітової прес-форми і пуансонів. Час спікання контролюється усадкою порошоків. Як правило, загальний час спікання не перевищує 10 хв.

Процес ущільнення нанопорошків оксиду алюмінію значно відрізняється від порошоків з розміром більше 100 нм у зв'язку з тим, що в нанопорошків  $Al_2O_3$  надзвичайно активна і розвинена поверхня.



×10000

Рис. 2.26. Злам кераміки, отриманої з нанопорошків  $Al_2O_3$  гарячим пресуванням у вакуумі при температурі  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  і часу витримки 40 хв

Змінний електричний струм перешкоджає утворенню агломератів між нанозернами. Крім того, цей порошок термодинамічно дуже нестабільний (енергія активації в деяких випадках досягає  $10\div 50$  кДж/моль), що викликано не тільки високою поверхневою енергією, але і поліморфними перетвореннями при нагріві нанопорошків оксиду алюмінію.

Кінетика збільшення зерен  $Al_2O_3$  багато в чому залежить від питомої поверхні нанопорошків, яка є головною термодинамічною рушійною силою процесу спікання. Температура спікання нанопорошків складає  $(0,2\div 0,3) \cdot T_{nl}$ , тоді як для звичайних порошків ця температура складає  $(0,5\div 0,8) \cdot T_{nl}$ .

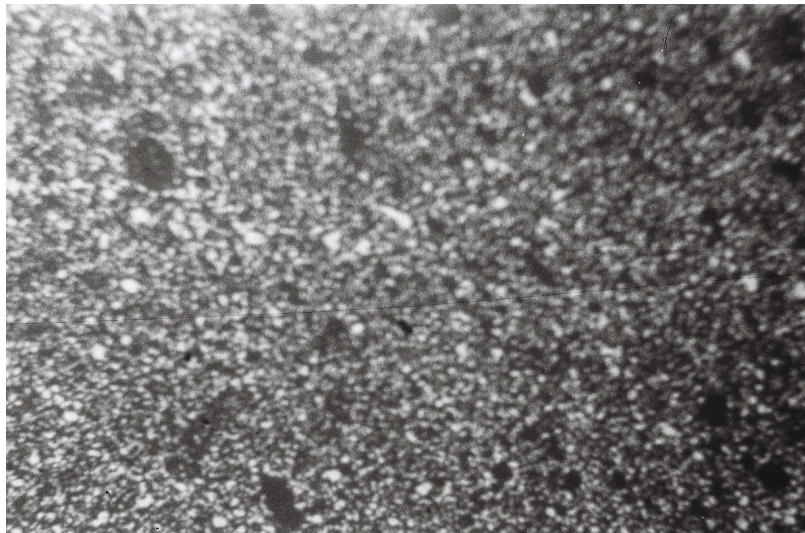
Як правило, поверхнева дифузія не веде до ущільнення (форма шийок нанозерен не залежить від усадки), але сприяє збільшенню зерна. Поверхнева дифузія – найбільш чутливий механізм, що впливає на збільшення зерен. Для нанопорошків з високою питомою поверхнею і неправильною формою зерна поверхнева дифузія сприяє спіканню при низьких температурах. Проведені дослідження показали, що в разі спікання

нанопорошків оксиду алюмінію поверхнева дифузія не є визначальним механізмом спікання і покривається більш потужними механізмами, які формують наноструктури. Чистота поверхні наночастинок сприяє мінімізації температури спікання, а це у свою чергу перешкоджає збільшенню зерна і сприяє отриманню наноструктур.

Високошвидкісне спікання різних керамічних порошків дозволяє обмежити збільшення зерен. При цьому забезпечується найбільш раціональна швидкість ущільнення, зокрема для  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У цій системі повільна температура нагріву веде до збільшення розміру зерна за рахунок поверхневої дифузії. Можливо, швидка швидкість піднімання температури з метою зниження поверхневої дифузії не для всіх видів нанопорошків застосовна. Слід враховувати, що значний вплив на ущільнення нанопорошків має зерногранична дифузія. Але, поза сумнівом, зерногранична дифузія буде вища в нанопорошків порівняно зі звичайними.

Економічна ефективність результатів досліджень полягає в підвищенні якості і експлуатаційних характеристик виробів (пластичності і твердості спільно з міцністю, зносостійкості, рівномірності щільності, електрофізичних властивостей і т. п.) унаслідок формування наноструктури в кераміці, що спікається, виключення пластифікаторів у технології; у підвищенні економічності технологічного процесу за рахунок застосування серійного устаткування, скорочення кількості операцій, енерго- і трудомісткості процесу. Застосування методу отримання виробів з нанодисперсних порошків з розміром зерна 60÷80 нм прямим пропусканням струму дозволяє отримати високощільні матеріали як з провідних електричний струм порошків, так і непровідних (рис. 2.27).

Зазвичай для активації спікання тугоплавких сполук використовують різні активатори. У разі хімічного активування вводяться різні добавки, які створюють рідку фазу. Цей процес має ряд особливостей і не завжди доцільний при виготовленні інструментальної кераміки у зв'язку з тим, що рідка фаза знижує твердість і зносостійкість матеріалу.



×20000

Рис. 2.27. Структура кераміки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –50 мас. % WC, отриманої при  $T = 1600$  °C і  $P = 45$  МПа

Застосування методу гарячого пресування з прямим пропусканням змінного струму (електроконсолідації) при отриманні оксидної кераміки дозволяє знизити температуру спікання і отримати матеріал зі щільністю, близькою до теоретичної (рис. 2.28). Наприклад, з глинозему різних марок без добавок і з добавкою 0,2÷0,4 % MgO при тиску 50 МПа і температурах 1700 °C можуть бути отримані зразки зі щільністю 98,5÷99,5 %. При звичайному спіканні таку щільність отримують при температурі 1800÷1900 °C. У разі спікання суміші нанопорошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50 % WC методом гарячого пресування прямим пропусканням струму (рис. 2.29, 2.30) вже при 1500 °C отримують 100-відсоткову щільність. Висока чистота початкового порошку, його вузький гранулометричний склад підвищують однорідність мікроструктури матеріалу, що спікається, і температуру катастрофічного збільшення зерна. Для гарячого пресування в якості прес-форми використовувався графіт з максимальним тиском 45 МПа при температурах більше 1200 °C.

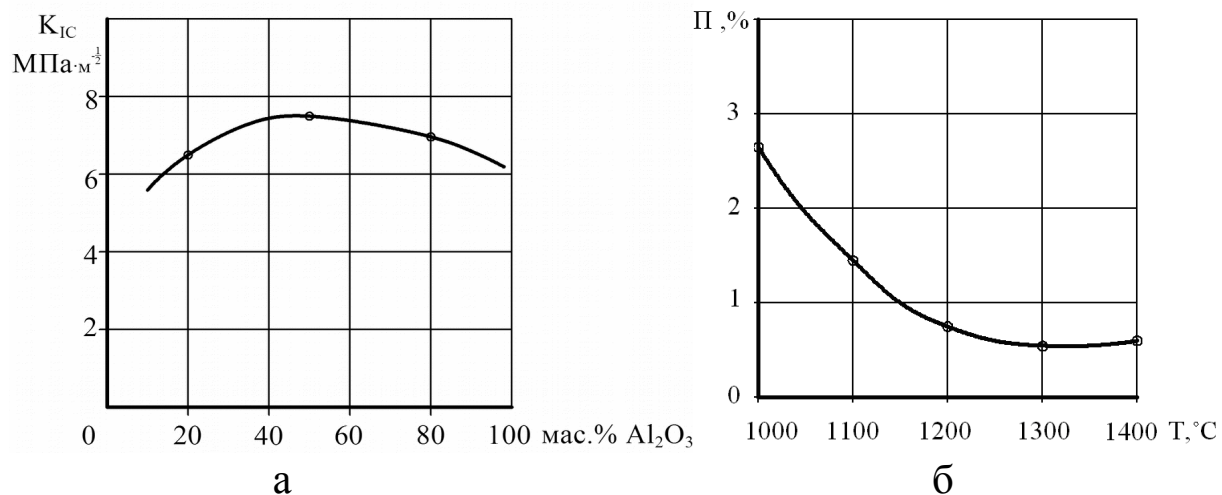


Рис. 2.28. Залежність тріщиностійкості матеріалу від відсоткового вмісту оксиду алюмінію в суміші з монокарбідом вольфраму (а) і пористості суміші WC – 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> залежно від температури (б)

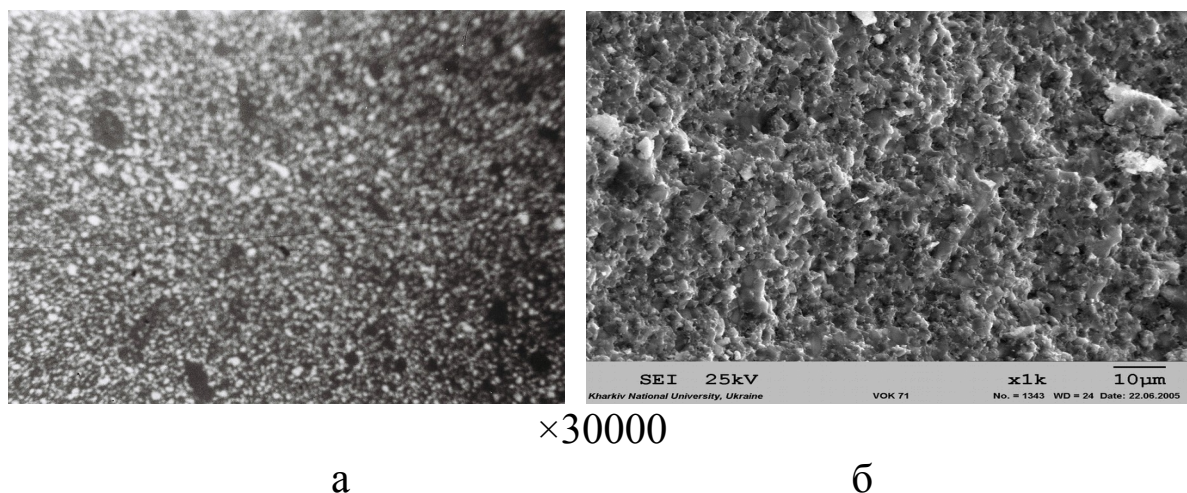
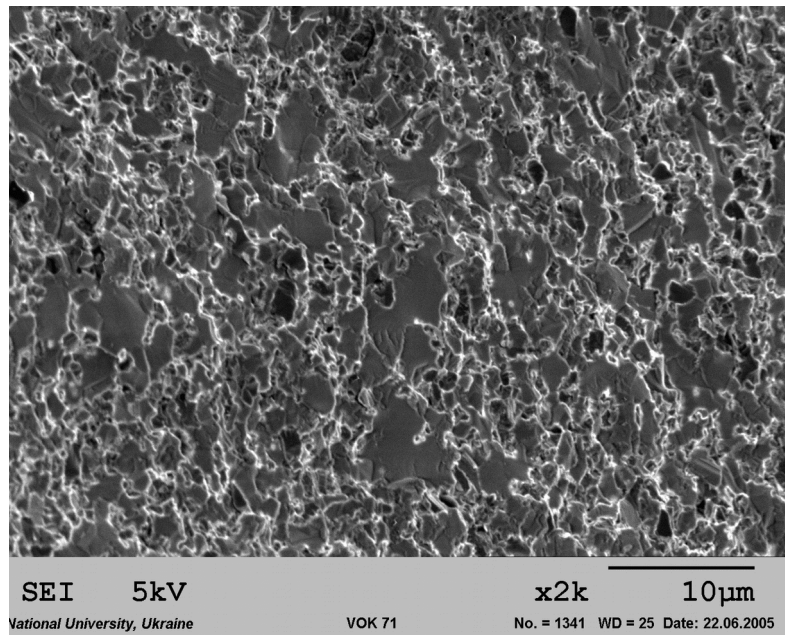


Рис. 2.29. Мікроструктура зразка, отриманого з нанопорошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 40 % WC (а) і злам (б)

При даному тиску датчиком переміщення і акустичною емісією визначалася температура початку і кінця усадки. Початок деформації порядку 900 °С, а закінчення усадки 1600 °С. Тому температура обмежувалася 1650 °С.





×30000

Рис. 2.30. Мікроструктура оксидно-карбідної кераміки зі складом  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\% \text{WC}$

Деякі фізико-механічні характеристики наведено в табл. 2.16. Як видно з таблиці, температура спікання  $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  найбільш оптимальна для гарячого пресування прямим пропусканням змінного електричного струму промислової частоти 50 Гц. Рентгенофазовий аналіз показав наявність фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{WC}$  і слідів  $\text{W}_2\text{C}$ .

Таблиця 2.16

Властивості кераміки  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\% \text{WC}$

Номер зразка	$P$ , МПа	$T$ , $^\circ\text{C}$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$HRA$	$\sigma_{\text{виг}}$ , МПа	$K_{1c}$
1	45,0	1550	5,68	93	530	3,5
2	45,0	1600	5,96	94	590	5,8
3	45,0	1650	5,83	93	560	5,2

Швидкісний нагрів при спіканні нанодисперсних порошоків оксиду алюмінію дає порівняно повільну кінетику збільшення зерна. Збільшення зерна при цьому є мінімальним. Висока чистота початкового порошку, його вузький гранулометричний склад підвищують однорідність мікроструктури матеріалу, що

спікається, і температуру катастрофічного збільшення зерна. Більш чиста поверхня нанопорошків забезпечує одноріднішу морфологію і міцність межзернових меж.

### 2.3. Гаряче і холодне ізостатичне пресування

Прогресивним методом поєднання процесів формування і спікання є *гаряче ізостатичне пресування*. Метод гарячого ізостатичного пресування з використанням газостатів є універсальним і широко відомим у практиці порошкової металургії. У сучасних установках можуть бути досягнуті тиск до 300 МПа і температури до 2000 °С. Металеві зварні капсули для порошків виготовляють у цьому випадку з вуглецевої або корозійностійкої сталі. Для простих виробів використовуються тільки сталеві капсули, а для виробів досить складної форми – спеціальні металокерамічні форми, що виготовляються за окремою технологією.

На якість виробів впливають не тільки технологічні параметри гарячого ізостатичного пресування, але і якість виготовлення капсул і процес їх заповнення порошком. Часто при заповненні порошком застосовують віброущільнення порошку, проводять дегазацію і ретельну герметизацію капсул. У разі нанопорошків із-за їх великої питомої поверхні і схильності до газонасичення проведення дегазації особливе важливо.

**Історія розвитку.** Спираючись на фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованих середовищ, розвиток техніки високого тиску і температур сприяв створенню апаратури, що використовує в якості робочого середовища стиснутий газ, що дозволяє проводити баротермічну обробку досить великих об'єктів при значному часі експозиції. Ця методика в наш час відома як *гаряче ізостатичне пресування* (ГІП або НІР).

Одночасно з гарячим ізостатичним пресуванням розвивалися методи баротермічної обробки без використання підвищених температур, які лягли в основу *холодного ізостатичного пресування* в рідкому середовищі. Цей вид обробки отримав найменування СІР. Ізостатичне пресування вимагає *посудин високого тиску* (ПВТ), у яких створюють тиск стиснутого інертного газу або рідини, прикладений або

безпосередньо до оброблюваного об'єкта, або до поверхонь капсули, наповненої порошком.

Проблеми безпеки були вирішені створенням установок, у яких радіальні зусилля приймаються цільнокованим сталевим циліндром, заздалегідь напруженим кілометровим намотуванням міцного сталевих дроту, а осьові зусилля передаються двома рухомими кришками на зовнішню раму, яка також знаходиться в заздалегідь напруженому стані, створеному навитим дротом.

Негативні попередні напруги в ПВТ, створені навитим дротом, розраховані так, щоб найбільш відповідальні складові пресів (ПВТ і рама) знаходилися в дещо стиснутому стані навіть у тому випадку, коли усередині посудини створюють максимальний тиск.

Завдяки такому технічному рішенню сучасні преси (рис. 2.31, 2.32) мають зменшену вагу, високі характеристики опору руйнуванню при циклічних навантаженнях, і тому є практично безпечними.

Три параметри баротермічної обробки – тиск, температура і час – підбирають таким чином, щоб об'єкт мав у результаті цієї дії повну щільність.



Рис. 2.31. Гарячі ізостатичні преси (газостати НІР)



Рис. 2.32. Холодні ізостатичні преси (гідростати, СІР)

Залежно від цілей проведення процесу тиск і температура в сучасній апаратурі ГП можуть досягати 200 МПа і 2000 °С відповідно, але для спеціальних застосувань розроблено устаткування, яке дозволяє створювати в робочому об'ємі температури 3000 °С і тиск до 300 МПа.

**Сфери застосування гарячого ізостатичного пресування.** Однією з важливих особливостей технології ГП є значне зниження температури, необхідної для спікання (до 10÷15 %), що є наслідком прикладеного тиску. Ця обставина представляє значний інтерес з погляду технології металів і кераміки, оскільки в цих матеріалах після проведення баротермічної обробки зберігається дрібнозерниста кристалічна структура, що багато в чому визначає їхні механічні властивості. Високий коефіцієнт теплопровідності газу, який при високому тиску має щільність, близьку до щільності води, є основним чинником процесу охолодження. Це призводить до двох переваг: до помітного зменшення часу процесу охолодження, що скорочує загальний час циклу, а також до можливості в деяких випадках (наприклад, при обробці турбінних лопаток і медичних ендопротезів) застосування наприкінці циклу баротермічної обробки ГП-загартування.

Консолідація металевих порошків є найбільш частим застосуванням ГП. Причини цього полягають у тому, що традиційні методики лиття, зокрема відливання зливків і безперервне лиття, включають досить тривалі етапи охолодження зливків, під час яких атоми елементів, що входять до складу сплаву, дифундують із зовнішніх областей зливків до внутрішніх. У результаті цього утворюються неоднорідності як хімічного складу, так і мікроструктури зливків, що ускладнює подальшу обробку металу і знижує фізико-механічні властивості виробів.

Порошкова металургія дозволяє вирішити цю проблему перетворенням розплавленого металу на мікроскопічні зливки при його диспергуванні. У цьому випадку ланцюг технологічних операцій з отримання матеріалу з порошку включає чотири найменування. Спочатку формують порошок атомізацією розплаву в інертному середовищі. Потім порошок завантажують у капсулу на вібростолі для отримання максимальної щільності завантаження, після чого повітря з капсули видаляють і її запаюють. Далі проводять холодне ізостатичне пресування для підвищення теплопровідності порошку, яке відбувається при збільшенні контактних площин між частинками порошкової маси. На третій стадії капсулу нагрівають до температури компактування перед розміщенням її в установці ГП. Завантаження гарячої капсули мінімізує зайнятість установки ГП, де здійснюють попереднє компактування при температурі близько 1150 °С і тиску 100 МПа. Оскільки метал надалі проходить штампування і прокатку, на цій стадії немає необхідності добиватися повної щільності, і в цьому випадку баротермічна обробка вимагає незначних тимчасових витрат.

Слід зазначити, що використання ГП порошкових сталей дозволяє отримувати вироби складної форми з численними внутрішніми порожнинами і каналами, а також вироби з габаритними розмірами порядку метрів з остаточною формою і розмірами, що незначно відрізняються від кінцевих, що дозволяє різко знизити металоємність заготовок і кількість подальших операцій механічної обробки. При цьому на великогабаритних виробих з використанням техніки ГП вдається зменшити масу заготовок до 60 %.

Помітною є також роль ГП у видаленні дефектів литих металевих заготовок. У той час, як консолідація порошків належить до найбільш перспективних напрямів ГП, поліпшення якості металевих виливків є операцією, що широко використовується в промислових масштабах. Поліпшення якості виливків методом ГП пов'язано з видаленням внутрішніх дефектів, таких як пористість, внутрішня усадка і міждендритні тріщини, які утворюються в процесі твердіння металу. ГП усуває ці дефекти спочатку зімкненням стінок пустот по механізмах повзучості і пластичної деформації, а потім дифузійним зварюванням приведених у контакт поверхонь пор. Таким чином, виливок набуває гомогенної, повністю щільної структури. Загалом, властивості металевого виливка після ГП стають дуже схожими з властивостями аналогічних об'єктів, отриманих з використанням деформаційних технологій.

Очевидно, проте, що баротермічна обробка не видаляє дефекти, сполучені з поверхнею. Для видалення цього типу дефектів потрібна капсула, яка служить бар'єром стиснутому газу. Також слід зазначити, що дифузійне зварювання дотичних стінок колишніх пустот неможливе в тому випадку, коли контакту метал-метал перешкоджає, наприклад, оксидна плівка на стінках пор або залишковий газ у порах, який не може дифундувати в об'єм матеріалу. На сьогодні видалення дефектів методом ГП використовується в промислових масштабах для таких матеріалів, як нержавіюча сталь, титанові і алюмінієві сплави, а також нікелеві і кобальтові суперсплави. Проте ГП гарантує поліпшення механічних властивостей і для не таких екзотичних матеріалів. Було доведено, що навіть звичайна вуглецева лита сталь набуває механічних характеристик, аналогічних виробам, отриманих деформацією. Алюмінієве лиття після баротермічної обробки також підвищує пластичність і опір циклічному і термічному руйнуванню.

Видалення пористості поблизу поверхні виливків істотно покращує якість механічно обробленої поверхні, додає покращувану зносостійкість і знижує тертя, покращує опір газовому тиску в місцях зварювання і зменшує кількість центрів, що ініціюють корозію. З цих причин значна кількість відповідальних компонентів двигунів гоночних автомобілів для

Формули-1 (циліндри, блоки циліндрів, головки циліндрів) обов'язково піддають гарячому ізостатичному пресуванню.

Дуже ефективною є методика ГП при відновленні турбінних лопаток, що обертаються, які є найбільш навантаженими деталями газової турбіни через високі температури робочого середовища і механічну напругу. Операції з відновлення лопаток, що виробили ресурс, включають зварювання, термічну обробку, нанесення покриттів і ГП. Метою цих заходів є видалення пустот і тріщин і повернення механічних характеристик лопаток до початкового стану. Слід зазначити, що ГП в цьому випадку видаляє також і мікротріщини, що з'явилися при відновному зварюванні.

За допомогою ГП отримують керамічні вироби з таких тугоплавких матеріалів, як  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{BN}$  і  $\text{AlN}$ . Маючи виключно високу зносостійкість, хімічну інертність, високу тугоплавкість, низьку щільність і значну твердість, ці матеріали, проте, можуть їх проявити тільки в разі відсутності сторонніх включень і негомогенності складу. Серед можливих технологій ГП якнайповніше задовольняє умови отримання керамічних матеріалів і виробів з близькою до теоретичною щільністю, мінімальною або повною відсутністю добавок, що спікають, і при температурах формування виробів, помітно знижених порівняно зі звичайними методами.

В існуючих технологічних схемах ГП для отримання керамічних деталей при формуванні заготовок використовують, в основному, шлікерне лиття. Після видалення пластичної зв'язки преформи покривають скляним порошком і розміщують в установці ГП. З підвищенням температури скло розм'якшується і утворює суцільний шар на поверхні керамічної заготовки, що перешкоджає проникненню стиснутого газу в керамічне тіло. Компактування проводять при високому, до 200 МПа, тиску газу, а температури спікання (залежно від матеріалу) знаходяться в інтервалі 1300÷1900 °С. У процесі охолодження скляна капсула руйнується, і її залишки видаляють піскоструминною обробкою.

Численні приклади практичної реалізації технологічної схеми з використанням ГП включають виготовлення керамічних ножів для текстильної промисловості, сопел для десульфуризації, піскоструминних апаратів і газового дуття, корозійностійких

компонентів для хімічної промисловості, медичних протезів, різального інструменту, куль для гібридних підшипників, деталей насосів, газових турбін, дизельних і бензинових двигунів внутрішнього згорання. ГП використовують і при спіканні алмазного інструменту, який у цьому випадку отримують із значно вищою хімічною і структурною однорідністю, що визначає перевагу механічних характеристик.

Зменшення розкиду механічних властивостей об'єктів після ГП і вільний вибір у визначенні форми деталей дає можливість як оптимізації компонентів, отриманих з використанням звичайних технологій, так і створення деталей, які не можуть бути виготовлені іншими, традиційними способами. Завдяки цим перевагам сфери застосування гарячого ізостатичного пресування поширюються, і очікується, що протягом декількох років об'єми баротермічної обробки зростатимуть на 15÷20 % щорічно залежно від сфери використання.

На рис. 2.33 наведено приклади застосування технології гарячого ізостатичного пресування для отримання високотехнологічних виробів: *а* – спікання порошкових деталей і ущільнення виливків з титану, жароміцних сплавів, алюмінію і сталі; *б* – НІР-паяння деталей; *в* – виготовлення медичних імплантів; *г* – дифузійне з'єднання деталей з різних матеріалів; *д* – спікання деталей з високотехнологічної кераміки; *е* – плакування деталей; *ж* – виробництво оброблювальних інструментів; *и* – виготовлення деталей з надміцної кераміки.

**Сфери застосування холодного ізостатичного пресування.** При використанні холодного ізостатичного пресування (СІР) при компактуванні порошків досягається висока якість і твердість матеріалів. Щільність і міцність неспеченого матеріалу забезпечує можливість його обробки в сирому стані. Стиснення однорідного матеріалу до спікання знижує вартість подальшої обробки. Кінцевий продукт має широкий спектр застосування у зв'язку з ізотропними властивостями.

Можна виділити декілька основних напрямів використання холодного ізостатичного пресування:





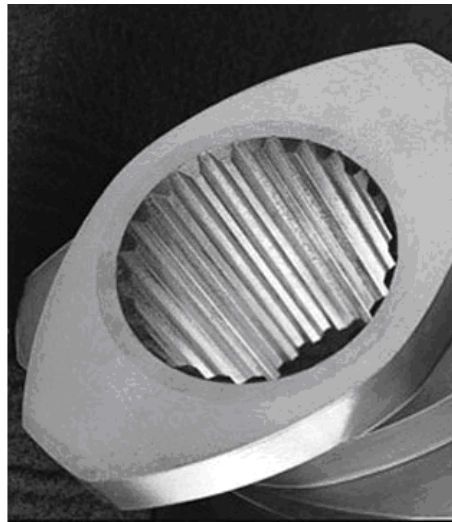
а



б



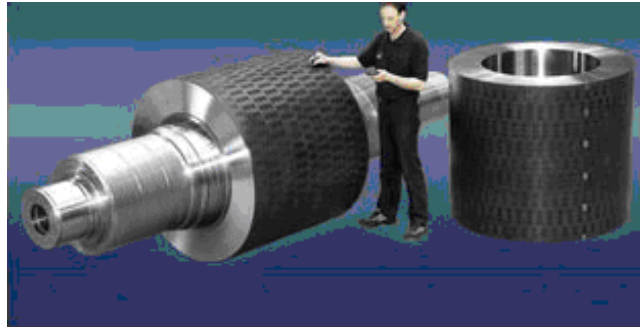
в



г



д



е



ж



и

Рис. 2.33. Приклади застосування технології гарячого ізостатичного пресування для отримання високотехнологічних виробів

- виробництво виробів кінцевої форми з карбіду вольфраму;
- виробництво вогнетривкої кераміки;
- виробництво жароміцних матеріалів;
- виробництво заздалегідь відформованих графітових заготовок;
- обробка важких металів;
- попереднє компактування кераміки;
- виробництво тонкокерамічних виробів;
- виробництво металевих фільтрів;
- попереднє компактування металевих порошків;
- виробництво заздалегідь відформованих берилієвих заготовок;
- виробництво виробів з рідкоземельних металів;
- виробництво політетрафторетиленових сполук і тефлону.

Процес ізостатичного пресування характеризується можливістю виготовлення широкого спектра деталей різних сфер застосування, а також крупних виробів з великим діаметром і висотою; деталей складної форми, таких як сопло, труба, фільтр, ізолятор (рис. 2.34). Як правило, методами СІР компактуються речовини, які з різних причин не можуть бути піддані безпосередньому газостатуванню при високій температурі.

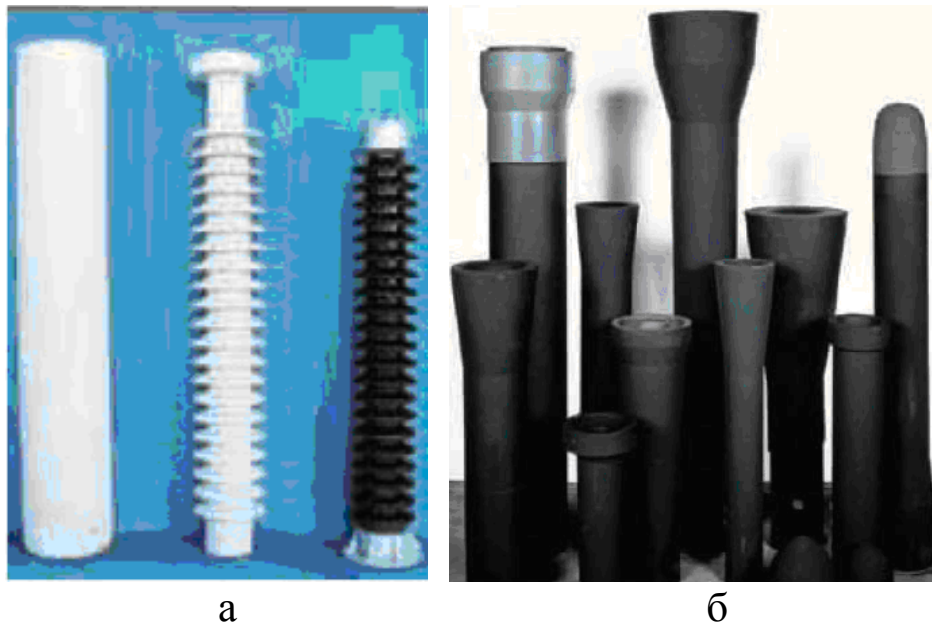


Рис. 2.34. Керамічні вироби, виготовлені за технологією холодного пресування: *а* – керамічні ізолятори; *б* – керамічні вироби для металургійної промисловості

Зокрема цей процес необхідний для виробів з порошкових матеріалів, які надалі спікаються при одновісному стисненні, отримуючи виділений напрям в об'ємі матеріалу, досягаючи контрольованої анізотропії властивостей.

**Конструкція ізостатичних пресів.** Сучасні контейнери високого тиску і рами пресів в установках ГП мають дротяну обмотку – рішення, що забезпечує найбільшу безпеку і максимальну надійність. Завдяки такій конструкції раптове вивільнення величезного запасу енергії, накопиченого в контейнері високого тиску, практично неможливе. З цієї причини ізостатичні преси з дротяною обмоткою не вимагають монтажу в ямі або бункері. Основним елементом, що несе навантаження, у системі ГП є дріт. Частий контроль протягом всієї операції намотування забезпечує досягнення заданих параметрів і показників. Порівняно з монолітними конструкціями застосування дротяної обмотки дає три основні переваги:

- точне управління механічними і металургійними параметрами незалежно від розміру преса;
- виключення ризику тріщиноутворення з подальшим вибуховим виділенням накопиченої енергії;
- мала величина максимальної напруги у всіх елементах конструкції.

**Вузли і компоненти преса.** Прес (рис. 2.35) має заздалегідь напружений контейнер з дротяною обмоткою і торцевими кришками, які можуть ковзати в осьовому напрямі. Останні спираються на зовнішню раму, обмотану дротом. Пристрої підведення і відведення газу, електричні вводи і виводи термопар зосереджені в кришках. Контейнер сприймає тільки радіальні зусилля, а рама тільки осьові, унаслідок чого механічний розрахунок цієї конструкції дуже простий.

Контейнер складається з тонкостінної кованої і термообробленої сталеві втулки, оснащеної зовнішнім водяним охолодженням. Завдяки малій товщині стінок можливий дуже точний неруйнуючий контроль якості втулки. Навколо втулки є дротяна обмотка з попереднім натягом, величина якого створює стискувальну дотичну напругу у втулці навіть при максимальному робочому тиску.

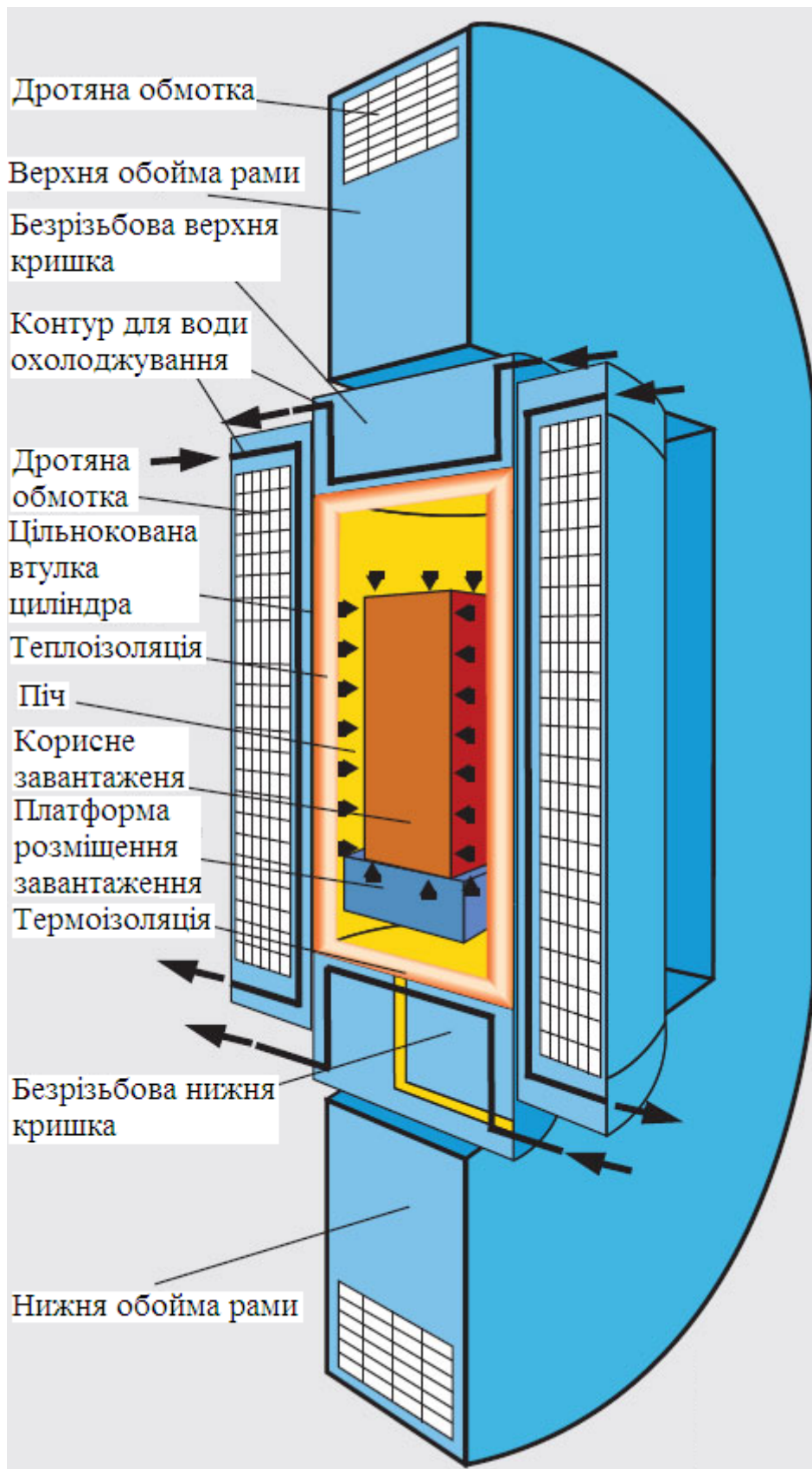


Рис. 2.35. Конструкція ізостатичного преса

Завдяки цьому розповсюдження тріщин в осьовому напрямі попереджено. Рама складається з двох обойм і двох колонок, обмотаних декількома шарами заздалегідь напруженого дроту. Рама знаходиться в стиснутому стані навіть при повному навантаженні преса, внаслідок чого досягається хороша механічна стабільність під навантаженням.

**Принцип гарячого ізостатичного пресування.** Гарячим ізостатичним пресуванням є технологічний процес, що зазвичай застосовується для допресування спечених виробів, заліковування дефектів лиття і пресування порошку у вироби з остаточною щільністю. Гаряче ізостатичне пресування є технологічним процесом, при якому пресування піддається дії інертного газу під великим тиском при високій температурі.

ГП дозволяє досягати остаточної або майже остаточної форми при виготовленні складних деталей з металів, а також з керамічних і кераміко-металічних матеріалів. Рівність тиску по всіх напрямках призводить до ізотропності властивостей. Прикладення високого тиску забезпечує остаточною щільністю матеріалу вже при температурах нижче потрібних при звичайному спіканні. Завдяки цьому ГП, як правило, робить можливим точніший вплив на мікроструктуру матеріалу і дозволяє отримувати деталі з неперевершеними експлуатаційними характеристиками. Крім того, ГП використовується для допресування спечених деталей, для виправлення дефектів у виливках, для дифузійного зварювання металів і для виробництва композиційних матеріалів.

На рис. 2.36 наведено приклади використання ГП для допресування спечених деталей: *а* – деталі складної форми з остаточною щільністю та ізотропними властивостями виготовлені з порошків за допомогою ГП; *б* – спечені звичайним шляхом керамічні різальні пластинки, феритові кільця головок магнітного запису і т. д.; *в* – деталі зі сплавів на титановій і нікелевій основі; *г* – використання ГП для допресування спечених деталей.

**Умови експлуатації пресів ГП.** Умови експлуатації гарячих ізостатичних пресів деякою мірою є виключно складними. Такі преси працюють на промислових підприємствах з великим тиском і при високих температурах, обробляючи досить дорогі преси. Конструкція сучасних гарячих ізостатичних

пресів створена з урахуванням жорстких вимог таких крайніх умов експлуатації і розрахована на забезпечення високого рівня відносно техніки безпеки при роботі з даною технологічною системою пресування, на досягнення тривалого терміну служби окремих вузлів і деталей і на надійну роботу всієї системи пресування. Гарячий ізостатичний прес під тиском акумулює великий запас енергії. У зв'язку з цим для забезпечення безпеки надзвичайно великого значення набувають вибір конструкції преса і технологія його виготовлення.



а



б



в



г

Рис. 2.36. Використання ГП для допресування спечених деталей

Преси з дротяною обмоткою сконструйовані для виключення ризику раптового руйнування і для досягнення максимально можливої втомної довговічності. Завдяки характеризуючій дану конструкцію властивості самозбереження немає необхідності встановлювати пропоновані преси в ямі або бункері. Їх без побоювань можна розташовувати у звичайних промислових приміщеннях. При конструюванні допоміжних систем велика увага приділяється вибору матеріалів і пошуку

технічних рішень, що забезпечують найвищу надійність у роботі і найбільш тривалий термін служби. Більш того, при конструюванні окремих вузлів і деталей велика увага приділяється спрощенню технічного обслуговування всієї системи пресування з метою зведення до мінімуму часу її простоїв.

**Принцип холодного ізостатичного пресування.** Процес холодного ізостатичного пресування є процесом компактування, здатним додати додаткову міцність і довговічність великому спектру порошкових металів, кераміці, пластику. Порошок, що знаходиться в контейнері, поміщається всередину камери з рідким середовищем і піддається дії високого тиску безпосередньо з усіх боків. При використанні холодного ізостатичного пресування при компактуванні порошків досягається висока якість і твердість матеріалів. Щільність і міцність неспеченого матеріалу забезпечує можливість його обробки в сирому стані. Стиснення однорідного матеріалу при спіканні знижує вартість подальшої обробки. Кінцевий продукт має широкий спектр застосування у зв'язку з ізотропними властивостями. Процес характеризується можливістю виготовлення широкого спектра деталей однієї сфери застосування, а також крупних деталей з великим діаметром і висотою (рис. 2.37); деталей складної форми, таких як сопло, труба, фільтр, ізолятор.

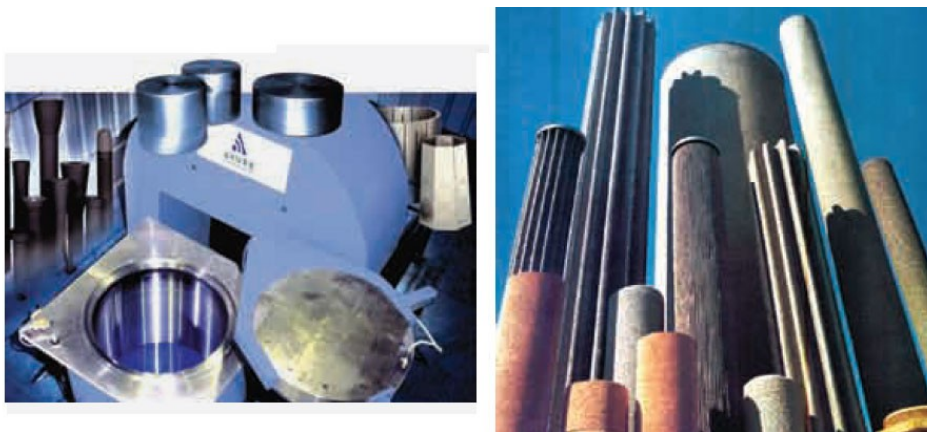


Рис. 2.37. Використання холодного ізостатичного пресування

**Система пресування СІР.** Холодні ізостатичні преси з модульними допоміжними системами (рис. 2.38) утворюють єдині установки пресування.



Рис. 2.38. Холодний ізостатичний прес з допоміжними системами

Ізостатичні преси розробляються з урахуванням необхідності задовольняти індивідуальні вимоги замовників, зокрема для поліпшення процесу компактування порошкових матеріалів можна використовувати середовище тиску підвищеної температури. Допоміжні системи вибираються з умов відповідності конкретним параметрам технологічного процесу. Всі допоміжні системи поставляються з виконаними внутрішніми з'єднаннями трубопроводів і електросхем і готові для агрегування в комплектну систему пресування.

Спеціальна технологія обмотки циліндрів пресів дозволяє уникнути концентрації напруги в циліндрі преса і його рамі. Це дозволяє знизити втомні навантаження до мінімуму. Крім того, загальмовується виникнення і розповсюдження тріщин. Більшість циліндрів виготовлені з застосуванням технології «витік до вибуху». Періодичні інспекції з метою контролю натягнення обмотки і стану поверхні циліндра дозволяють отримувати необхідну інформацію про технічний стан преса. Існує можливість розроблення пресів за індивідуальними замовленнями.



Прес (рис. 2.38) складається з заздалегідь обмотаного циліндра з двома затворами, що симетрично закриваються. Засувки підтримуються обмотаною рамою преса. Канали надходження робочої рідини і повітряної суміші знаходяться в нижньому затворі. Відкриття і закриття засувок відбувається за допомогою гідравлічних циліндрів.

## 2.4. Магнітно-імпульсне пресування

Для компактування нанопорошків досить ефективним виявився *магнітно-імпульсний метод пресування*. Магнітно-імпульсний метод – це один з різновидів динамічних методів компактування. Цей метод являє собою сухе інтенсивне пресування порошків, метод дозволяє генерувати імпульсні хвилі стиснення з амплітудою до 5 ГПа і тривалістю в декілька мікросекунд. Метод заснований на концентрації силової дії магнітного поля потужних імпульсних струмів, дозволяє відносно просто управляти параметрами хвилі стиснення, екологічно чистий і значно безпечніший за динамічні методи, що використовують вибухові речовини. Застосування імпульсного тиску призводить до більш високої щільності пресувань порівняно з відомими даними зі статичного пресування. Це вказує на ефективне подолання міжчасткових сил при швидкому русі порошкового середовища.

Магнітно-імпульсний метод пресування дозволяє частково зменшити ріст зерна в процесі компактування за рахунок різкого скорочення часу процесу і виділення додаткової теплоти в місцях контакту наночастинок унаслідок швидкого прослизання їх один відносно одного.

Принципова схема одновісного магнітно-імпульсного пресування показана на рис. 2.39. Індуктор *1* створює імпульсне магнітне поле *B*. Механічний імпульс сили *F*, що стискає порошок, генерується в результаті взаємодії імпульсного магнітного поля з провідною поверхнею концентратора *2*. Концентратор приводить у дію верхній пуансон *3*, яким стискається порошок. Переміщення концентратора засновано на використанні діамагнітного ефекту виштовхування провідника з області імпульсного поля. Матриця зі зразком поміщається у

вакуумну камеру, і всі операції з порошком здійснюються у вакуумі.

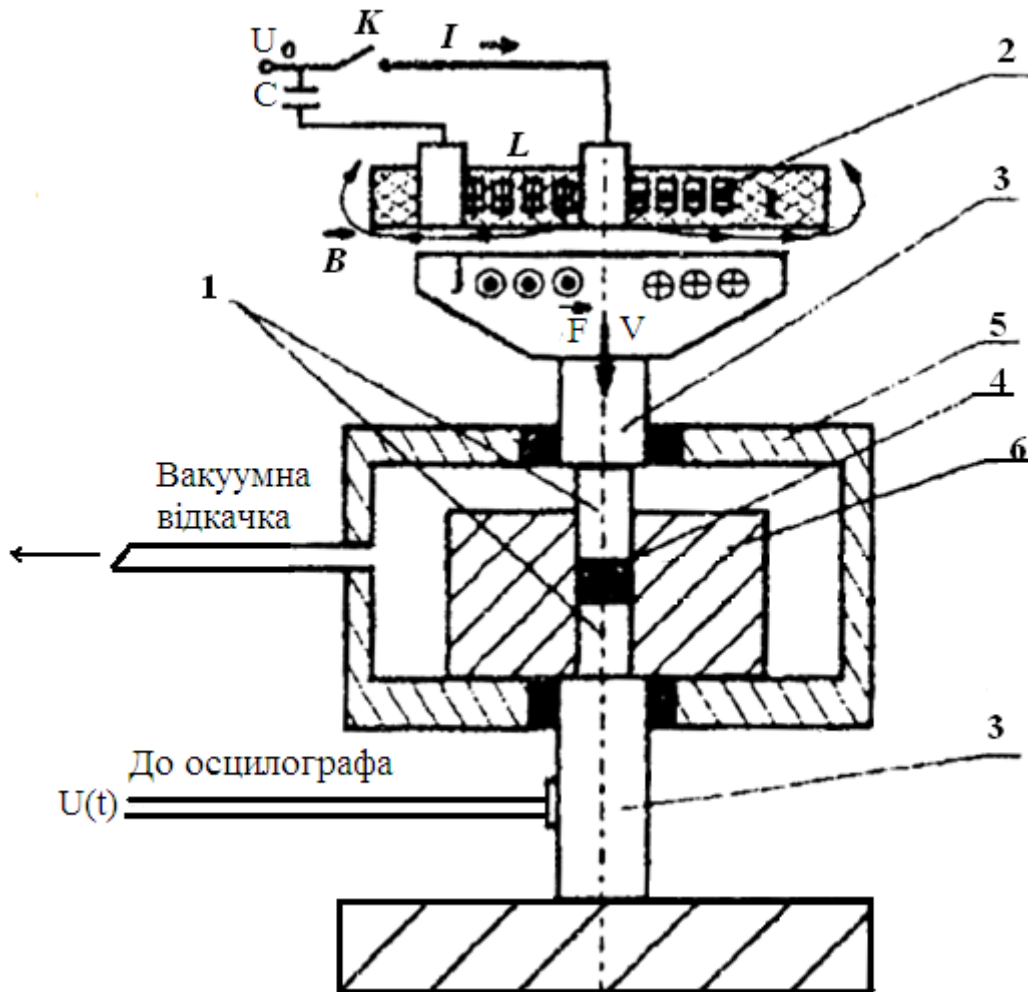


Рис. 2.38. Принципова схема одновісного магнітно-імпульсного пресування:

1 – індуктор; 2 – концентратор; 3 – верхній і нижній пуансони;  
4 – порошок; 5 – матриця; 6 – пристрій виймання зразка

На відміну від стаціонарних методів пресування, імпульсні хвилі стиснення супроводжуються інтенсивним розігріванням порошку за рахунок швидкого виділення енергії при терті частинок у процесі упаковки. Якщо розмір частинок малий ( $D \leq 0,3$  мкм), то час їхнього прогрівання дифузією тепла з поверхні виявляється помітно менше від характерної тривалості імпульсних хвиль стиснення ( $1 \div 10$  мкс). За певних умов, підбором параметрів хвилі стиснення, можна реалізувати

динамічне гаряче пресування ультрадисперсного порошку за рахунок високої поверхневої енергії останнього. Отримані пресувальні форми разом з матрицею піддаються термообробці ( $T = 300 \div 450$  °C) з метою зняття внутрішньої механічної напруги, після чого проводиться їх випресовування.

Магнітно-імпульсний метод пресування використовується для отримання виробів різної форми, причому в більшості випадків ці вироби не вимагають якої-небудь механічної обробки. Щільність виробів, що отримуються цим методом, досягає 95 % теоретичної.

## 2.5. Отримання пористих структур

Важливою особливістю порошкової металургії є можливість виготовляти пористі матеріали, працездатність і сфери застосування яких визначаються структурою пор. Пористі матеріали є міцними і стійкими до корозії, можуть працювати в широкому діапазоні температур (залежно від роду матеріалу), не засмічують фільтровану рідину продуктами фільтра, легко піддаються механічній обробці і зварюванню, допускають багатократну регенерацію, мають високі тепло- і електропровідність.

Залежно від способу виробництва пористі матеріали отримують з пористістю до 98 % і розміром пор від часток мікрометра до декількох міліметрів. Для кожного способу виробництва з урахуванням характеристик початкового матеріалу є певна можливість отримувати матеріали з різними розмірами, геометрією пор і пористістю.

**Властивості пористих проникних матеріалів.** Пористі середовища характеризуються рядом параметрів, сукупність яких дає повне уявлення про властивості пористого матеріалу. До цих параметрів належать пористість, її розподіл за об'ємом матеріалу; вид пористості (відкрита, закрита, напіввідкрита або тупикова); просвіт; форма і коефіцієнт звивистості пор; розподіл пір по розмірах (середні і максимальні розміри пор); питома поверхня пор; стан поверхні пор; проникність і розподіл проникності за площею фільтрації пористого матеріалу; в'язкісний і інерційний коефіцієнти; фізико-механічні властивості пористого матеріалу.

**Пористі матеріали з металевих порошків.** Властивості пористих матеріалів залежать від властивостей початкових порошків і технологічного процесу їх виготовлення. Для їх виготовлення використовуються металеві порошки як зі сферичною, так і несферичною формою частинок з розмірами від декількох до тисячі мікрометрів з різних металів і сплавів.

За значущістю і об'ємами застосування пористі матеріали можна умовно розташувати в такому порядку: бронза, нержавіюча сталь, нікель і його сплави, титан, срібло, платина, вольфрам, хром, алюміній. Виготовляються пористі матеріали також з карбідів, боридів, силіцидів і інших тугоплавких металів і сполук.

Технологія виготовлення пористих металів з металевих порошків включає традиційний для порошкової металургії ланцюжок операцій: формування і спікання. Методи формування поділяються на дві групи: з додаванням і без додавання тиску. До першої групи належить статичне пресування, гідростатичне або гідродинамічне пресування, мундштучне пресування і прокатка. До другої – вільне засипання порошку у форму, шлікерне лиття.

Основні вимоги, які висуваються до формування при виготовленні пористих матеріалів, пов'язані з отриманням виробів заданих форм і розмірів з необхідною пористістю і забезпеченням рівномірного або заданого розподілу пористості і відповідно проникності.

Методами порошкової металургії можна отримати як щільні, так і пористі керамічні матеріали, які можуть використовуватися в різних галузях промисловості. Так, наприклад, у металургії керамічні фільтри служать інструментом рафінування легкоплавких металів і сплавів. Лабораторні випробування, пілотні заводські роботи і досвід досліджень підтверджують технічну і економічну зацікавленість споживача в таких розробках, коли підсистеми фільтрації беруть участь у життєвому циклі кінцевого інтегрованого продукту (виробу, технологічної системи і т. д.) з ранніх стадій його формування. Комплектація технічних систем підсистемами фільтрації робочих середовищ у багатьох випадках істотно сприяє їхній ефективнішій функціональній реалізації.

Останніми роками алюмооксидна кераміка все наполегливіше обслуговує промисловість дизельних двигунів у частині матричної основи комбінованих фільтрів очищення вихлопних газів. Є також велика зацікавленість вітчизняної металургії алюмінію в технічно і економічно конкурентоспроможному власному інструменті рафінування рідкого продукту, якими до теперішнього часу є імпортні корундові фільтри.

Застосування інших металооксидів як додаткових компонентів у виробництві кераміки взагалі і алюмооксидної зокрема відоме і широко використовується.

У якості компонентів кераміки в початковій суміші можуть використовуватися зокрема будь-які оксиди. Характерними прикладами є оксиди цирконію, кремнію, алюмінію, магнію, титану. Попередній вибір складу і кількості добавок розглядався за наслідками аналізу передового світового досвіду з позицій прогнозування досягнення можливо більш енергозбережних технологій, перш за все з меншим рівнем температур випалення, ніж в ординарному процесі отримання алюмооксидної кераміки. При виконанні експериментальних досліджень використовувалися добавки оксидів  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MnO_2$  (до 5 % по сумарній масі). Ці добавки рекомендується вводити в шихту для зниження температури спікання корундової кераміки. Добавка  $SiO_2$  застосовується для спікання з утворенням рідкої фази, а добавки  $TiO_2$  і  $MnO_2$  інтенсифікують твердофазне спікання корунду.

З погляду досягнення максимально можливого зниження термічного навантаження в циклі випалення процес розглядався як один з основних прийнятних аналогів розроблюваної технології алюмооксидної фільтруючої кераміки, заснованої на використанні добавок, присутність яких є тимчасовою, тобто певної стадії формування остаточного керамічного продукту.

За експериментальними даними, спікання оксиду алюмінію без добавок оксидів інших металів у широкому діапазоні пористості остаточного продукту закінчується при температурах не нижче 1700 °С. Деякі результати дослідження впливу ультрадисперсних добавок  $TiO_2$  і  $MnO_2$  на спікливість вільно насипаних і віброущільнених порошків  $Al_2O_3$  наведено на

рис. 2.40. Нагрів і охолодження проводили з максимальною швидкістю (до 2,5 °C/c) за винятком випадків, коли технологічний процес вимагав їх зменшення. З наведених даних видно, що спікання кераміки складу  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 95\%$ ,  $\text{TiO}_2 - 2\%$ ,  $\text{MnO}_2 - 2\%$ , останнє (1%) – домішки, присутні в початковому глиноземі і внесені при подрібненні ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ), закінчується в температурному діапазоні, близькому 1400 °C.

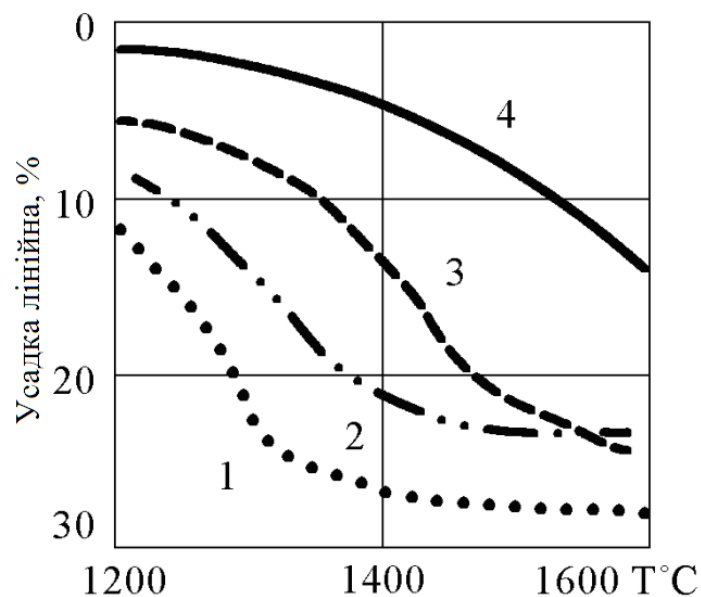


Рис. 2.40. Вплив оксидних добавок на спікання корундових зразків:

1 – 2%  $\text{TiO}_2$ , 2%  $\text{MnO}_2$ ; 2 – 2%  $\text{TiO}_2$ ; 3 – 1%  $\text{TiO}_2$ ;  
4 – без домішок

Важливою умовою ефективної експлуатації керамічних виробів є їхня бездефектність як безпосередньо в результаті реалізації тієї або іншої технології виготовлення, так і після неодноразового використання у споживача; питання багаточислової експлуатації фільтрів у заданому діапазоні пропускної спроможності і якості фільтрації, їх відновлення є актуальними для різних застосувань фільтрів з пористої проникної кераміки. З цієї точки зору термостійкість фільтрів – одна з центральних характеристик, що визначають в решті-решт економічну ефективність технологій пористої кераміки. Можна припустити, що корундова кераміка з 13-відсотковою добавкою

сесквіоксиду хрому, що має температуру плавлення 2340 °С, за тугоплавкістю буде цілком конкурентоспроможною з алюмооксидною композицією, що отримується з добавками діоксидів титану і марганцю, оскільки більш тугоплавким компонентом у зв'язці добавок  $MnO_2$ - $TiO_2$  є діоксид титану, який плавиться при температурі 1870 °С.

У той же час титанооксидна основа використовується при отриманні різних пористих кисневих керамік, причому за технологіями, заснованими на термічній ліквідації окремих компонентів первинної робочої суміші в міру її твердіння, із заміщенням легкопористими структурами ліквідовуваних середовищ. Будова пористих виробів визначається методом їх виготовлення. У цих матеріалах виділяють такі основні типи структури:

- перший – комірчаста з каркасом, що спікся, – утворена безпористими перемичками, що спеклися, і сферичними пустотами, має високу міцність, низьку проникність і невисоку термостійкість;

- другий – комірчаста без каркаса, що спікся, – сферичні пустоти оточені пористими перемичками, має меншу механічну міцність, кращі теплоізолюючі властивості, по суті є композитом з безперервною твердою фазою і переривистою газовою;

- третій – зерниста з каркасом – створюється частинками наповнювача, зцементованими керамічною зв'язкою; має переважно відкриті пори нерегулярної конфігурації, характеризується високою проникністю, високою термостійкістю, є композитом з безперервною газовою і переривистою твердою фазами.

Всі пори, наявні в проникних твердих тілах, прийнято поділяти на закриті, каналотворюючі і тупикові. Ізольовані закриті пори, що мають переважно округлу форму, не беруть участь у процесі фільтрації рідин або газів. Відкриті з обох кінців пори, що створюють порові канали, через які відбувається фільтрація, можуть бути більш-менш прямими або петлеподібними. Останні беруть участь у процесі фільтрації меншою мірою. Тупикові пори заповнюються при фільтрації і при визначеннях пористих характеристик матеріалу збільшують значення відкритої пористості, але не впливають на проникність

матеріалу. Пори цього типу, відкриті з одного кінця, також можуть бути різної конфігурації: прямі, червоподібні і петлеподібні. Пори, відкриті з обох кінців, а також тупикові, найчастіше мають розширення – порожнини і звуження-пережими (горловина), тому вони набувають пляшкоподібної форми.

Структура проникних твердих тіл зазвичай є поєднанням всіх вказаних типів пор. Порові канали в реальному матеріалі пронизують виріб на всіх напрямках, переплітаються один з одним і сполучаються між собою. Внаслідок цього газ або рідина, що фільтруються під деяким тиском, перетікають при своєму русі з одного капіляра в інший, прагнучи знайти найкоротший шлях від однієї поверхні до іншої. Складна будова порових каналів істотно впливає на проникність. Тому можливість управляти формою пор і геометрією порових каналів, моделювати і прогнозувати пористість є дуже складним і важливим завданням.

Досвід вивчення проникності кераміки, наприклад, свідчить про можливість регулювання пористості і розмірів пор. При цьому краще змінювати проникність виробів регулюванням розміру пор, тобто підбором величини зерна наповнювача і характеристик зв'язки, і меншою мірою зміною пористості.

Будова пористих матеріалів і їхня мікроструктура вирішальною мірою визначають механічну міцність виробів. Із зростанням пористості міцність різко знижується, що багато в чому пов'язано зі зменшенням контактної поверхні зіткнення зерен і концентрацією напруги навколо пор. У пористих матеріалів встановлено незначну відмінність між показниками меж міцності на стиснення і вигин (приблизно у 2 рази), тоді як для щільних виробів ця відмінність помітніша (до 5-8 разів).

У наш час, якщо не брати до уваги малопереконливі пропозиції емпіричних залежностей дуже обмеженої застосовності, немає єдиної і надійної методики визначення проникності пористих виробів, що є надто важливим для планування і прогнозування їхнього практичного використання в процесах фільтрації.

На рис. 2.41 показана пориста кераміка, отримана з використанням водорозчинних солей. Для отримання пінястої структури зі сполучними порами був використаний вспінений



полістирол (полімерні губки) з різними порами. Виробництво цих матеріалів (поролонів) з різними параметрами пористості і щільності освоєне промисловістю в широких масштабах і відносно недороге.

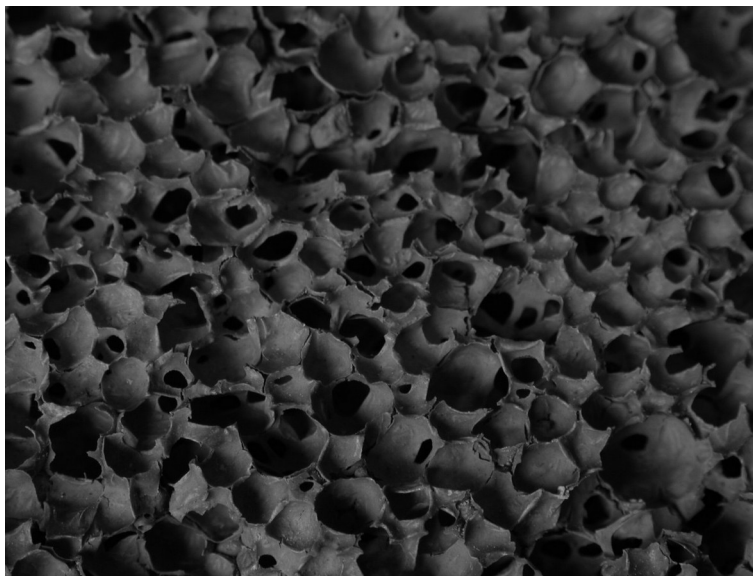


Рис. 2.41. Пористий фільтр, отриманий з використанням водорозчинних солей, спечених при  $T = 1400$  °C і часу витримки 1 год

У процесі виготовлення різних керамічних виробів складної форми, таких як сопла для аргоно-дугового зварювання, керамічні ізолятори, волокна та інших, при формуванні зазвичай користуються різними органічними зв'язками, такими як парафін, віск, лінгосульфатат натрію. При використанні субмікронних порошків питання видалення зв'язків після формування є особливо актуальним, оскільки кількість органічної зв'язки для формування виливків більша, ніж у випадку зі звичайними порошками.

Як правило, термічне видалення зв'язки складається з трьох основних стадій. На ранніх стадіях нагрівання термічне розширення рідкої зв'язки збільшує гідравлічний тиск у повністю насиченій деталі. При збільшенні температури зростає швидкість видалення зв'язки її випаровуванням з поверхні. Коли кількість зв'язки в масі помітно зменшується, рідина, що залишилася в суміші, виводиться тиском у капілярах на поверхню, звідки може випаровуватися. Продовження видалення зв'язки призводить до

з'єднання газових включень і формування структури взаємозв'язаних пор. Ця внутрішня структура створює канали, по яких може проходити газ, дозволяючи, таким чином, дифузії відігравати важливу роль у видаленні зв'язки. Якщо видалення зв'язки відбувається в повітрі, то процес може супроводжуватися хімічними реакціями.

Залежно від характеру розподілу зв'язки в суміші в процесі видалення зв'язки можливі два варіанти. У першому варіанті реакції видалення зв'язки відбуваються на поверхні серцевини в'язкої фази. У другому – зв'язка вигорає гомогенно у всьому матеріалі. Якщо переважає перший механізм, то відбувається підвищення тиску на поверхні в'язкої фази, обумовлене присутністю продуктів реакції в газовій фазі. Це може призвести до розшарування і формування внутрішніх тріщин. Якщо переважає другий механізм, то існує можливість руху частинок до поверхні виробу за рахунок капілярного (осмотичного) тиску. Це може призвести до формування твердої зовнішньої оболонки. Можливо, це відбувається через відшаровування поверхневого шару під час спікання.

Одним із способів абсорбції малов'язких рідких складових зв'язки в процесі її видалення є відпал спресованих деталей у засипці з  $Al_2O_3$ . Іншим способом може бути використання при видаленні зв'язки атмосфери з парціальним тиском кисню, що перевищує атмосферний тиск навколишнього середовища. Можливо, що за рахунок більшої щільності поверхні спресованої деталі при високому парціальному тиску кисню відкрите горіння знижуватиме швидкість зростання внутрішнього тиску газу у виробі. Інші способи видалення зв'язки також засновані на регулюванні атмосфери печі і мають програмоване управління тиском у печі для забезпечення постійної швидкості появи газоподібних складових у зв'язці або корекцію складу атмосфери в печі для його узгодження зі складом газоподібних продуктів вигорання.

Можна поліпшити контроль процесу видалення зв'язки шляхом регулювання температури печі зворотним зв'язком з датчиками зміни ваги. Зареєстровану швидкість зменшення ваги (власна вага/питома вага) виробів можна пов'язати зі швидкістю зростання температури, при якій відношення власної ваги до

питомої ваги залишається незмінним. Реєстрація ваги використовувалася для визначення максимальної температури обробки при досягненні певної швидкості зменшення ваги.

Термічне розкладання є основним методом видалення зв'язки. Термічне розкладання може здійснюватися різними засобами:

- окисленням і випаровуванням;
- вакуумною екстракцією;
- фільтрацією через пористий шар;
- піролізом в інертній атмосфері.

При видаленні зв'язки в керамічних виробках відбуваються хімічні і фізичні зміни, викликані розпадом зв'язки.

Існує безліч аналітичних можливостей для отримання інформації про швидкість, ступінь і продукти розкладання: **диференціально-термічний аналіз** (ДТА), диференціально-сканувальна калориметрія і **термічний гравіметричний аналіз** (ТГА).

Крива ДТА (рис. 2.42) суміші на основі оксиду алюмінію містить декілька піків, які відповідають зафіксованим змінам. Розмір будь-якого піку пропорційний величині тепла, яке було виділене або абсорбоване сумішшю. У суміші відбувалися ряд перетворень: втрата вологи, розм'якшення зв'язки і розкладання компонентів.

Дослідження показали, що критичний температурний інтервал для депарафінізації сумішей лежить між 350 і 420 °С. Поява легких вуглеводнів є результатом як піролітичного розкладання великих полімерних молекул, так і передачі водню радикалами. Це пояснює утворення метану ( $\text{CH}_4$ ), етану ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), пропану ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), дегідрованих сполук етилену ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), пропілену ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) і водню. Бензол і толуол можуть синтезуватися шляхом утворення кільця і дегідрування аліфатичних вуглеводів гексану і гептану, які містять 6 і 7 атомів вуглецю відповідно.

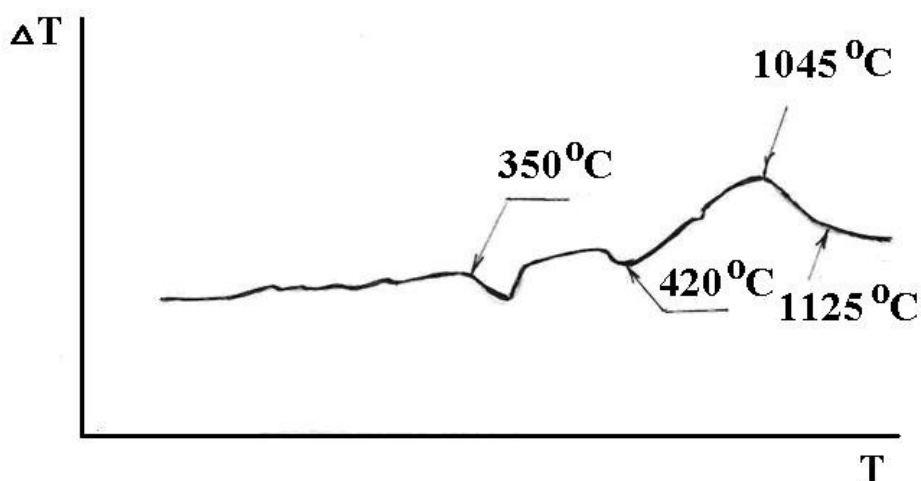


Рис. 2.42. Крива ДТА при відгоні 12 мас. % парафінової зв'язки

Органічні кислоти (пропеїнова і оцтова) можуть бути отримані шляхом неповного окислення маленьких вуглеводневих молекул або подрібненням великих молекул при окисленні. Проте якщо подачу кисню підтримувати досить великою, то піролітичні фракції можуть перетворюватися на  $\text{CO}_2$  і воду. Експерименти з реальними виробами необхідні для визначення швидкості нагріву за даними про ентальпію, отриманими за допомогою ДТА, температурних профілів ТГА і мас-спектрометричних даних про продукти розкладання.

Процес видалення зв'язки з реальних виробів досліджено при швидкостях нагріву  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$  і  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ . При швидкості  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$  в інтервалі від  $300$  до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  вага зразків зменшується досить інтенсивно, а при температурах близько  $500\text{ }^\circ\text{C}$  процес сповільнюється. Дані для суміші оксиду алюмінію з пластифікатором бутилстеарат показують, що відносно швидко втрата ваги відбувається при  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ . При більш високій швидкості нагріву за короткий період часу утворюється велика кількість летючих речовин. За проміжок часу, у якому відбувається найбільша втрата ваги, значно зменшується локальний парціальний тиск кисню. Це пов'язано з недоліком часу для випаровування летючих речовин і для проникнення кисню всередину зразка з навколишнього простору. Зміна парціального тиску навколо зразка змінює поведінку розкладання. Якби розкладання не залежало від швидкості нагріву, то крива загальної втрати ваги зрушилася б у бік вищого температурного інтервалу при збільшенні швидкості нагріву. При середніх

(проміжних) температурах велика втрата ваги відбувається при швидкості нагрівання  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{год}$ . Це можливо, якщо хід розкладання змінюється зі швидкістю нагріву. Ці результати показують, що зміна швидкості нагріву з температурою є найбільш ефективним засобом депарафінізації в повітрі. Низька швидкість депарафінізації, результати ТГА і мас-спектрометрії показують, що нижче  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається відносно невелике термічне розкладання. Тобто існує можливість помітно зменшити час нагріву від температури навколишнього середовища  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При певній температурі перед термічним розкладанням зв'язка переходитиме з сильно в'язкого стану в досить рідкий.

## 2.6. Лиття під тиском

Даний метод є різновидом інжекційного формування. В основу лиття під тиском закладено властивість суміші з певною кількістю парафіну набувати при нагріві високої пластичності, аж до рідкотекучого стану.

Суть формування полягає в тому, що суспензію порошку, парафіну і воску (для поліпшення ливарних властивостей), нагріту до  $80\div 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , нагнітають під тиском  $(1,01\div 6,06)\cdot 10^5\text{ Па}$  в ливарну форму і витримують до охолодження і твердіння. Виливки, що витягують з форми, спікають за режимом, що відповідає даній марці твердого сплаву. Підготовка до лиття така: спочатку готують суміш парафіну і воску (13:2). Суміш завантажують у сушильну шафу і перемішують при  $90\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Потім пластифікатор змішують з порошком з розрахунку 300 г пластифікатора на 4 кг порошку. Лиття здійснюють на спецустановці ВНІТС – УФА-1М. Масу завантажують у бак установки з температурою  $100\div 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  при безперервному перемішуванні ( $1,5\div 2\text{ год}$ ). Повітря відсмоктують вакуумним насосом, потім гарячу суміш з бака подають у ливарну форму під тиском. Після охолодження виливок витягують і проводять остаточне спікання. Велика усадка через велику пористість перешкоджає широкому впровадженню методу, у виливках спостерігаються усадкові раковини і тріщини при спіканні (особливо у виробах з поперечником  $> 3\text{ мм}$ ). Рідкотекучість маси дозволяє отримувати вироби дуже тонкими ( $\approx 20\text{ мкм}$ ) отворами

за допомогою установки «дріт-знак», що іншими методами недосяжно. Після твердіння знак витягують з виливка.

**Лиття під тиском великогабаритних деталей.** Розвиток технології лиття під тиском крупних деталей і поява потужних термопластавтоматів великого тоннажу призвели до того, що поступово в ряді промислових галузей і напрямів намітилася стійка відмова від таких традиційних матеріалів, як бетон, сталь, дерево, скловолокно, на користь довговічніших, легших і технологічніших у виробництві пластиків. Можна виділити відразу декілька напрямів, де крупні деталі, відлиті з пластика, на довгу перспективу міцно закріпили свої позиції.

1. Автомобілебудування, аерокосмічна галузь, суднобудування, оборонна промисловість. Прикладами деталей, які тепер виготовляються методом лиття під тиском, є двері з інтегрованою жорсткою структурою, приладові панелі складної форми, панелі інтер'єру, бампери, крила, крупні корпусні деталі, кожухи, капоти, гребні гвинти, рульові колеса, що направляють кермо, панорамне скло, просторові каркаси і т. д.

2. Вироби господарсько-комунального призначення: сміттєві контейнери і баки, елементи ігрових майданчиків, крупні каналізаційні фітинги, жорсткі кришки, платформи і т. д.

3. Пластикові меблі – дуже великий сектор виробів орієнтований на власників літніх кафе, підприємств швидкого харчування, а також дачників і садівників.

4. Обслуговування матеріалопотоків. Дерев'яні ящики і палети неухильно витісняються не менш міцними, але довговічнішими виробами з пластику.

5. Великогабаритна побутова техніка і промислові прилади. У цій галузі полімерні матеріали, як і технологія лиття під тиском, вже домінують, коли йдеться про виробництво корпусів з жорсткою структурою для плазмових телевізорів, пральних машин, офісної і лабораторної техніки, шаф контролерів і електроавтоматики і багатьох інших виробів.

6. Будівництво. Методом лиття під тиском тепер виготовляються і стандартизовані вікна і двері. У цьому випадку самі двері і вікна, а також рами і лутки виробляються практично готовими до встановлення, на відміну від збірних дверей і вікон з екструдованого профілю і панелей.

**Сукупність переваг.** Для виготовлення ряду деталей, перерахованих вище, існують альтернативні технології: термо- і вакуум-формування, відцентрово-ротаційне формування, RIM (інжекція рідких мономерів через головку змішувача з подальшою полімеризуючою хімічною реакцією у формі), SRIM (структурна комбінація лиття RIM і заздалегідь створеної преформи або підкладки на основі подрібненого скловолокна і біндера), компресійне формування SMC (особливий матеріал – формувальна листована композиція, що має у своєму складі скловолокно). Така своєрідна конкуренція технологій, коли для виготовлення певної деталі можуть бути використані два або навіть три виробничі методи, дещо ускладнює процес формування переваг. Спробуємо їх порівняти.

Досить великим недоліком використання технології лиття під тиском є висока вартість інструменту. Як правило, прес-форма виготовляється з дорогих сталей. Дуже часто її вартість є порівнянною з вартістю самого ТПА, а з урахуванням великогабаритних деталей, коли адекватний завданням ТПА може коштувати декілька мільйонів євро, ціна інструменту стає для інвестора просто нереальною. Ситуацію ускладнює і та обставина, що великі прес-форми виготовляються тільки за межами СНД. У результаті транспортні витрати на багатотонний інструмент ще більше здорожують вартість проекту. Адже існують прес-форми, маса яких досягає 45 т. У цьому випадку не справиться звичайний тягач – це набагато вище за допустиму в Європі повну масу автопоїзда. Проте при налагоджених каналах постачань вартість інструменту, як один з компонентів одноразових витрат, перестає відігравати першорядну роль, оскільки висока продуктивність методу лиття під тиском при великих об'ємах виробництва повністю компенсує витрати на інструмент – собівартість у даному випадку стає поза конкуренцією.

Малий час циклу дає про себе знати навіть при виготовленні великогабаритної продукції. Узяти хоч би відкриті контейнери великої ємкості (від 150 до 800 л) і транспортні палети. Час циклу лиття при їх виготовленні, на перший погляд, може здатися дуже великим – від 3 до 15 хв, але для виробництва аналогів з порожнистими стінками методом відцентрово-ротаційного

формування буде потрібно більше 1 год. При цьому інжекційний процес дозволяє заощадити матеріал, досягнувши тих самих властивостей міцності, що робить продукцію зручнішою в експлуатації через малу вагу. При великих об'ємах виробництва собівартість литих під тиском контейнерів і палет набагато нижча, ніж при використанні методу відцентрово-ротаційного формування. І таких прикладів можна навести дуже багато.

Технологія лиття під тиском вже відпочатку несе в собі великий потенціал з автоматизації виробничих процесів. Тому виробництва, що спеціалізуються на цій технології для створення різних комплектуючих деталей, мало залежать від кон'юнктури вартості робочої сили – у Північній Америці і Західній Європі все більшого поширення набувають не просто окремо розташовані ТПА, а високоавтоматизовані виробничі осередки. Такі виробництва можуть досить легко конкурувати з підприємствами з низьким ступенем автоматизації процесів з країн, де вартість робочої сили украй низька. Зокрема за рахунок постійного вдосконалення технології лиття під тиском, розвитку гібридних технологій (ТПА + RIM, ТПА + екструдер і т. д.), а також технологій декорування і текстурування в прес-формі збільшується якісний відрив від конкурентів, що грають виключно за правилами цінової конкуренції.

Дуже важливою перевагою лиття під тиском порівняно з альтернативними технологіями формування пластиків є можливість виготовляти деталі, у яких поєднується естетика, міцність і часто відсутня необхідність у подальшому складанні. Багатокомпонентний процес лиття ще більше розширює можливості технології: відпадає необхідність у фарбуванні і подальшому складанні компонентів.

**Питання технології.** Висока вартість інструменту не є повною мірою візитною карткою виготовлення великогабаритних виробів. Є можливості здешевити процес як за матеріалом, енерговитратами, так і за самим інструментом. На допомогу приходять старі і нові технології зниження маси виробу без порушення міцнісних і експлуатаційних властивостей.

Впродовж 30 років на багатьох підприємствах по всьому світу успішно освоюється і удосконалюється технологія структурного спінення. Окрім того, у 90-х рр. минулого століття в



ужиток фахівців увійшла ще і технологія мікростільникового спінення з використанням рідин у суперкритичному стані, яка носить назву MuCell®. Втім існують і інші технології спінення полімеру з використанням різних газових спінювальних агентів і хімічних реагентів.

Перевага лиття спінених полімерів полягає в нерівній залежності показників щільності матеріалу і міцнісних властивостей готових виробів. Так, якщо структурне спінення дозволяє вивільнити від 10 до 20 % дорогого полімерного матеріалу, то, як показали експерименти, спінена деталь, рівна за масою аналогічній з таким самим суцільним полімером, демонструє перевагу до 70 % у міцнісних властивостях. Найвною є позитивна диспропорція.

Є і інші переваги від застосування технології спінення при литті великогабаритних деталей. Але спочатку декілька слів про технологію структурного спінення. Спочатку в циліндр пластикації в розплав полімеру під тиском подається інертний спінювальний агент (наприклад, CO<sub>2</sub> або азот), ретельно перемішується з полімером, внаслідок чого утворюються рівномірно розташовані в масі розплаву мікроскопічні бульбашки газу. Протитиск у циліндрі перешкоджає передчасному розширенню бульбашок і утворенню пінної структури. Потім відбувається уприскування розплаву в порожнину прес-форми з неповним її заповненням: розплав заповнює лише 80÷90 % об'єму формоутворювальної порожнини. За відсутності супротитиску мікробульбашки газу починають інтенсивно розширюватися, примушуючи розплав рости в об'ємі, займаючи весь простір прес-форми. При зіткненні спіненого полімеру з холоднішими стінками прес-форми утворюється суцільна кірка, що дозволяє забезпечити досить високу якість поверхні (губчаста структура на поверхні зовсім не виявляється). У процесі охолодження розплаву залишковий тиск газу в стільниках значно перешкоджає усадці.

Очевидно, що через ці особливості процесу лиття зі структурним спіненням потрібний значно менший тиск уприскування (в'язкість розплаву падає) і менший тиск витримки, оскільки тіло розплаву, що формується, має власний внутрішній тиск. Тому на практиці для лиття спіненого аналога деталі, до

цього відливаної з суцільного полімеру, достатніми є зусилля зімкнення в  $1,5 \div 2$  рази менше, ніж для лиття традиційного. З одного боку, крім економії матеріалу, це дозволяє заощадити і електроенергію. З іншого боку, з'являється можливість ефективніше використовувати тонни зусилля зімкнення ТПА, наприклад для лиття крупніших виливків порівняно з тими, що номінально дозволяє модель ТПА, або можна збільшити кількість гнізд. Дуже часто лиття зі структурним спіненням надає можливість використовувати в 10, а то і в 20 разів більше поверхні формування, що припадає на одну тонну зусилля зімкнення плит. Завдяки переходу на таке лиття задіяно більш скромний ТПА для лиття замовленої деталі або розширюється асортимент вироблюваної продукції за рахунок об'ємніших деталей. Інша справа, наскільки все це дозволять зробити посадочні розміри плит ТПА, наявних у розпорядженні.

Крім спінення, існують і інші прогресивні технології, що дозволяють економити матеріал і знижувати необхідне зусилля зімкнення. Це лиття під тиском із застосуванням уприскування газу/води в прес-форму з утворенням порожнин у структурі виробу. Проте для безпосереднього уприскування у формований виріб газу/води потрібний модифікований інструмент, а також дозуюче устаткування. У разі лиття зі структурним спіненням модифікувати існуючий інструмент і устаткування не потрібно, додаються тільки пристрої і автоматика з дозування і синхронізації подачі зрідженого газу, а також приміщення для зберігання балонів з газом.

Використання перерахованих технологій значно розширює стандартні технології переробки пластиків щодо:

- формування більш крупних і більш складних за формою деталей замість оброблюваних різанням, без додаткових операцій складання і доведення;
- створення більш легких виробів із збереженням необхідної структури міцності;
- і, найголовніше, – застосування більш дешевого інструменту.

Лиття з низьким тиском дозволяє мінімізувати одну з основних проблем виробництва великогабаритних виробів – «монументальну» вартість інструменту. Тепер є можливість

використовувати прес-форми з елементами з алюмінієвих сплавів, що здешевлює вартість виготовлення інструментів. Звичайно, ресурс алюмінієвих прес-форм не такий великий в порівняно зі сталевим інструментом, але при виробництві обмежених серій великогабаритних деталей 50÷100 тис. циклів цього цілком достатньо, щоб створити заділ для переходу на «дорослі» об'єми.

**Устаткування.** Для лиття великогабаритних деталей застосовуються потужні ТПА з гідравлічним приводом, що розвиває гігантське зусилля зімкнення, – залежно від моделі і виробника устаткування ТПА можуть розвивати зусилля до 12 тис. т. Нижня межа зусилля зімкнення складає порядку 900 т, оскільки, починаючи з таких моделей, відстань між вертикальними колонами досягає 1 м, що дозволяє встановлювати крупні прес-форми. Габарити машин також вражають: висота може перевищувати 3 м, а з роботом і дозувальними станціями – 5÷6 м, довжина – більше 12 м.

Рухома плита рухається у дві стадії – «швидкий хід – відхід і замикання – реалізація робочого зусилля зімкнення». Швидкий хід здійснюють два гідроциліндри малого діаметра, розташовані, як правило, діагонально відносно стягувальних колон ТПА. За рахунок цього досягається рівномірність руху рухомої плити з важкою прес-формою без крену і розгойдувань. Короткий хід додавання робочого зусилля замикання прес-форми здійснюється рівномірно чотирма короткими гідроциліндрами більшого діаметра, які розташовані на рухомій плиті по кутах, співісно зі стягувальними колонами. Самі стягувальні колони залишаються нерухомими. Після закінчення швидкого ходу замикальні пристрої жорстко пов'язують колони з чотирма гідроциліндрами, після чого останні починають стягувати рухому і нерухому плити ТПА між собою. Таке двоплиткове компонування дозволяє значно зменшити габарити машини. Хоча можна зустріти машини і в класичному триплитковому виконанні, коли крайня плита відіграє роль упору для замикальних гідроциліндрів.

Останнім часом піднімається планка з тоннажу і в машин з усіма електричними приводами. Отже тепер такі машини із зусиллям зімкнення понад 1000 т вже не є рідкістю. Вони набагато економічніші в плані витрати електроенергії, а їхня порівняльна вартість рік від року наближається до гідравлічних

машин. Зворотно-поступальний рух шнека здійснюється потужним гідроциліндром, здатним створити високий тиск уприскування. Обертання шнека може відбуватися як за допомогою гідромотора, так і за допомогою електропривода з частотним регулюванням (постачальники устаткування в цьому випадку керуються побажаннями замовника).

Якщо говорити про великогабаритні деталі, маса яких часто перевищує 10 кг, то тут вже безглуздо економити на роботах, оскільки випадкове падіння вилівка може не тільки заподіяти травму працівникові, але і пошкодити саму деталь. Тому ручна праця на таких виробництвах все більше витісняється роботами, які не втомлюються і не помиляються протягом всієї робочої зміни і робочого дня. Не буде зайвим і автоматичний штабелер.

**Виробники.** У цій сфері величезного значення починають набувати передові технології формування. До світових лідерів у виробництві ТПА з великими зусиллями зімкнення слід віднести такі відомі фірми, як Husky (серія Quadloc), Engel (серія DUO), Battenfeld (серія HM), Sumitomo-Demag (серія System), Krauss-Maffei (серія MX), Ferromatik Milacron (серія Maxima). Перераховані фірми активно інвестують кошти в дослідження, розроблення і адаптацію до свого устаткування новітніх технологій лиття під тиском. Ця обставина дозволяє бути упевненим у тому, що будь-який замовник має право розраховувати на найсучасніші рішення, що поступають з одних рук. Крім того, всі ці фірми вже тривалий час присутні на ринку і їхнє устаткування, хай і меншого тоннажу, давно експлуатується і заслужило хороше резюме.

Останнім часом активізувалися італійські виробники, яким також є що запропонувати.

Завдяки умілому копіюванню кращих розробок, а часто і за допомогою самих європейських компаній, на ринку СНД істотний заділ у кількісному співвідношенні створили виробники з Китаю і Тайваню. Але в цій групі слід ретельніше вибирати постачальника – потік неякісного устаткування з даного регіону «вийшов боком» навіть тим виробникам, які проводять хороші машини за помірні гроші.

**Перспективи.** Не дивлячись на дуже високу ціну розглянутого нами устаткування (від 600 тис. євро), виробництво

великогабаритних деталей є дуже перспективним бізнесом. Ввозити габаритні пластикові деталі з-за кордону не вигідно: при малій вазі місця вони займають багато (ще і з урахуванням упаковки). Тому перспективно налагоджувати локальні виробництва габаритних деталей поблизу від наявних або утворених складальних підприємств.

Сьогодні очевидно, що попит на крупногабаритні відлиті деталі буде зростати – нові виробництва з'являються постійно. Крім того, динамічно формується потрібна інфраструктура субконтрактації, яка є потужним двигуном промисловості і економіки в розвинених країнах. Там існують безліч підприємств, парк устаткування яких налічує від 50 до 100 машин із зусиллями зімкнення в діапазоні від 25 до 2500 т. Всі вони активно пропонують свої послуги з розміщення виробництва найрізноманітніших пластикових виробів на своїх потужностях.

Більш того, загальносвітова криза вимагає максимально швидкого налагодження власного промислового потенціалу і створення достатньої кількості локальних виробництв реального сектора, у тому числі і у сфері переробки полімерів. Хоча в ситуації, що складається, перспектива переозброєння підприємств і закупівлі нового дорогого устаткування виглядає, звичайно, дещо нечіткою.

## **2.7. Інжекційне лиття**

Інжекційне лиття дозволяє виготовляти металеві деталі шляхом створення інжекції (всмоктування) при формуванні деталей методом лиття під тиском, отримуючи більш міцні деталі за рахунок використання новітніх матеріалів. У виробництві металевих МІМ-деталей використовується матеріал Catamold® провідної німецької фірми BASF. Діапазон матеріалів дуже великий: від сплавів з чистого заліза і низьколегованих сталей до високолегованих, нержавіючих сталей, магнітом'яких матеріалів, інструментальних сталей, спеціальних сплавів і оксидної кераміки.

Метод інжекційного формування металів (лиття під тиском) характеризується тим, що:

- знімає практично всі обмеження зі складності форм деталей, що виготовляються;
- дає нові необмежені можливості для дизайну виробів;
- дозволяє об'єднати декілька деталей в блок;
- надає можливість здешевити готові вироби за рахунок виключення багатьох операцій механообробки;
- скорочує період виготовлення деталей;
- дозволяє виготовляти деталі масою від 0,5 г до 400 г;
- регулює вартість деталі від кількості деталей у партії;
- дає можливість збільшити кількість деталей, знижуючи їхню вартість.

Інжекційне формування металів дозволяє отримати МІМ-деталі високої точності і стабільної повторюваності розмірів. При цьому забезпечується повна відсутність мікротріщин, раковин і інших яких-небудь дефектів. Щільність виробу наближена до металопрокату.

Отримані деталі (рис. 2.43) можна піддавати всім видам обробок прокатного металу, а також наносити різні покриття.

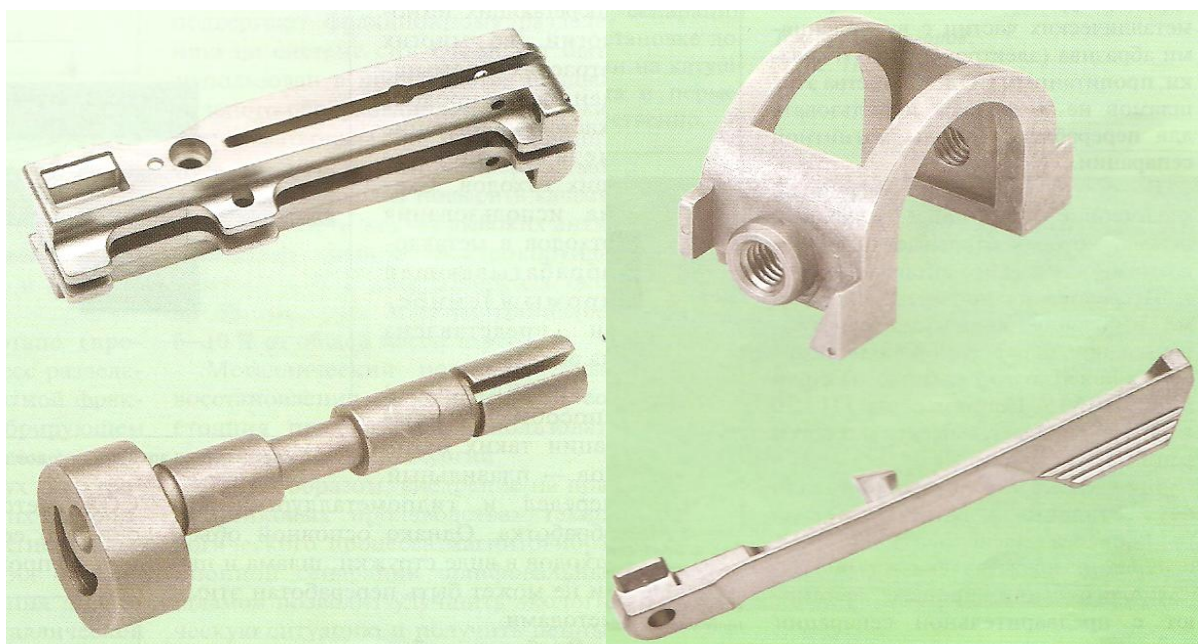


Рис. 2.43. Приклади отримуваних деталей методом інжекційного лиття

Деталі, виготовлені цим методом, знайшли широке застосування:

- у годинниковому виробництві;

- збройовому виробництві;
- медицині;
- автомобільній промисловості;
- електронній промисловості;
- легкому і важкому машинобудуванні;
- нафтовидобувній і газовій промисловості;
- сантехнічних виробках;
- виробках з оксидної кераміки.

## 2.8. Вільне кування

В процесі кування метал під дією ударів молота або тиску преса змінює свою форму – деформується. Деформація буває пружною і пластичною. Перша зникає після припинення дії сили, друга залишається. При куванні нагрітого металу мають місце пластичні деформації. Кування засноване на здатності металу змінювати свою форму без руйнування. Ця здатність носить назву *пластичності*.

Різні метали мають різну пластичність: одні з них добре деформуються, інші – погано, руйнуючись навіть при невеликій деформації. Перші називаються *пластичними*, другі – *крихкими*. Пластичність металів дуже сильно залежить від температури, при якій відбувається деформація. Із збільшенням температури пластичність збільшується (для сталей виключенням є зона температур 300÷500 °С, зона синьоломкості, при якій сталь має підвищену крихкість). Тому метал перед куванням нагрівають до високої температури. При нагріві зменшується опір, який чинить метал зміні форми. На пластичність металу має великий вплив також швидкість деформації і схема дії деформуючих сил. При штампуванні в закритих штампах пластичність вища, ніж при відкритому куванні.

Операції кування зазвичай є комбінаціями з вказаних основних видів деформації. Вільне кування дрібних поковок проводиться на пневматичних молотах з вагою падаючих частин від 50 кг до 1 т, кування середніх поковок – на пароповітряних кувальних молотах з вагою падаючих частин до 5 т, важких поковок – на гідравлічних кувальних пресах.

### **Моделювання технологічних процесів вільного кування.**

Відомо, що якість поковок визначає точність їхніх геометричних форм і розмірів, механічні властивості, структуру і відсутність поверхневих і внутрішніх дефектів. Отримання високоякісних поковок залежить від правильного проектування і виконання технологічного процесу кування, а також від організації роботи технологічного контролю, до завдання якого входить не тільки виявлення, але і попередження браку. Разом з виробничими операціями в технологічні карти вносять операції контролю, що розробляють технологи, які проектують технологічний процес. Правильне розроблення технологічного процесу забезпечує якнайкращі режими обробки з урахуванням властивостей матеріалів, що деформуються, що виключає порушення отримання неоднорідної структури, погіршуючі механічні властивості поковок. У виробничих умовах причинами браку можуть бути дефекти початкового матеріалу і відхилення від настановного технологічного процесу.

Приймання поковок після кування перед термообробкою проводиться за зовнішнім оглядом і розмірами відділом технічного контролю заводу-виготівника. На вимогу споживача або в замовленні на поковки можуть бути призначені додаткові випробування при здачі поковок (перевірка на флокени, ультразвуковий і перископний контроль, величина залишкової напруги, межа текучості при робочих температурах, макро- і мікроаналіз структури та ін.). Буває, що на етапі приймання виявляються приховані внутрішні дефекти поковки. Вони не задовольняють потреби замовника, і поковка, на яку витрачено значний час і засоби і яка може важити десятки тонн, визнається бракованою.

З появою систем чисельного моделювання стало можливим заздалегідь передбачити поведінку металу за всім обсягом як під час виконання ковальських операцій, так і під час нагріву зливка і його підігрівів у ході кування. При цьому можливе детальне проектування технологічного процесу з точним описом величин подач, обтискання, кантування поковки, періодичності її підігріву. Все це успішно реалізується завдяки комп'ютерному моделюванню за допомогою QForm3D при проектуванні технології вільного кування.



**Моделювання операції нагріву зливка.** Метою моделювання є температурний контроль процесу нагріву перед початком деформації, контроль величини виникаючої напруги при нагріві, розрахунок поля температур у зливку перед моделюванням ковальських операцій. Для наочного уявлення розподілу характерних полів усередині зливка при його нагріві за відповідним реальним режимом підприємства «БумМаш» (рис. 2.44) доцільно задати декілька характерних точок (трасовані точки на рис. 2.45) на поверхні, у центрі зливка і побудувати графіки зміни температури в цих точках, а також прослідкувати зміну напруги і переміщень за часом.

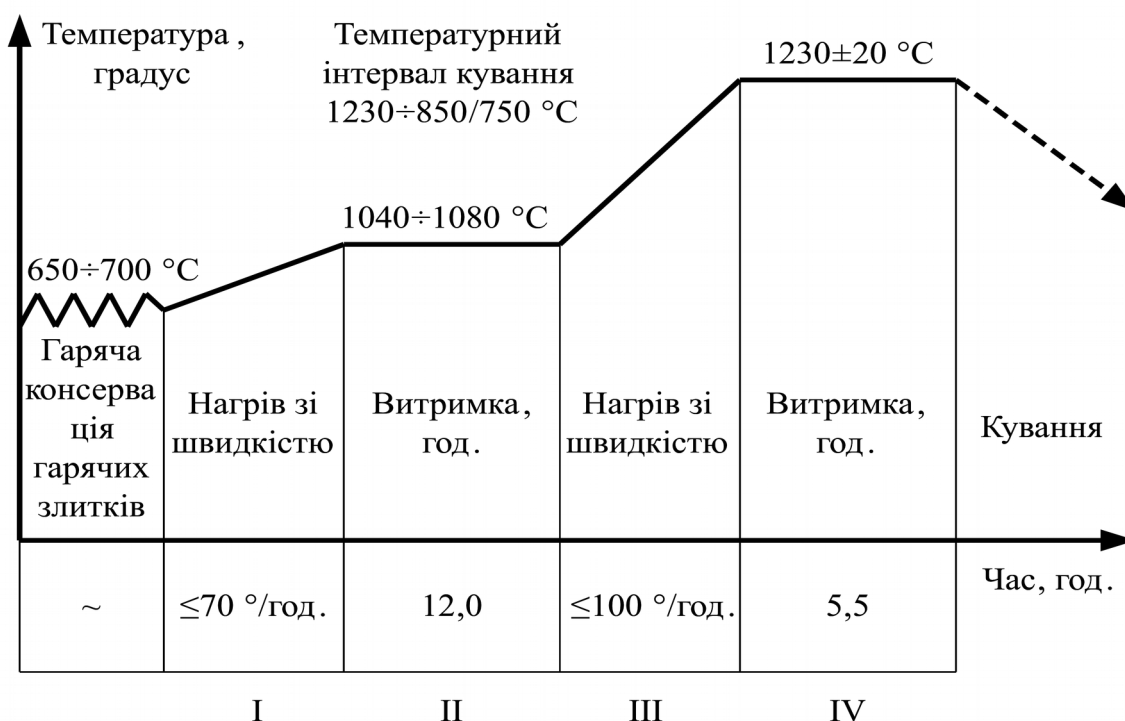


Рис. 2.44. Схема режиму гомогенізованого відпалу зливків сталі 42CrMo4 (аналог 40ХМ) вагою 17,5 т, поєднаного з нагрівом під кування

Початкові дані:

- вага білетованого зливка (білета) – 17000 кг;
- діаметр білета – 1060 мм;
- довжина білета – 2500 мм;
- матеріал – 40ХМ.

Для отримання температурного розподілу по перерізу і подальшого моделювання протяжки проведено розрахунок нагріву білетованого зливка (рис. 2.46) за заданим режимом.

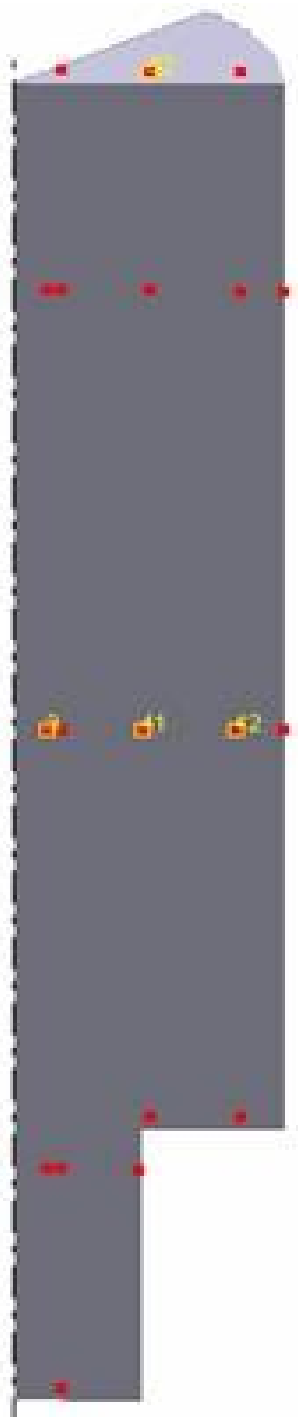


Рис. 2.45. Трасовані точки:  
3 – серцевина білета; 32 –  
торець білета; 41 – середня  
частина білета; 42 – поблизу  
поверхні білета

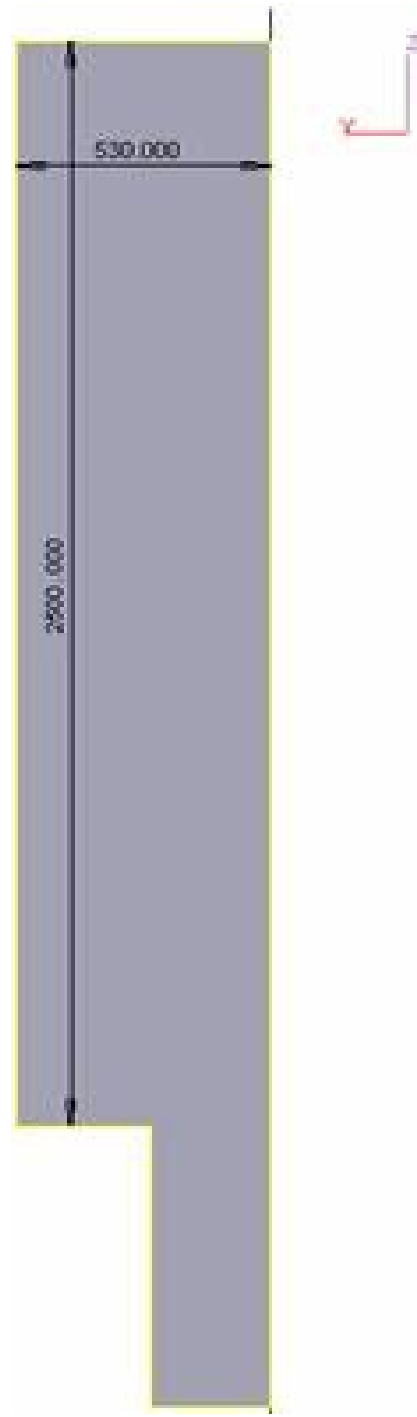
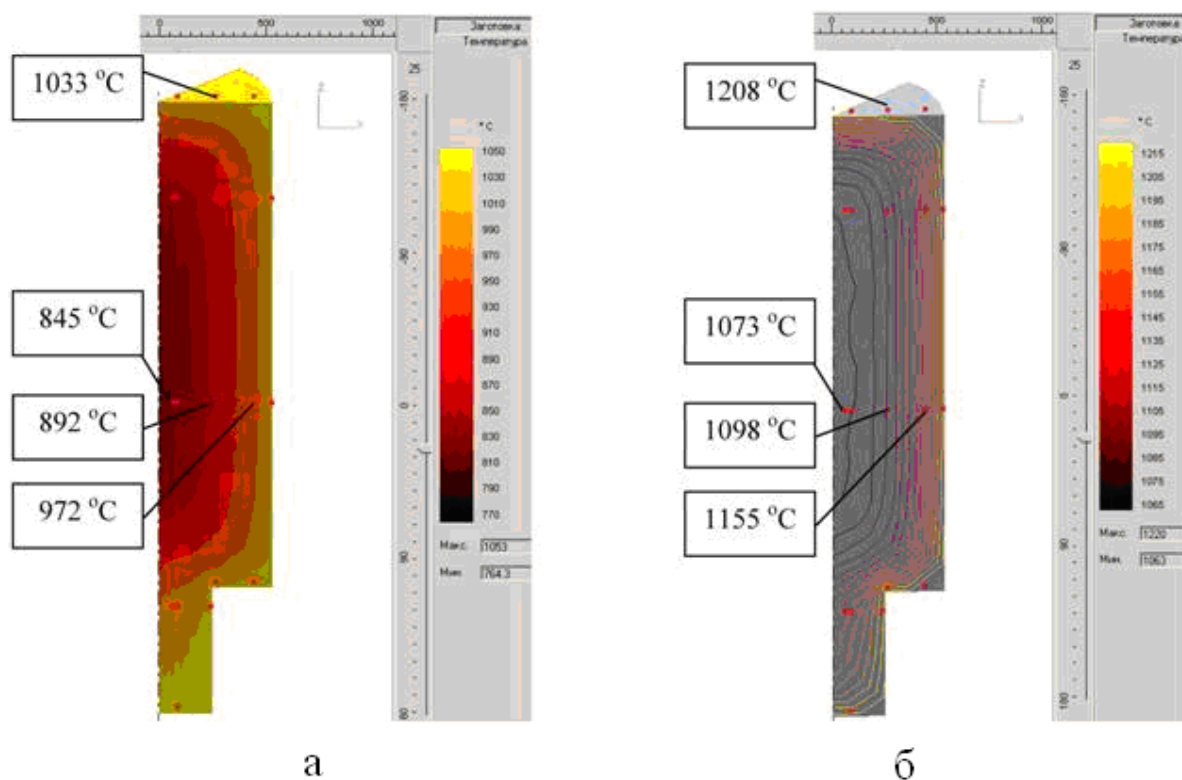


Рис. 2.46. Переріз білетованого  
зливка, що нагрівається (білета).  
Розміри нанесено автоматично

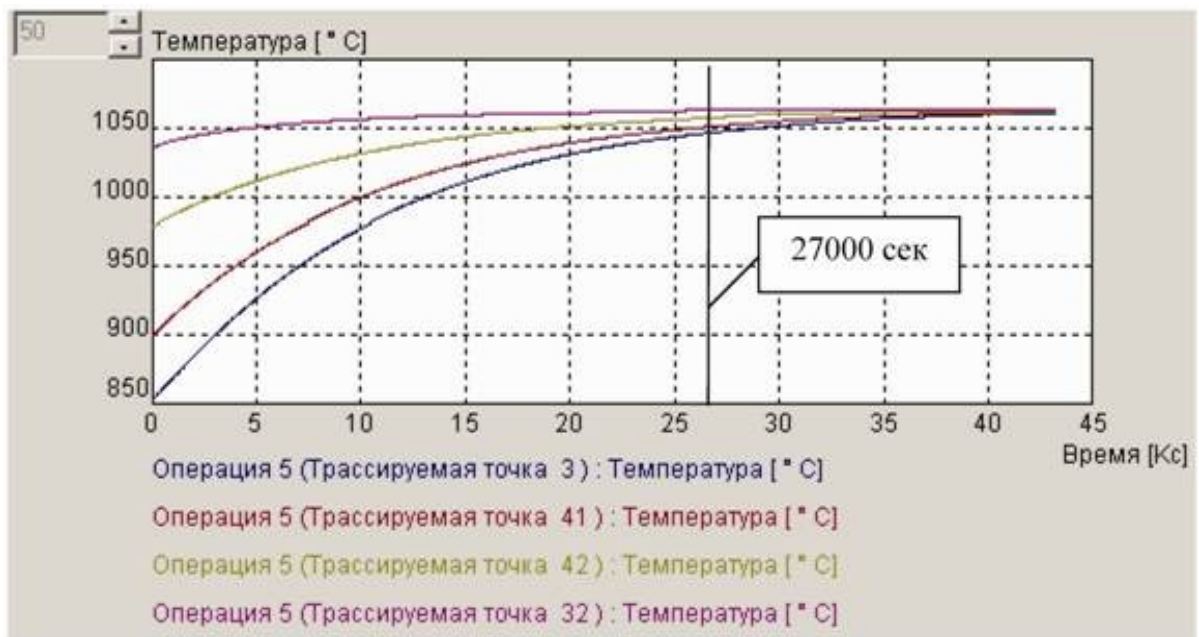
На рис. 2.47 показано результати моделювання I і III періодів нагріву у вигляді заливки і ізоліній. Для II і IV періодів нагріву на рис. 2.48 показано графіки зміни температури в трасованих точках.

Графік на рис. 2.48, а показує, що для гомогенізації процес нагріву може бути закінчений при досягненні 27000 с, тобто досягнувши температури 1040 °С.

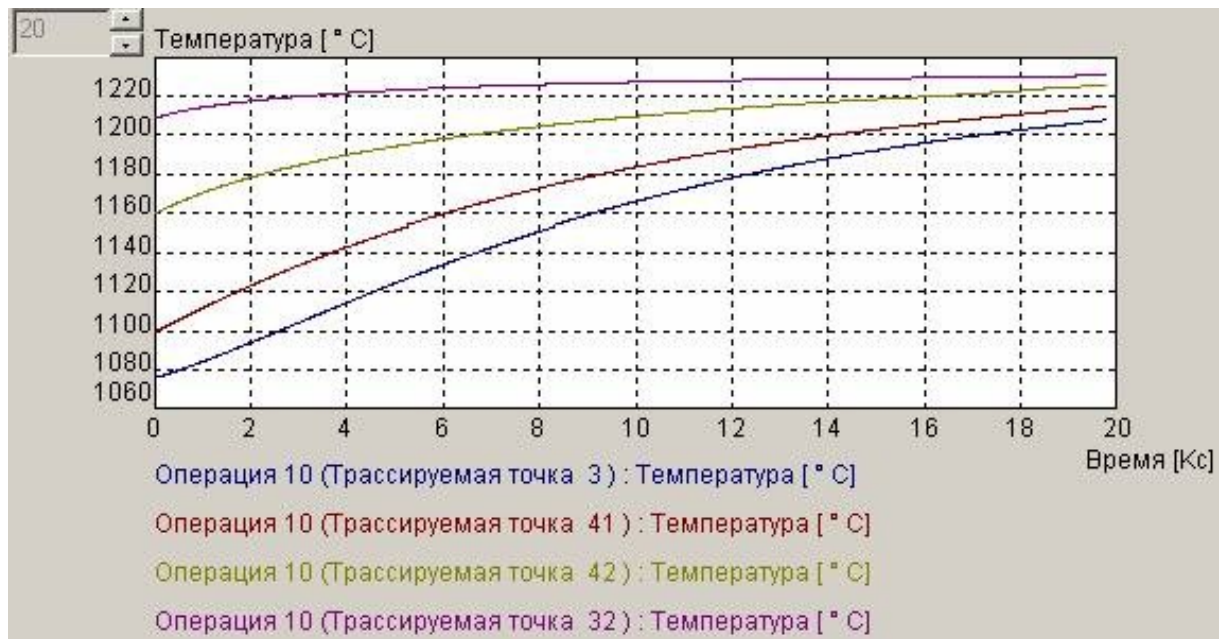


*а* – I період нагріву; *б* – III період нагріву

Рис. 2.47. Переріз білета в кінці періодів нагріву з заданою інтенсивністю зміни температури, показано температуру в трасованих точках:



а

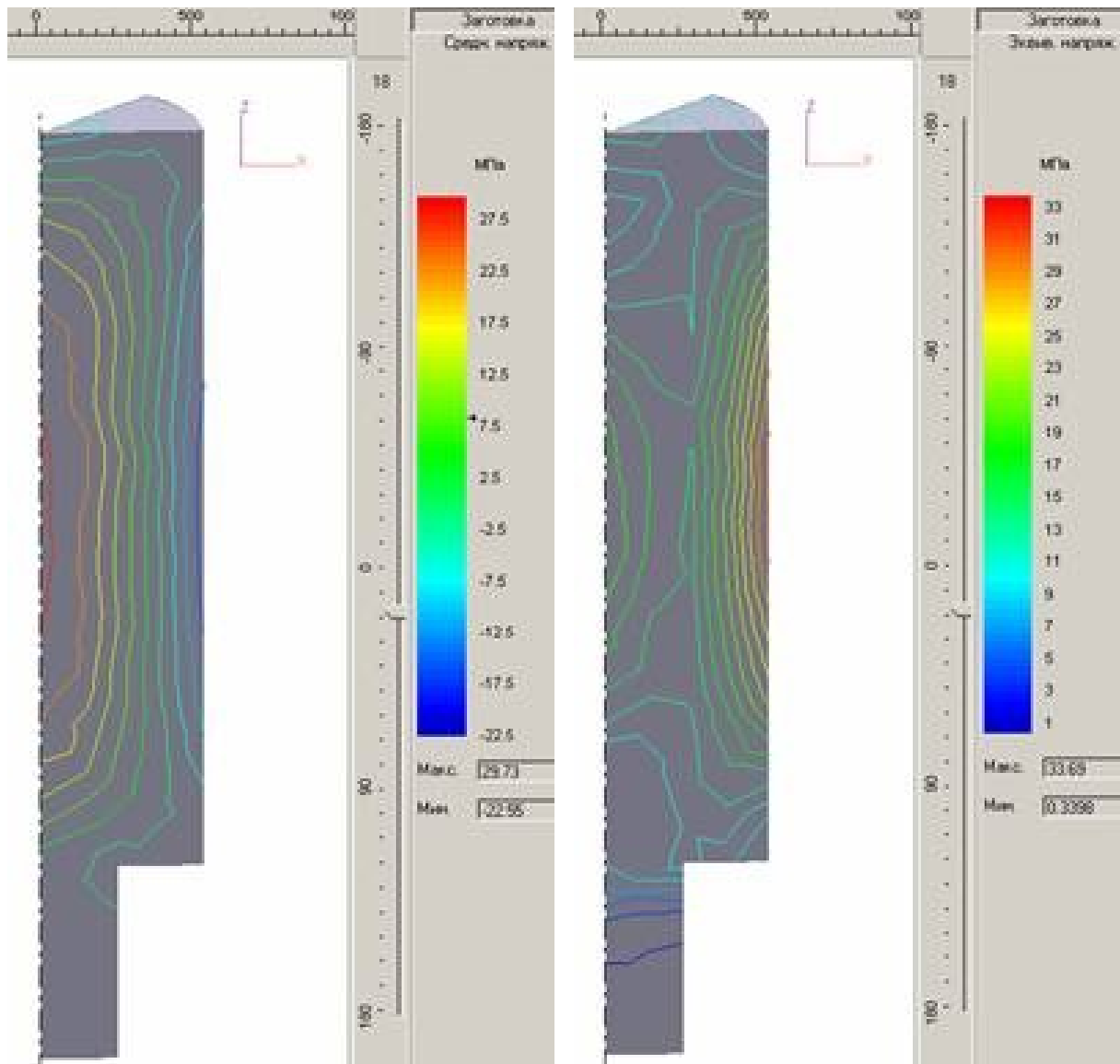


б

Рис. 2.48. Графіки зміни температури періодів витримки:  
*а* – II період; *б* – IV період.

Номери трасованих точок показані на рис. 2.47

Програма дозволяє визначати розподіл напруги, що виникає в процесі нагріву білета (рис. 2.49, 2.50, 2.51).



а

б

Рис. 2.49. Розподіл напруг і зсувів по перерізу в кінці операції витримки з постійною температурою, період IV:  
*a* – середня напруга; *б* – еквівалентна напруга

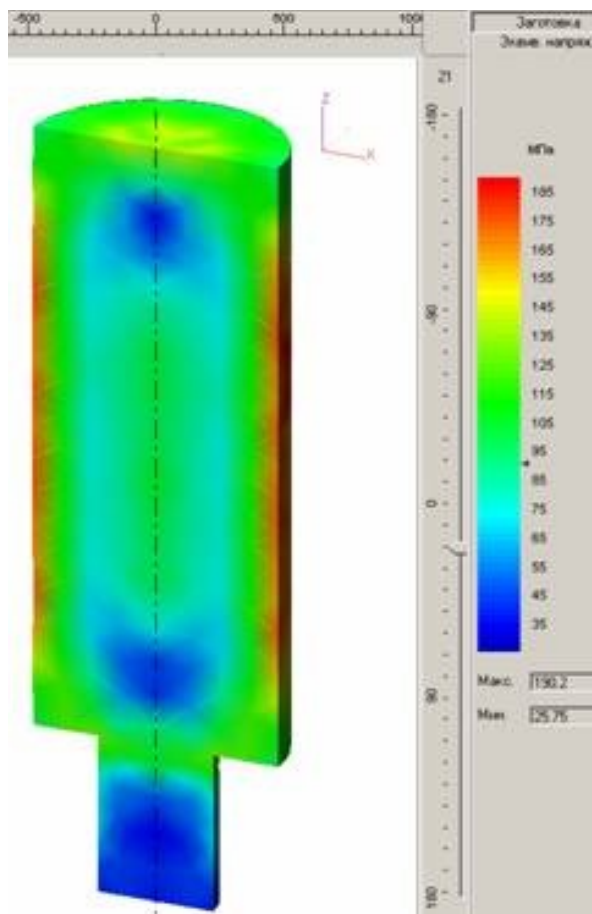


Рис. 2.50. Поле еквівалентної напруги в кінці операції нагріву з заданою інтенсивністю зміни температури. Період нагріву III

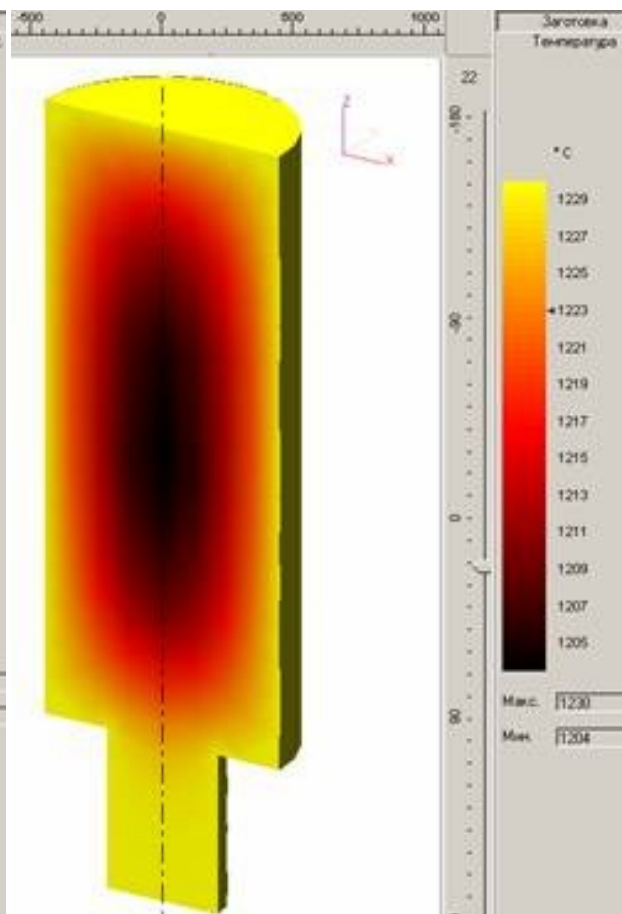


Рис. 2.51. Розподіл температурного поля по перерізу в кінці операції витримки. Період нагріву IV

**Операція осідання.** Моделювання операції осідання проводиться з використанням гідравлічного преса ПА-1345 (номінальна швидкість – 150 мм/с, максимальна сила – 500 МН) і нагрітого білетованного зливка (рис. 2.51). Максимальне відношення діаметра осаджуваної заготовки до висоти складає величину 2,3 (рис. 2.45), що є максимально допустимим значенням, при якому поковка не втрачає стійкості в процесі деформації. Оскільки геометрія інструментів і заготовки є симетричною, то для моделювання процесу в програмі QForm3D використовується тільки сектор з метою прискорення часу комп'ютерного розрахунку.

Розподіл температурного поля розрахований для початку моделювання операції осідання. Враховується охолодження на

повітрі при транспортуванні і від контакту з інструментом (рис. 2.52). Кінцева форма зображена на рис. 2.53.

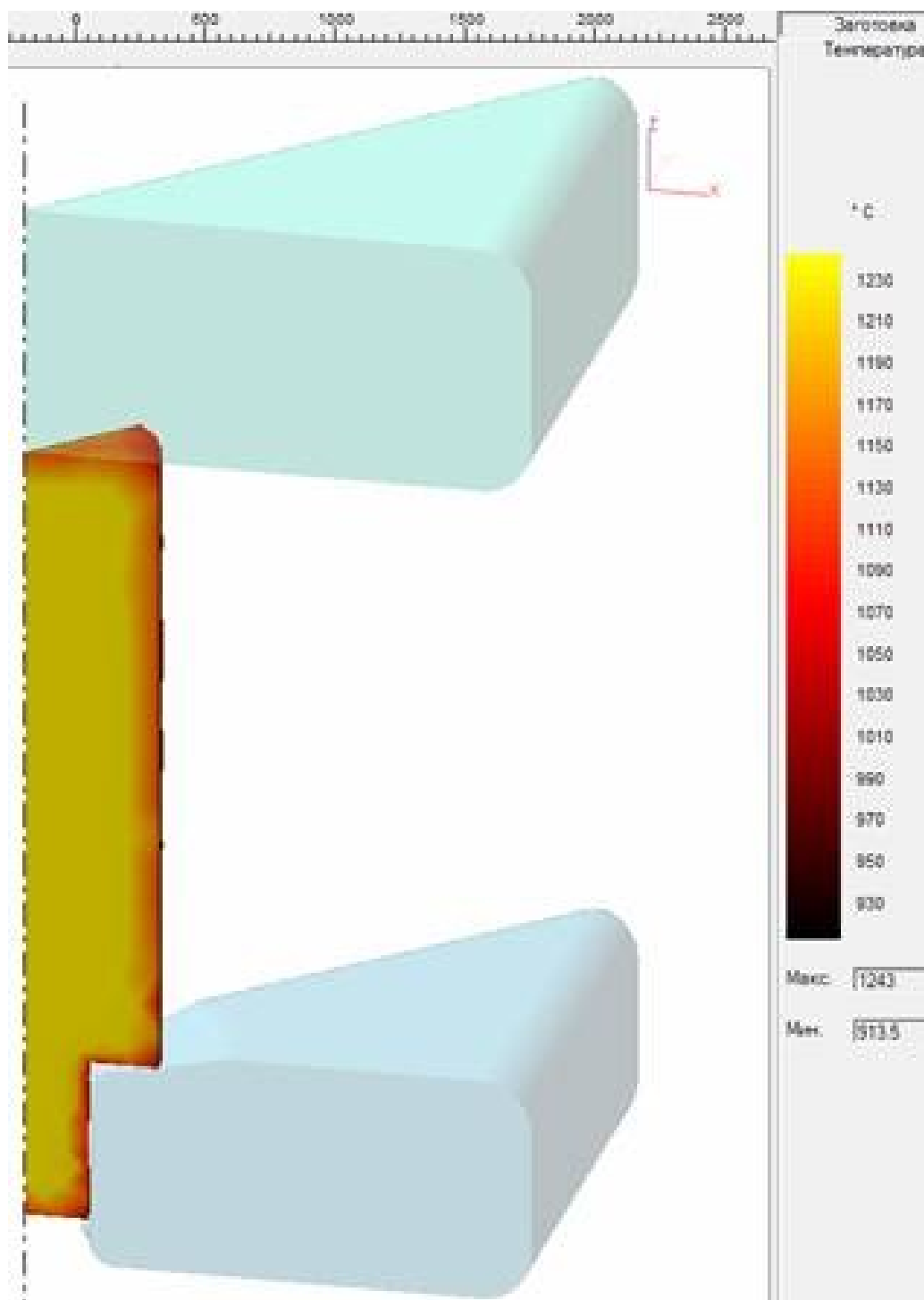


Рис. 2.52. Початок моделювання операції осідання, використання в розрахунку тільки геометричного сектора для економії часу моделювання. Показано розподіл температури по перерізу на початку деформації після охолодження на повітрі і в інструменті

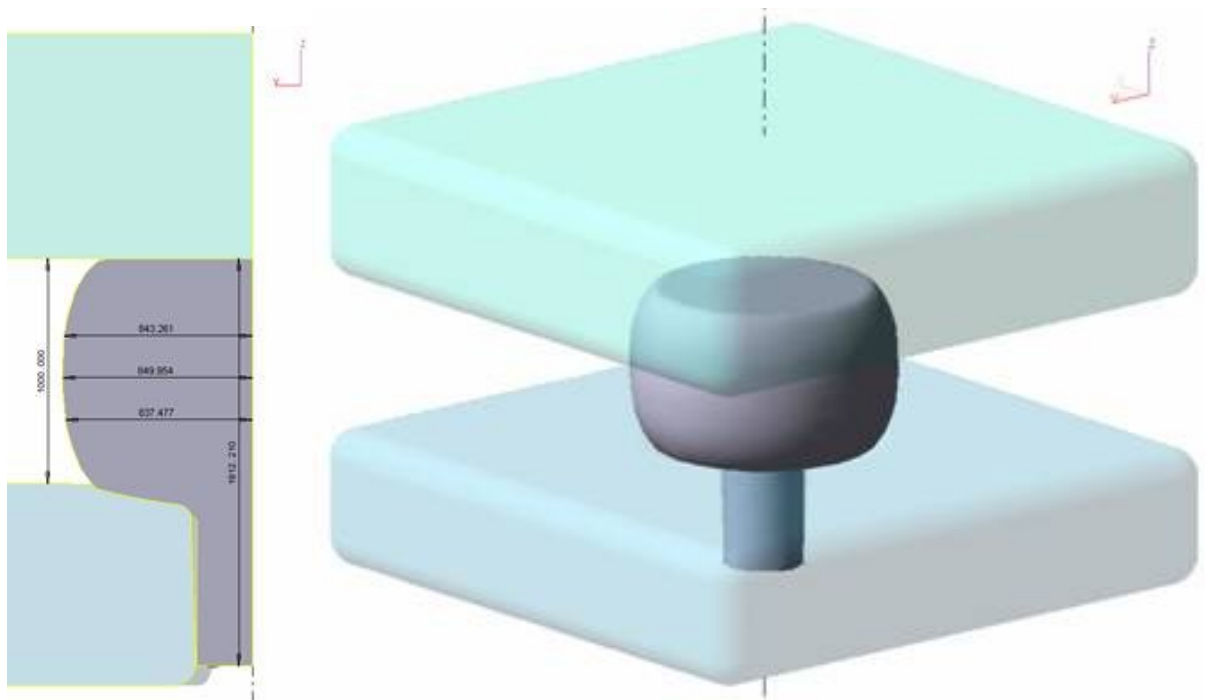


Рис. 2.53. Форма осадженої поковки, розміри нанесено автоматично за допомогою інструменту «Візир»

**Протягування у фасонних бойках.** Призначенням протягування є подовження заготовки за рахунок зменшення площі поперечного перерізу. Протягування сприяє усуненню внутрішніх дефектів (пустот) і покращує механічні властивості металу. Для забезпечення при протягуванні рівномірної деформації по перерізу і довжині, а також для більш повного усунення дефектів необхідно дотримуватися технологічних умов відносної подачі заготовки, обтискання, кантування і т. д. У минулому ці параметри розраховувалися, виходячи з відповідних рекомендацій і досвіду технолога.

Програмний комплекс QForm3D моделює необхідні режими вільного кування. Мета моделювання – визначення раціональних обтискань, кутів кантування і подач зливка при протягуванні (рис. 2.54) у фасонних бойках; визначення температури закінчення винесення і необхідності підігріву. Чим менша кількість переходів, тим інтенсивнішим є процес протягування і тим вищими техніко-економічними показниками роботи устаткування, засновані на оптимальних енергосилових параметрах.

Оскільки операції білетування, загортання цапфи, відрубання піддона є підготовчими і дають порівняно невеликий



ступінь деформації основної маси, у проведеному розрахунку ними нехтують.

Початкові дані (рис. 2.55):

- матеріал заготовки – 40ХМ;
- охолодження на повітрі – 120 с;
- температура інструментів – 300 °С;
- гідравлічний прес ПА-1345: номінальна швидкість – 150 мм/с; максимальна сила – 500 МН.

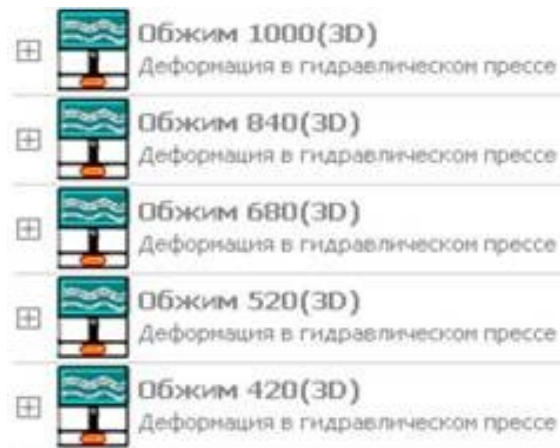


Рис. 2.54. Відображення призначеного ланцюжка операцій протягування в програмі QForm

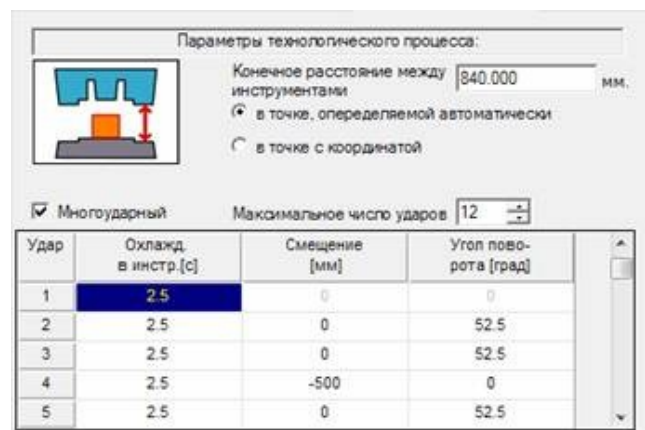


Рис. 2.55. Зображення вікна введення початкових даних. Кількість обтискувань (ударів), подача (зсув), час охолодження і поворот заготовки між ударами задаються у вигляді таблиці на етапі введення початкових даних. Показано на прикладі операції «Обтиск 840»

Проведено два варіанти моделювання процесу протягування (рис. 2.56) крупних зливків з принципово різною технологічною схемою (послідовністю обтискань, подачі і кантувань). При моделюванні варіантів використовувалася геометрія інструментів, показана на рис. 2.57.

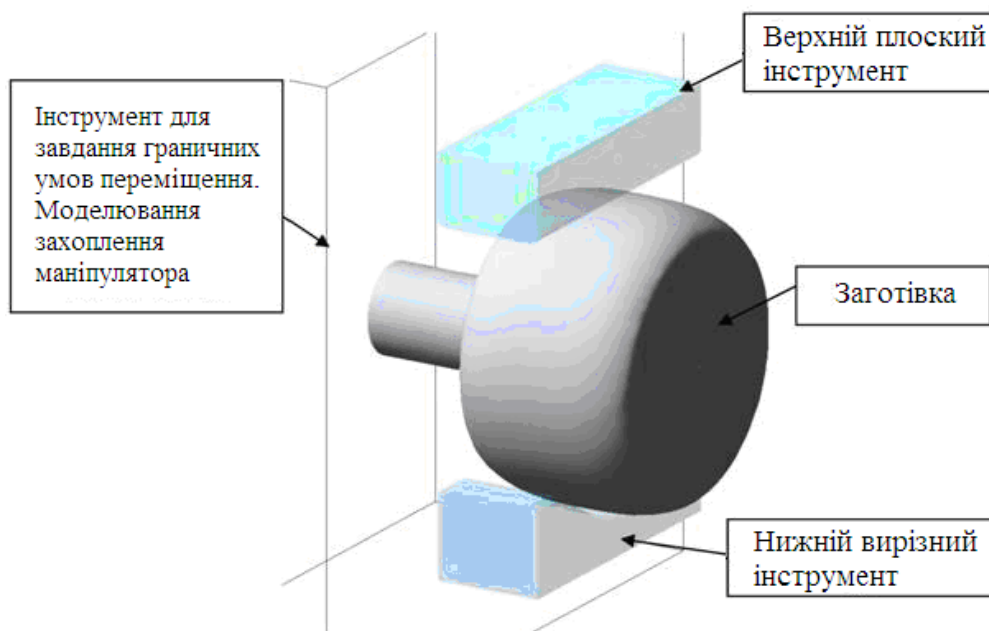


Рис. 2.56. Графічне вікно на початку моделювання першого обтискання протягування

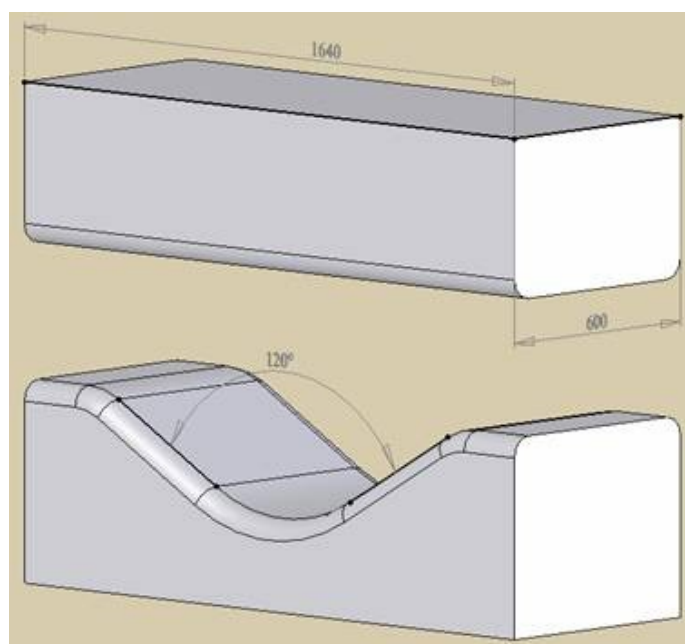


Рис. 2.57. Геометрія комбінованих бойків, кут вирізу нижнього інструменту складає  $120^\circ$

**Варіант 1.** Моделювання технологічної операції вільного кування повними проходженнями по всій довжині поковки при обтисканні на певну величину з постійною подачею  $L_0 = 500$  мм і кантуванням після проходження на кут  $\lambda = 90^\circ$ .

QForm3D дозволяє спостерігати формозміну заготовки і всі необхідні параметри напружено-деформованого стану в будь-який момент розрахунку, не зупиняючи його. Зсув заготовки і її кантування задаються у вигляді таблиці (рис. 2.58).

Нижче у вигляді таблиці зображена форма заготовки після кожного обтискання для розрахунку операції «Обтиск 1000» (рис. 2.59). Ввімкнено режим відображення синім кольором контакту інструменту і заготовки. Можливим є моделювання з використанням інших значень кута повороту залежно від конкретної ситуації, наприклад кування «по гребінцях».

Удар	Охлажд. на возд.[с]	Охлажд. в инстр.[с]	Смещение [мм]	Угол поворота [град]
1	15	2.5	0	0
2	0	2.5	-500	0
3	0	2.5	500	90
4	0	2.5	-500	0
5	0	2.5	500	90

Рис. 2.58. Табличне задавання подачі (зсуву) і кантування заготовки на прикладі перших 4-х обтискань. Варіант 1

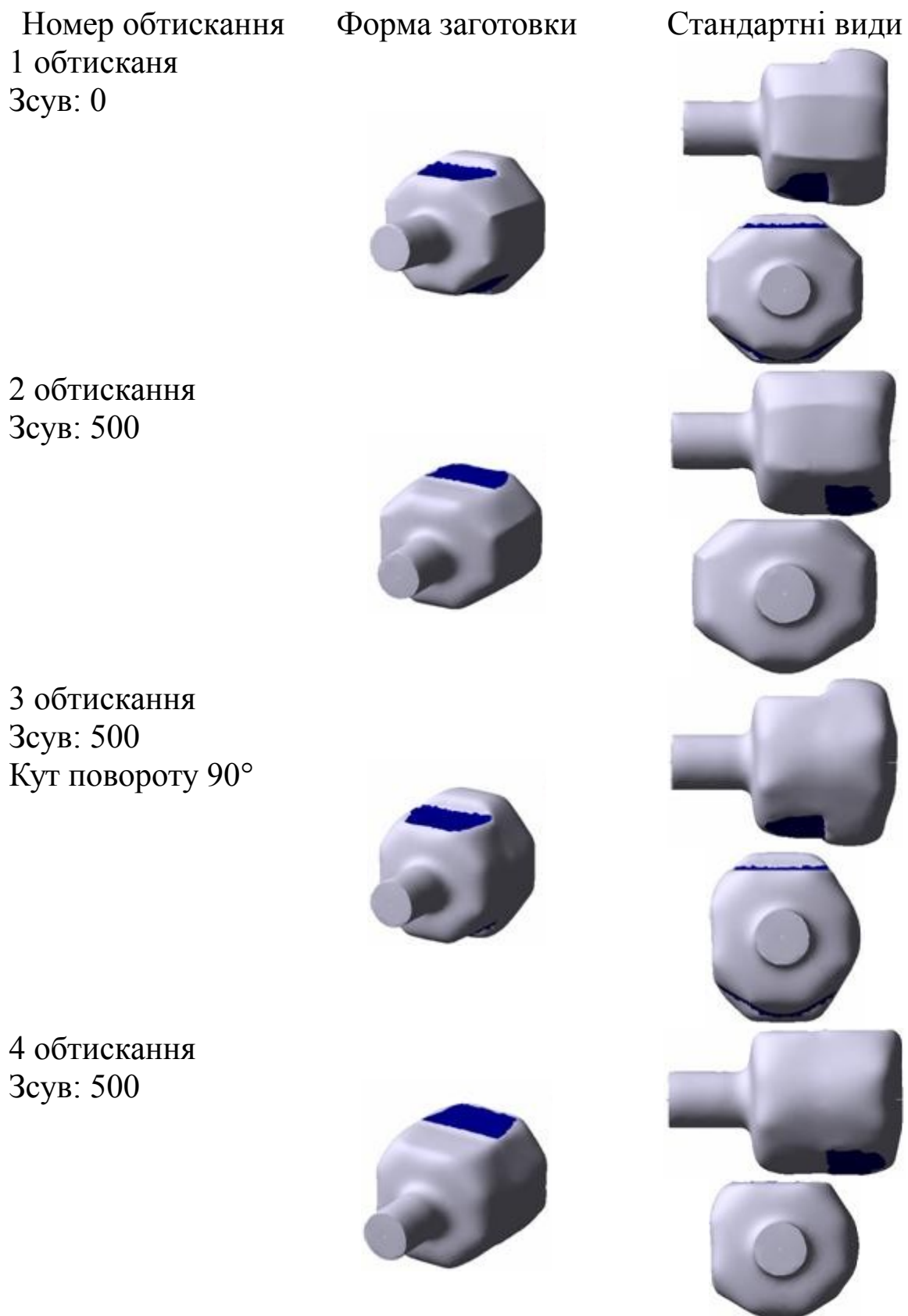


Рис. 2.59. Формозміна і зсув заготовки між обтисканнями операції «Обтиск 1000». Синім кольором позначено контакт інструменту з заготовкою. Варіант 1

За розподілом деформації можна судити про ступінь опрацювання структури поковки (рис. 2.60, 2.61).

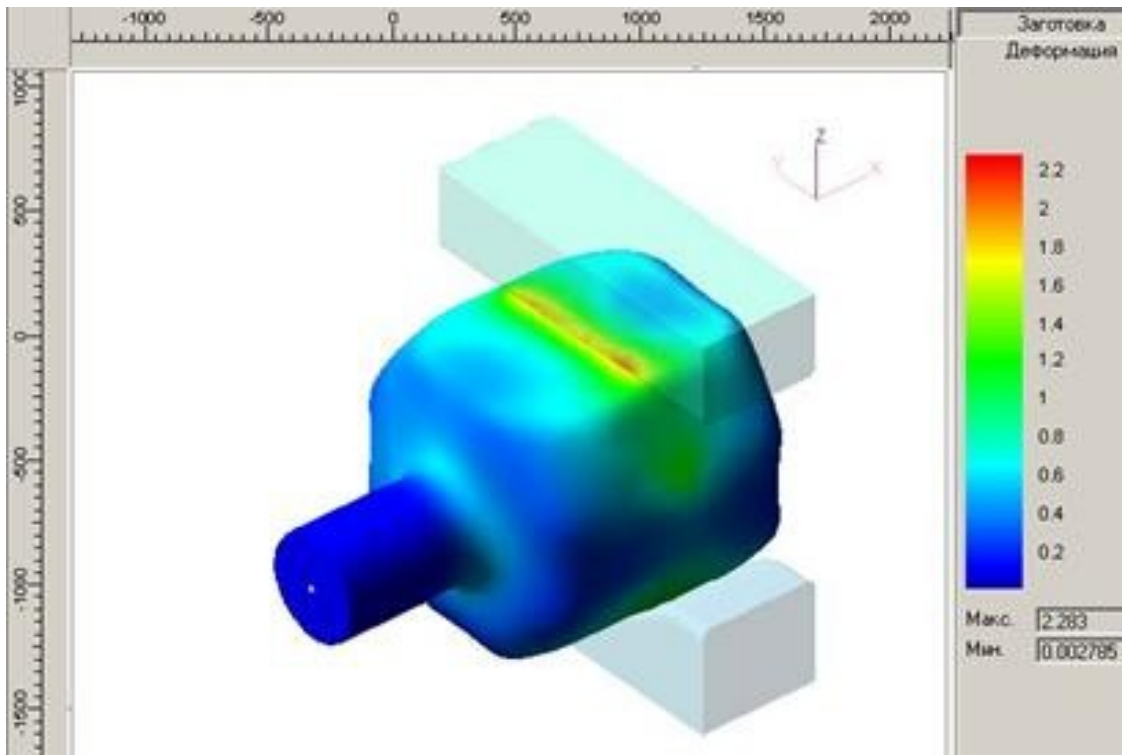


Рис. 2.60. Розподіл деформації в кінці операції «Обтиск 1000»

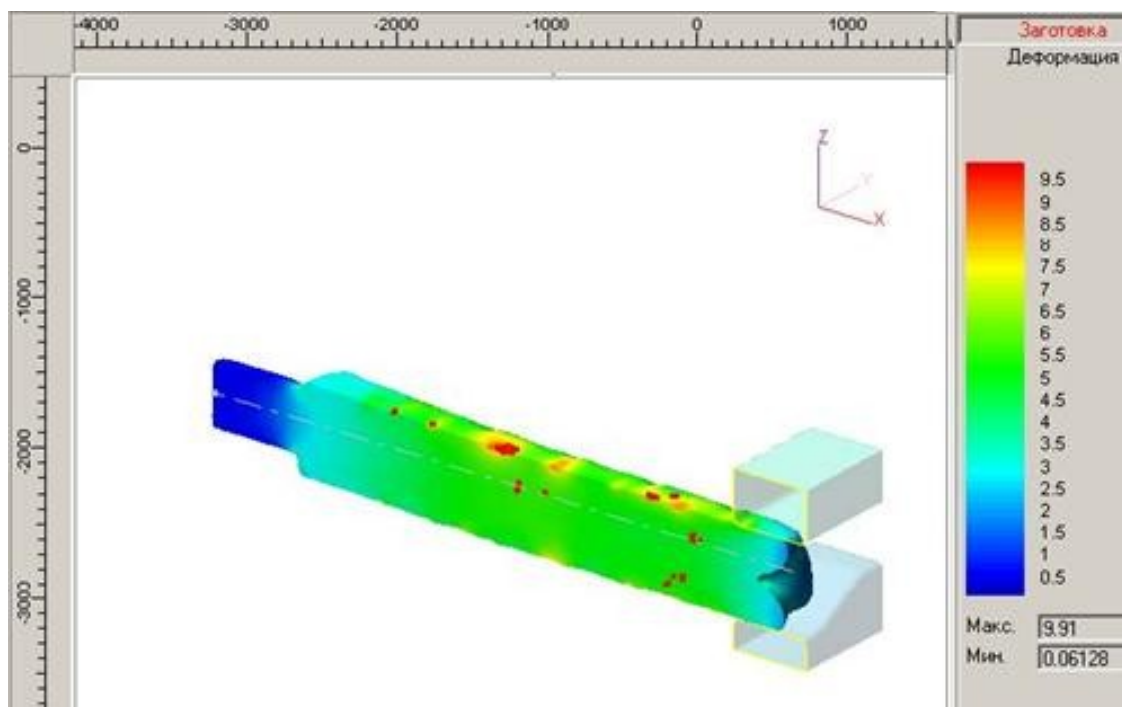


Рис. 2.61. Переріз поковки вертикальною площиною в кінці операції «Обтиск 420». Показано розподіл поля деформації

**Варіант 2.** Моделювання технологічної операції вільного кування з обтисканням на певну величину, кантуванням на  $\lambda = 52,5^\circ$ , подальшим обтисканням до отримання необхідної форми перерізу, подача на  $L_0 = 500$  мм.

Особливість протягування комбінованими бойками полягає в тому, що плинність металу уздовж подовжньої осі заготовки під верхнім плоским і нижнім вирізним бойками неоднакова. Тому, щоб уникнути прогину поковки в бік вирізного бойка, який дає менше витягнення, найдоцільніше при протягуванні подавати поковку під бойки на величину  $L_0$ , обтискати на заданий розмір, кантувати на певний кут  $\lambda$ , знову обтискати і так далі до отримання необхідної форми перерізу, потім проводити наступну подачу і повторювати процес. Отримати з заготовки діаметром  $D_0$  поковку діаметром  $d_0$  (діаметр кола, вписаного в переріз отриманої поковки) можна за допомогою нескінченної великої кількості режимів протягування. Проте раціональним режимом буде той, який дозволить отримати поковки за мінімальну кількість обтискань і мінімальний сумарний кут кантування.

У загальному випадку для протягування кожної конкретної поковки повинна існувати своя послідовність обтискань, подач і кантувань, що призводить до отримання поковки заданих розмірів за мінімальний час. Доцільно на кожній подачі протягування з діаметра  $D_0$  до діаметра  $d_0$  розбити на ряд подібних циклів (циклом називається така послідовність кантувань, яка дозволяє для певного діапазону відносних обтискань отримати в перерізі поковки заданий багатокутник). Повторення циклу слід завжди приводити до того самого багатокутника, для чого необхідно, щоб всі обтискання усередині циклу здійснювалися до одного діаметра  $d_i$ .

Виходячи з викладених рекомендацій виконується моделювання технологічного процесу з постійною подачею  $L_0 = 500$  мм і кутом кантування  $\lambda = 52,5^\circ$  протягування в комбінованих бойках з кутом вирізу  $120^\circ$ .

Після серії обтискання за заданою технологічною схемою (рис. 2.62) стримують геометричну форму (рис. 2.63, 2.64) і відповідний розподіл деформації по перерізу (рис. 2.65).

Удар	Охлажд. в INSTR.[с]	Смещение [мм]	Угол пово- рота [град]
1	2.5	0	0
2	2.5	0	52.5
3	2.5	0	52.5
4	2.5	-500	0

Рис. 2.62. Кількість обтискань (ударів), час охолодження, подача (зсув) і поворот заготовки між ударами задаються у вигляді таблиці на етапі введення початкових даних операції «Обтиск 420». Показано для перших 4-х обтискань

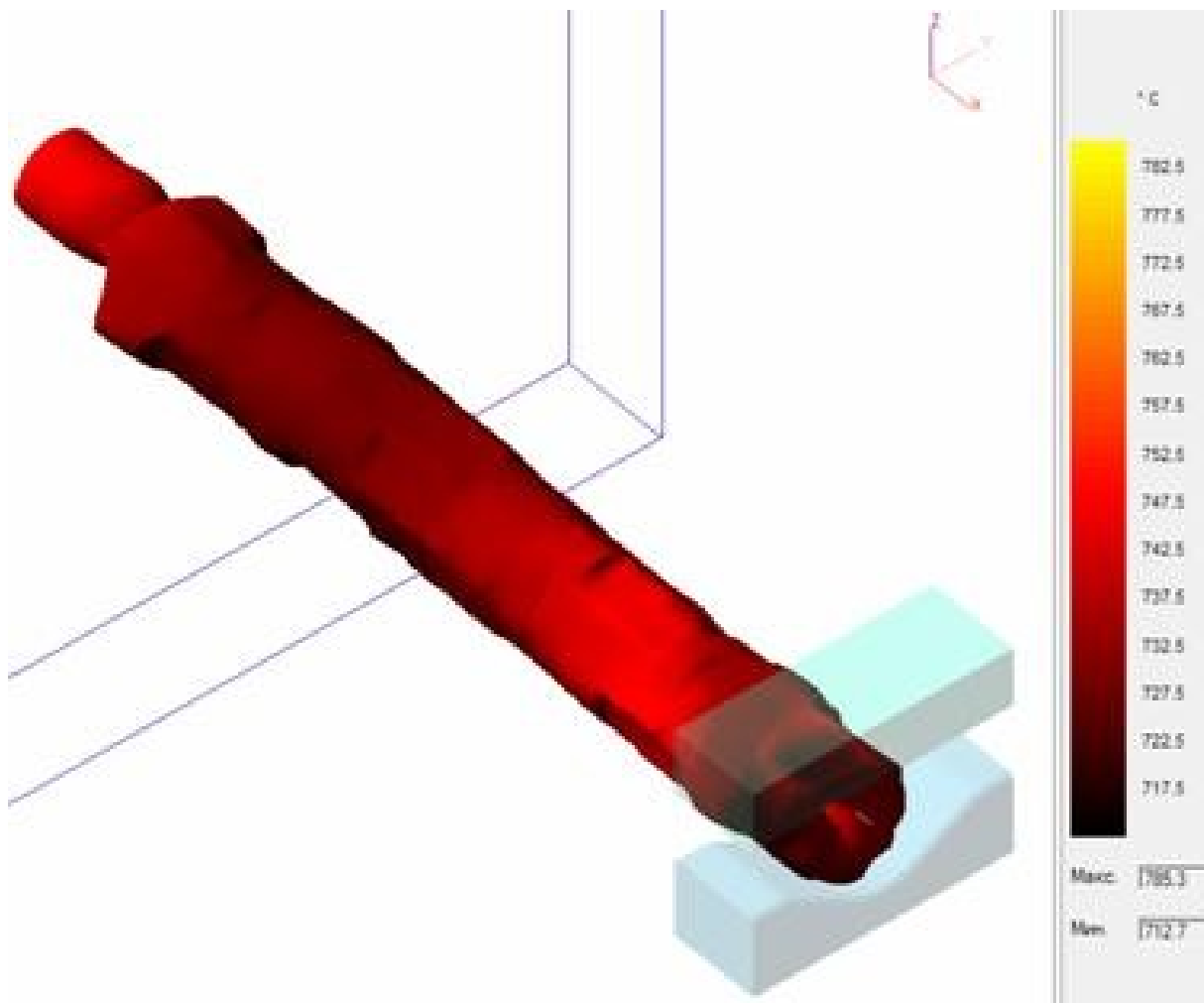


Рис. 2.63. Поле температури в кінці операції «Обтиск 420». За розподілом температури можна судити про необхідність підігріву поковки

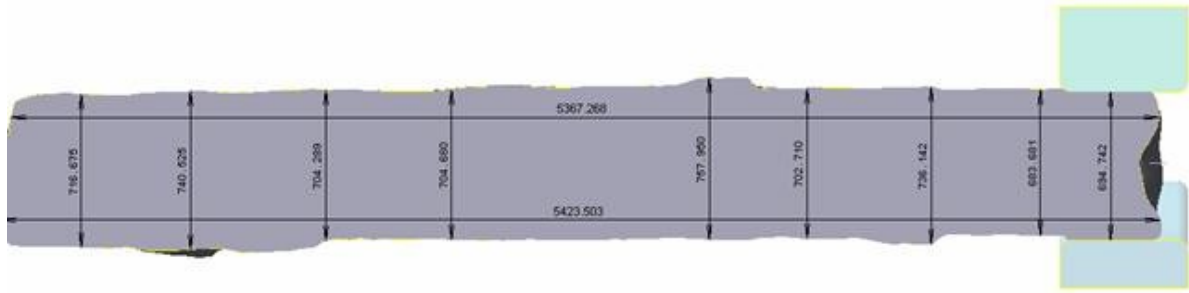


Рис. 2.64. Переріз поковки в кінці операції «Обтиск 420»

Розподіл деформації (рис. 2.65) показує досягнення необхідного опрацювання структури по всьому перерізу поковки, що є найважливішою метою операції протягування.

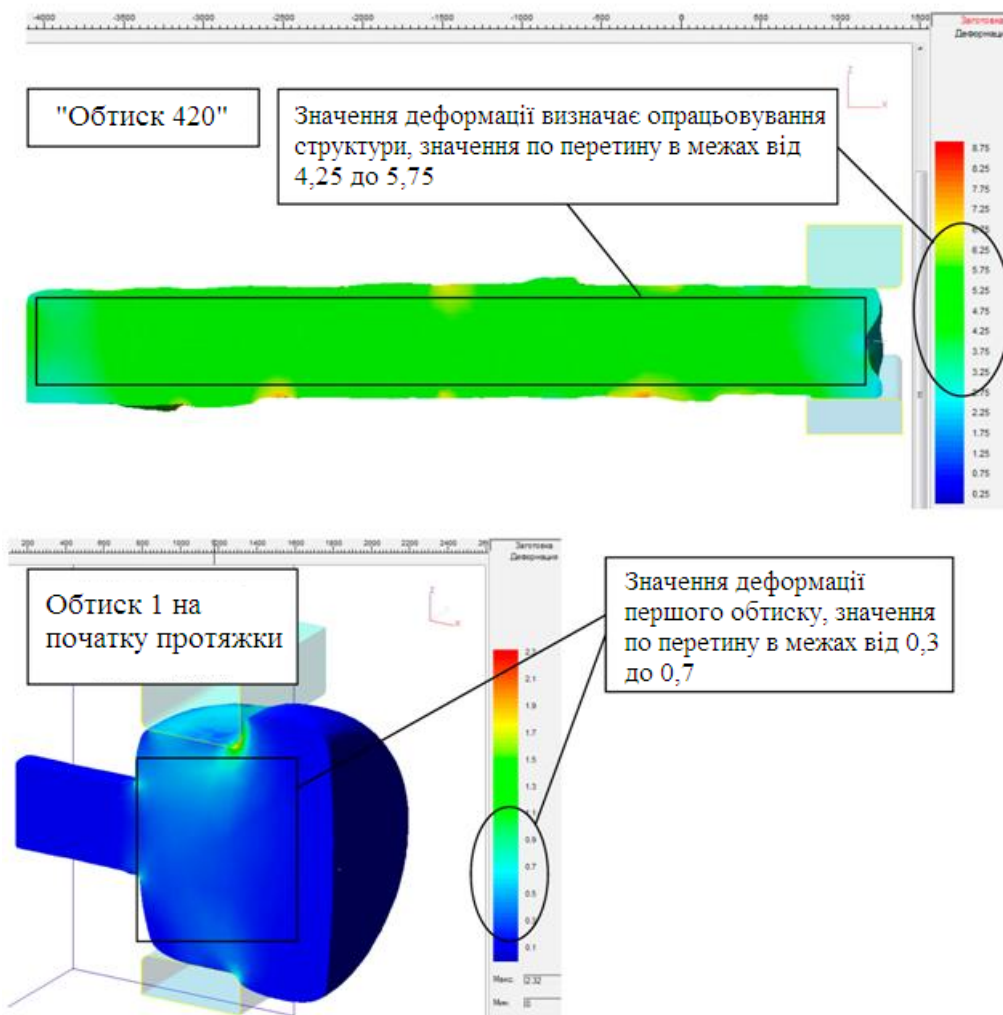


Рис. 2.65. Розподіл деформації по перерізу поковки в кінці операції «Обтиск 420» і, для порівняння, на першому обтисканні всього технологічного ланцюжка



Раціональним режимом вільного кування є той, який дозволить отримати поковку необхідного перерізу і довжини за мінімальну кількість обтискань і мінімальний сумарний кут кантування. Виходячи з отриманих результатів моделювання оптимальну форму перерізу (близька до кола) отримують при технологічному режимі варіанта 2 (рис. 2.66).

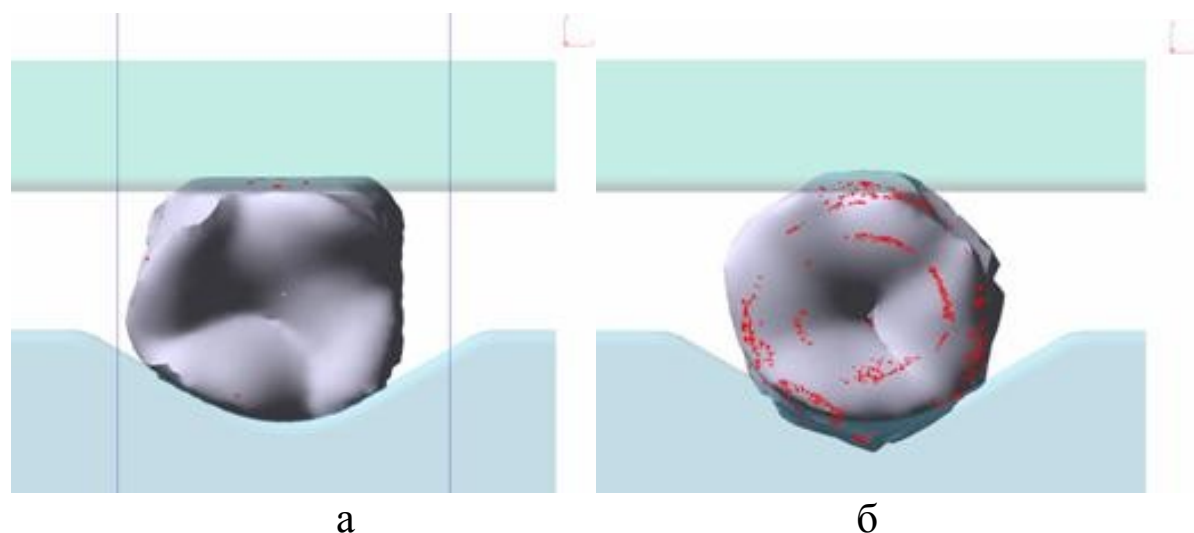


Рис. 2.66. Порівняння кінцевої форми поковки для двох розглянутих варіантів моделювання технології:  
а – варіант 1; б – варіант 2

**Визначення ступеня деформації (уковування) як параметра оцінки розповсюдження деформації усередині зливка, опрацювання дефектів.** Великі величини обтискання при протягуванні сприяють проникненню деформацій до осі заготовки і підвищенню щільності металу в центральних зонах із заваркою осьових дірчастостей і дефектів, проте величини обтискання визначаються запасом пластичності сталей. За допомогою QForm3D можна визначати проковування різних за формою і розмірами дефектів.

Мета варіантів моделювання – співвідношення ступеня деформації (уковування) зливка для операцій вільного кування і опрацювання дефектів макроструктури різної величини по центру зливка (пористість, дірчастість). Для моделювання дефектів використовується геометрія з заздалегідь зробленими сферичними порожнинами різного діаметра (рис. 2.67, а) і подовжньою порожниною по осі зливка (рис. 2.67, б), тим самим,

спостерігаючи ступінь деформації і зміну геометрії порожнини, визначається величина уковування і можливість усунення дефекту з певним розміром.

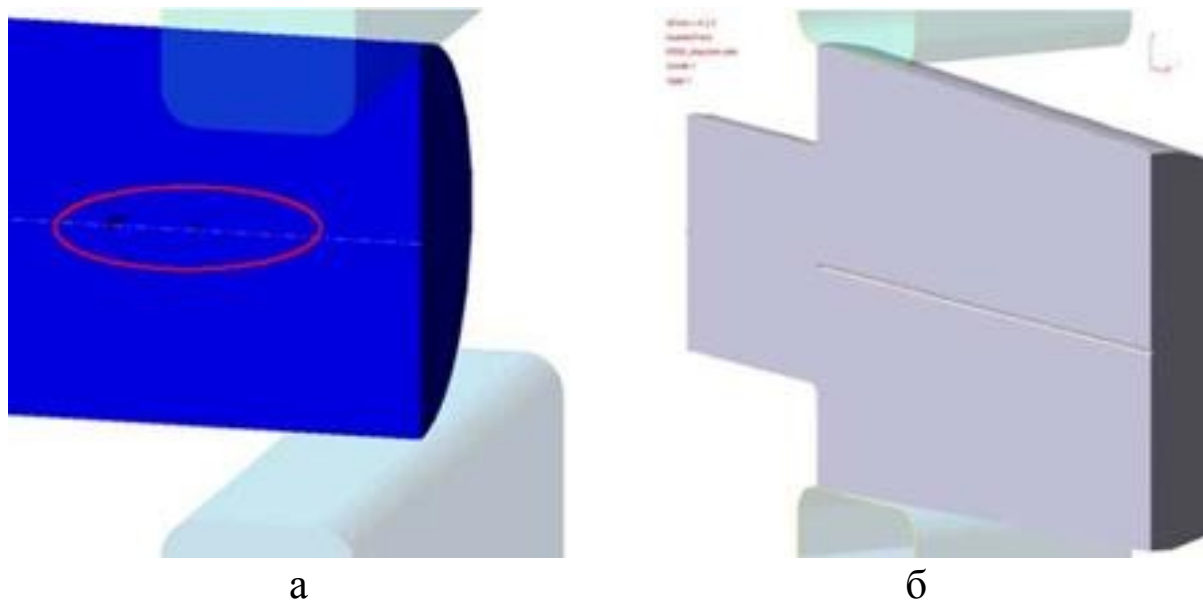


Рис. 2.67. Види дефектів для моделювання: *а* – сферичні порожнини різного діаметра усередині зливка; *б* – подовжня порожнина усередині зливка

**Варіант 1:** сферичні порожнини різного діаметра усередині зливка (рис. 2.67, а).

**Варіант 2:** подовжня порожнина усередині злитка (рис. 2.67, б).

Початкові дані:

- устаткування – гідравлічний прес;
- швидкість – 0,08 м/с;
- максимальная сила – 500 МН;
- матеріал заготовки – 55NiCrMoV6;
- початкова температура – 1200 °С;
- температура інструменту – 300 °С;
- охолодження в інструменті – 60 с.

На рис. 2.68 наведено деформацію сферичних порожнин усередині зливка, а на рис. 2.69 показано вид зливка на початку першого обтискання.

Автоматичне згущування сітки КЕ в місцях складної геометрії зображено на рис. 2.70.

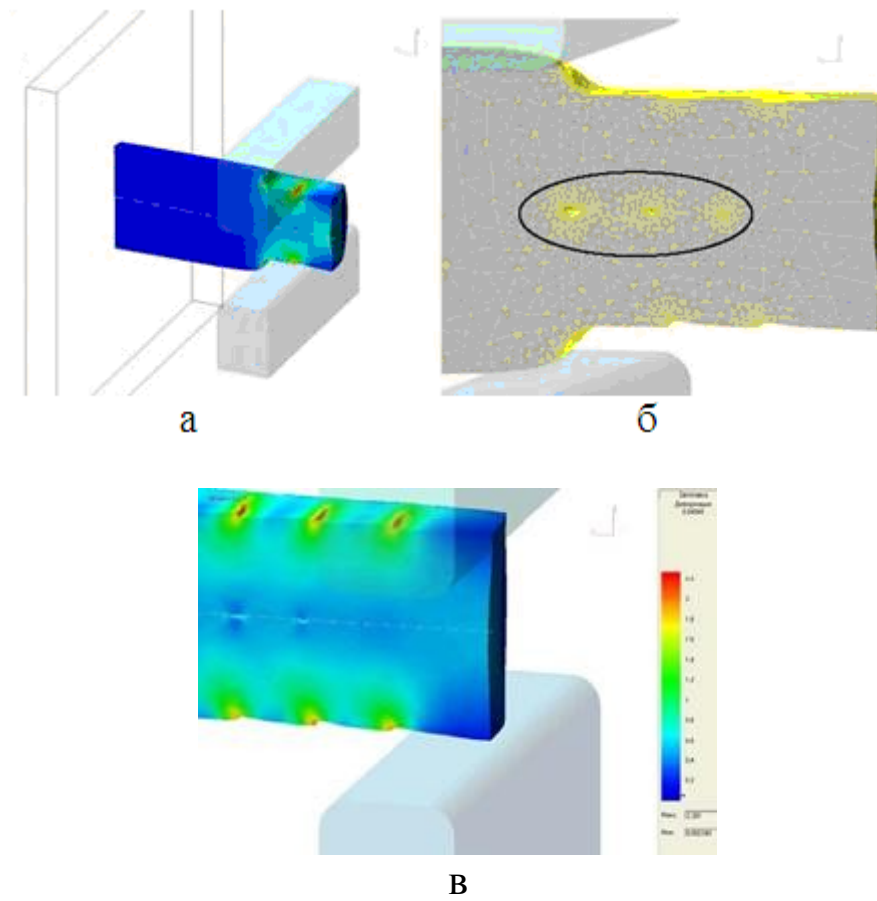


Рис. 2.68. Деформація сферичних порожнин усередині зливка: *а* – моделювання захоплення зливка; *б* – кінцево-елементна сітка в місцях закритих порожнин різної величини усередині поковки; *в* – розподіл ступеня деформації на одному з обтискань кування

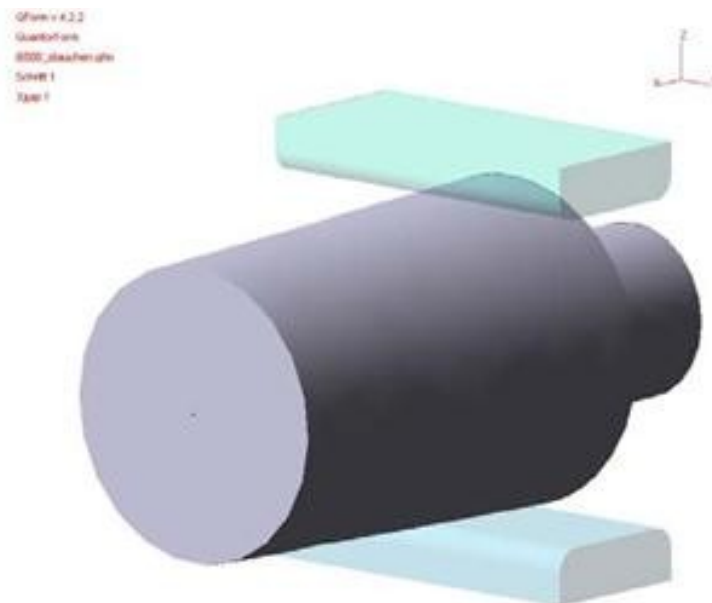


Рис. 2.69. Зливок на початку першого обтискання

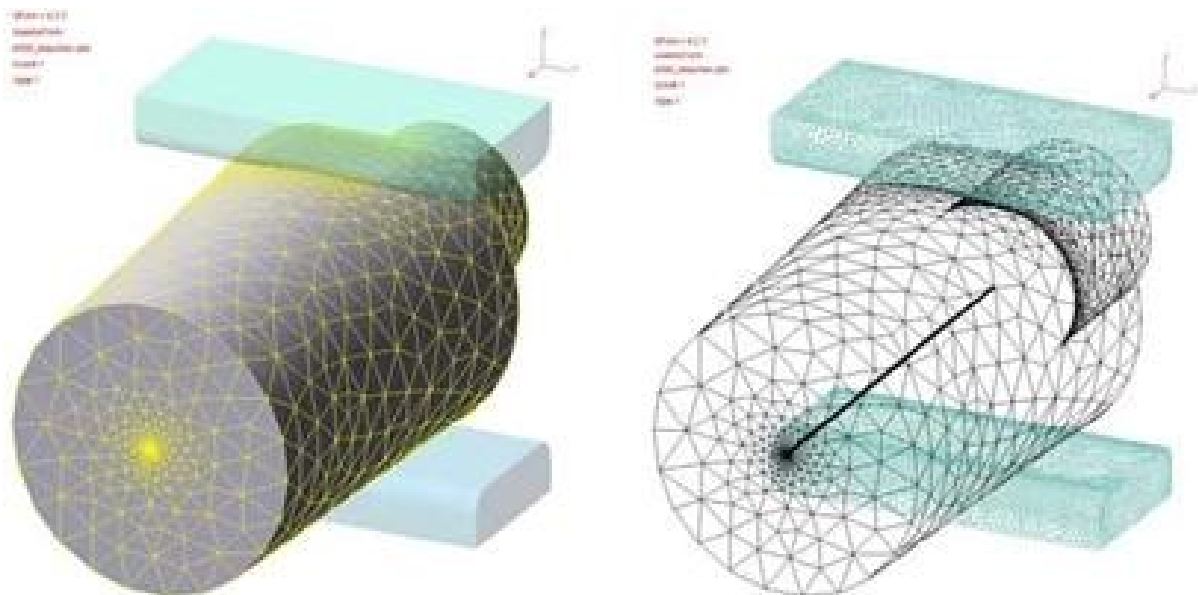


Рис. 2.70. Автоматичне згущування сітки КЕ в місцях складної геометрії. Щільність сітки контролюється спеціальним алгоритмом адаптивного розбиття

Виходячи з отриманого розподілу ступеня деформації по перерізу поковки і визначення місць модифікації сітки (рис. 2.71) можна судити про опрацювання макроструктури.

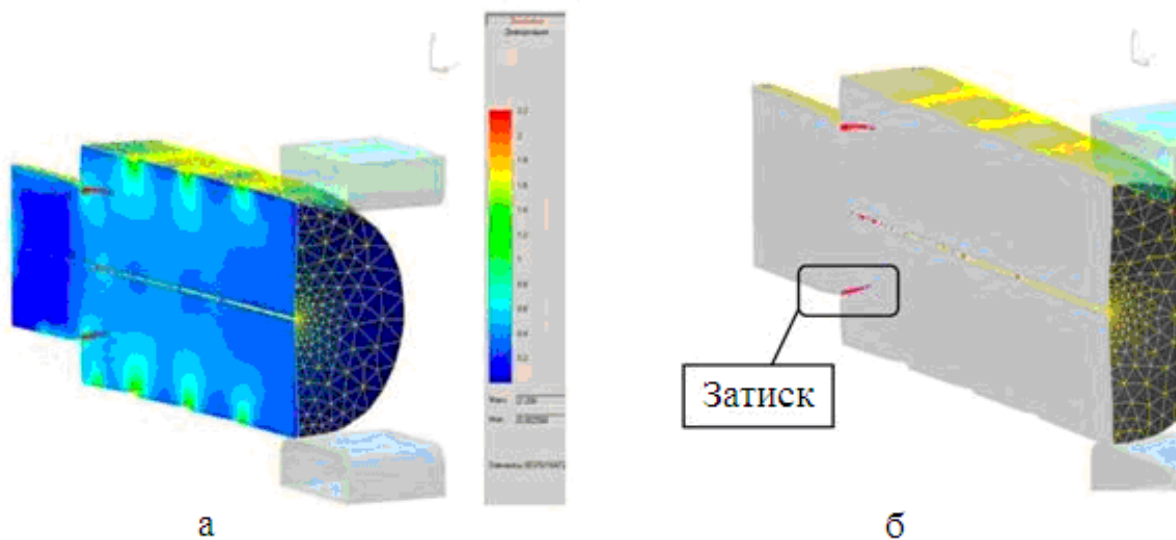


Рис. 2.71. Результати моделювання: *а* – розподіл поля деформації усередині поковки у вигляді заливки; *б* – подовжня порожнина на етапі вільного кування. Червоними точками показуються місця модифікації сітки, у даному випадку – «приковування» дефекту макроструктури

Утворення затиску, визначене моделюванням і помічене червоними точками в області захоплення зливка (рис. 2.71, б), указує на неправильно розроблену послідовність обтискань, подач і кантувань заготовки. Шляхом зміни технологічного процесу з перевіркою моделюванням можна добитися усунення цього дефекту.

## 2.9. Селективне лазерне спікання

*Селективне лазерне спікання* (SLS) – це пошарове спікання лазерним випромінюванням порошкового матеріалу. Метод SLS був винайдений Карлом Декартом (Carl Deckard) у 1986 р. Виробники установок селективного лазерного спікання пропонують широкий асортимент матеріалів: термопласти, зокрема композитні; еластичні термопласти; термопласти для отримання випалюваних моделей.

Як процес, селективне лазерне спікання починається тоді, коли дуже тонкий шар оплавленого при нагріві порошку укладається в робочу камеру циліндрової форми в процесі технологічної операції.

Лазер використовують для спікання порошку, який знаходиться усередині межі контура робочої камери. Лазер підвищує температуру порошку до точки плавлення, відбувається часткове спікання і формування у тверду масу. Інтенсивність променя змінюється так, щоб розплавляти порошок тільки в зонах, обмежених геометрією конструкції.

Як тільки лазер обробить весь шар порошку в даному перерізі матеріалу, тут же насипається новий тонкий шар і процес повторюється. Потім деталь видаляється з зони обробки і вільний порошок витрушується. SLS-деталі можуть бути отримані порошком з різними розмірами зерен залежно від остаточного застосування деталі.

Схема отримання тривимірного твердотілого виробу пошаровим нарощуванням за способом селективного лазерного спікання наведена на рис. 2.72.

Для виготовлення металевих формоутворювальних вставок застосовують композитні матеріали – металевий порошок з полімерним наповнювачем. Спікання «йде» по полімерному наповнювачеві. Це дуже важливо для забезпечення точності

форми, дозволяє виготовляти формоутворюючі з мінімальним припуском.

Наступний етап – інфільтрація (просочення) бронзою вже спеченої в установці моделі. Цей процес здійснюють поза установкою. Коли модель готова, вона витягується з камери, а надлишки порошку видаляються струшуванням або зачищенням спеціальним шпателем.

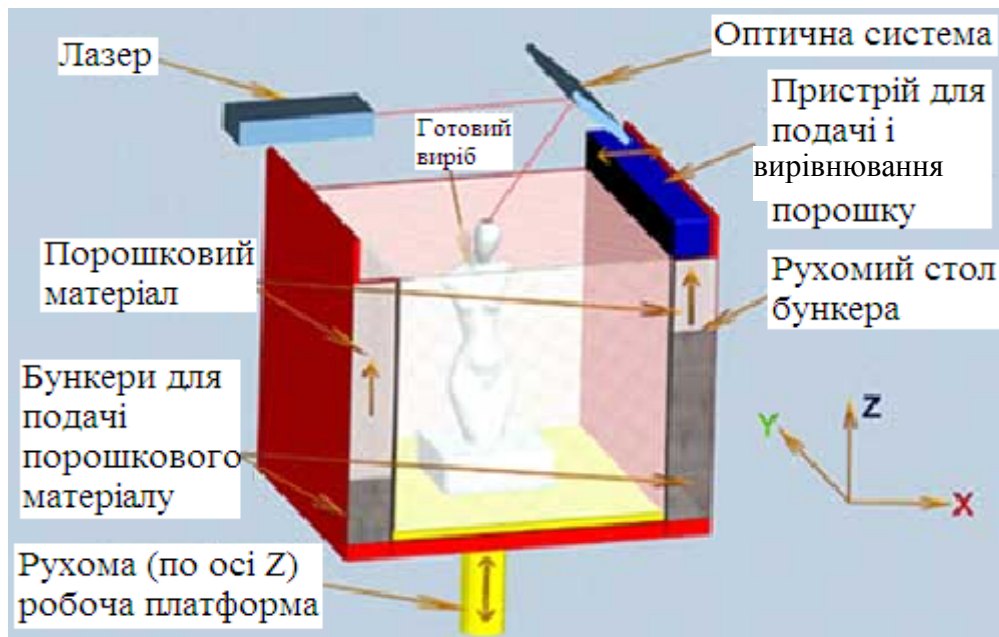


Рис. 2.72. Схема отримання тривимірного твердотілого виробу пошаровим нарощуванням за способом селективного лазерного спікання

Використання широкого спектра недорогих і нетоксичних матеріалів (порошкові полімери, ливарний віск, нейлон, кераміка, металеві порошки), низькі деформації і напруга, можливість одночасно робити відразу декілька моделей в одній камері – все це забезпечує SLS досить високі рейтинги на ринку систем швидкого прототипування. Проте при цьому отримані вироби мають шорстку і пористу структуру, а при зміні матеріалу потрібне чищення всієї камери. Вартість установок – близько 400 тис. дол.

## 2.10. 3D-принтери

**AF** – Additive Fabrication, прийнята в англomовній літературі абрeвіатура словосполучення, що означає виготовлення виробу шляхом «додавання» (additive) матеріалу, на відміну від традиційних технологій механообробки, в основі яких лежить принцип «віднімання» («зайвого») матеріалу з заготовки.

Адитивні технології припускають формування деталі шляхом послідовного «нарощування» матеріалу шар за шаром. У якості модельних матеріалів використовуються рідкі, порошкові, ниткоподібні полімери, ливарний віск, листові матеріали – металопрокат, папір, ПВХ-плівка, гіпсові композиції, плакований ливарний пісок і ряд інших.

За традицією ці технології часто називають «*технологіями швидкого прототипування*» або *RP-технологіями* (від Rapid Prototyping), проте ця первинна назва дуже швидко застаріла, оскільки за часів зародження RP-технологій ніхто не міг припустити, що вони так швидко стануть технологіями не стільки для виготовлення моделей і макетів, скільки для виготовлення кінцевих продуктів – зокрема серійних, до яких термін «прототип» застосовувати некоректно.

Протез колінного або тазостегнового суглоба, вирощений з порошку титанового сплаву і встановлений пацієнтові, ніяк не можна назвати прототипом – це цілком кінцевий продукт, так само як і прес-форма, вирощена з інструментальної сталі, не є прототипом. Особливо швидко цей процес розвивається в аерокосмічній галузі (виготовлення штучних і дрібносерійних деталей із спеціальних сплавів), у медицині, зокрема в хірургії, протезуванні, стоматології (інструменти, імпланти, протези т. д.), в інструментальній промисловості і ряді інших галузей.

AF-технології цілком справедливо називають технологіями XXI ст. і, схоже, зараз вже нікого не потрібно в цьому переконувати – достатньо лише поглянути на статистику. У своєму щорічному огляді Terry Wohlers – засновник однойменної консалтинго-аналітичної компанії – наводить такі дані, що характеризують стан справ у галузі RP-технологій:

- за чотири роки зростання інвестицій у RP-галузі склало 116 %;

- за період з 1993 по 2014 рр. щорічні продажі машин збільшилися більш ніж у 30 разів; це пов'язано з масовим впровадженням систем твердотілого моделювання; за чотири роки кількість (легальних) інсталяцій САD-програм подвоїлася; відношення кількості «робочих місць» конструктора до АF-машин склало 83:1; АF-машини поставлено в 67 країн світу. Причому 71 % парку машин зосереджений у шести країнах: США, Німеччина, Великобританія, Франція, Японія, Італія; 72 % загальної кількості проданих за чотири роки АF-машин складають відносно недорогі 3D-принтери;

- за остані роки зростання продажів машин у Європі щорічно складає 34 % (порівняно з минулим роком). До Німеччини, Франції, Італії і Великобританії поставлено більше 5000 АF-машин.

І Terry Wohlers, і багато інших аналітиків відзначають зростаючу роль АF-технологій не тільки в моделюванні і прототипуванні, але і у виготовленні кінцевої продукції. Особлива роль відводиться АF-системам, що «вирощують» деталі з металевих порошкових композицій (технології EOS, MTT, Concept Laser, Arcam, LENS та ін.). Ряд дослідників доводить економічну і особливо екологічну ефективність застосування АF-технологій для отримання металевих виробів.

До найбільш популярних технологій Terry Wohlers відносить (черговість вельми умовна): PolyJet (багатоструминне нанесення матеріалу і затвердіння шару ультрафіолетовою (УФ) лампою, типу Objet і 3D Systems); SLS (лазерне спікання порошків типу EOS і 3D Systems): класична лазерна стереолітографія (3D Systems); FDM (побудова моделі за допомогою ниткоподібних ABS-пластиків, типу Stratasys).

За кількістю проданих машин безумовним лідером в останні роки є компанія Stratasys. За рік поставлено 2169 машин (зростання за рік 26 %), причому близько 2000 з них припадає на найдешевшу модель 3D-принтера Dimension (ціна в Європі близько 23 тис. євро).

Друге місце за продажами упевнено утримує ZCorporation: за рік продано 1022 машини. Ці машини через їхню дешевизну знайшли широке застосування в навчальних закладах, дизайнерських компаніях, архітектурних, макетних майстернях.



Проте, не дивлячись на привабливість за ціною, ці машини через особливості робочого процесу можуть вирішувати далеко не всі завдання АF-технологій, вони закривають лише певну нішу, і значущість інших технологій пошарового синтезу від цього аніскільки не зменшується. 3D-принтери «відтягнули» на себе значну кількість робіт з виготовлення моделей, які раніше вимушено доводилося виконувати на дорогих SLA- і SLS-машинах, залишивши останнім вирішення більш складних і відповідальних завдань, де їх застосування є економічно більш виправданим. Проте 3D-принтери залишаються найпопулярнішою, продаваною і комерційно привабливою для виробників категорією АF-машин.

Потрібно сказати, що саме поняття 3D-принтер вельми умовне і важко абсолютно точно визначити, яку АF-машину слід віднести до категорії 3D-принтерів, а яку ні. Однозначних критеріїв поки не сформульовано, у класифікації АF-машин досі панує якась невизначеність. Ні за застосовуваною технологією, ні за використовуваними матеріалами, ні за розмірами робочої платформи, ні за назвою фірми неможливо однозначно сказати, чи є та або інша машина 3D-принтером. Скажімо, машини ZCorp. і Voxeljet працюють за схожим принципом: пошарове «склеювання» частинок порошкових матеріалів за рахунок зв'язуючого складу, що уприскується на поверхню шару через спеціальні форсунки. Проте машини Voxeljet вартістю 500÷800 тис. євро не розглядають як 3D-принтери, а машини ZCorp. – так. Те саме і з назвами або брендами. Не можна сказати, що Objet – це 3D-принтер, тому що у фірми Objet Geometris є і модель Eden 250 – невелика офісна машина вартістю близько 50 тис. євро, і модель Connex 500 – хоча теж офісна, але вартістю за 200 тис. євро. Stratasys теж має у своїй лінійці як машину Dimension, яка принаймні інтуїтивно сприймається як класичний 3D-принтер, так і потужну машину FDM 900 тс вартістю 250 тис. євро. Деякі автори називають 3D-принтерами всі аддитивні машини. Деякі виділяють окремо стереолітографічні і SLS-машини, підкреслюючи їхнє «аристократичне походження» у зв'язку з наявністю лазера, а всі останні «записують» у 3D-принтери. Деякі не говорять прямо, але мають на увазі під 3D-принтерами машини ZCorp. і Stratasys, а також все, що нижче за

ціною, точністю побудови і чистотою поверхні, ніж у перших двох.

Мабуть, єдиним критерієм, за допомогою якого більш-менш об'єктивно визначають приналежність машини до сімейства 3D-принтерів, є ціна. Більшість користувачів мають на увазі під 3D-принтером AF-машину з ціною нижче 50 тис. дол., яку (теж, втім, дуже умовно) можна назвати Desktop – настільною або «офісною», на протизагу солідним системам типу Sinterstation або EOS P 700, що вимагають для інсталяції спеціально обладнаних приміщень. Але і тут не обійдеться без виключень. Наприклад, машину ProJet 3000 фірм 3D Systems самі представники компанії називають 3D-принтером, хоча ціна її в Європі складає 60÷70 тис. євро.

Залишимо на майбутнє вирішення проблеми класифікації. Тут же, щоб уникнути принципових помилок і непорозумінь, просто перерахуємо машини, які більшість сприймають як 3D-принтери, благо їх не так багато: Objet 250, 260 і Alaris 30 (компанії Objet Geometris, Ізраїль); ProJet, V-flash (3D Systems, США); Perfactory Mini, Desktop (Envisiontec, Німеччина); Pollux 32 (Sintermask, Швеція); Desktop Factory (США); SD300 (Solido, Ізраїль); ZCorp. 310, 450 (ZCorporation, США); Mcor (Mcor Technologies, Ірландія); Dimension (Stratasys, США); Solidscape (США); DW10, 029 (Next Factory, Італія). Останні два мають яскраво виражене ювелірне застосування і для загальномашинобудівних цілей практично не використовуються, тому тут про них говорити не будемо.

Нижче наведено деякі дані по сучасних моделях 3D-принтерів. Скажімо одразу, що це швидше довідкова інформація, і її слід сприймати лише як допоміжну. За рядом моделей читачі зможуть знайти повнішу технічну інформацію на сайтах відповідних компаній. Те саме стосується і цін. Тут вказано орієнтовні ціни EXW («франко-завод»), отримані з офіційних прайс-листів, у контактах з дилерами, представниками фірм-виготівників на виставках і при приватних зустрічах і листуванні. В окремих випадках вказано орієнтовні ціни DDP («доставлено, мито сплачено»). Ці відомості можуть бути лише якимсь орієнтиром, оскільки в кожному конкретному випадку питання ціни, як і питання з ціною, наприклад, на автомобіль, вирішується

індивідуально і залежить від багатьох чинників, включаючи комплектацію машини, країну постачання, об'єм гарантійних і післягарантійних зобов'язань, кількість витратних матеріалів, наявність допоміжного устаткування і т. д.

### Моделі 3D-принтерів і їхні можливості

Компанія Objet Geometries використовує технологію *Poly Jet* – нанесення шарів фотополімеру струминною головкою і подальше затвердіння кожного шару за рахунок ультрафіолетового (УФ) випромінювання (рис. 2.73).

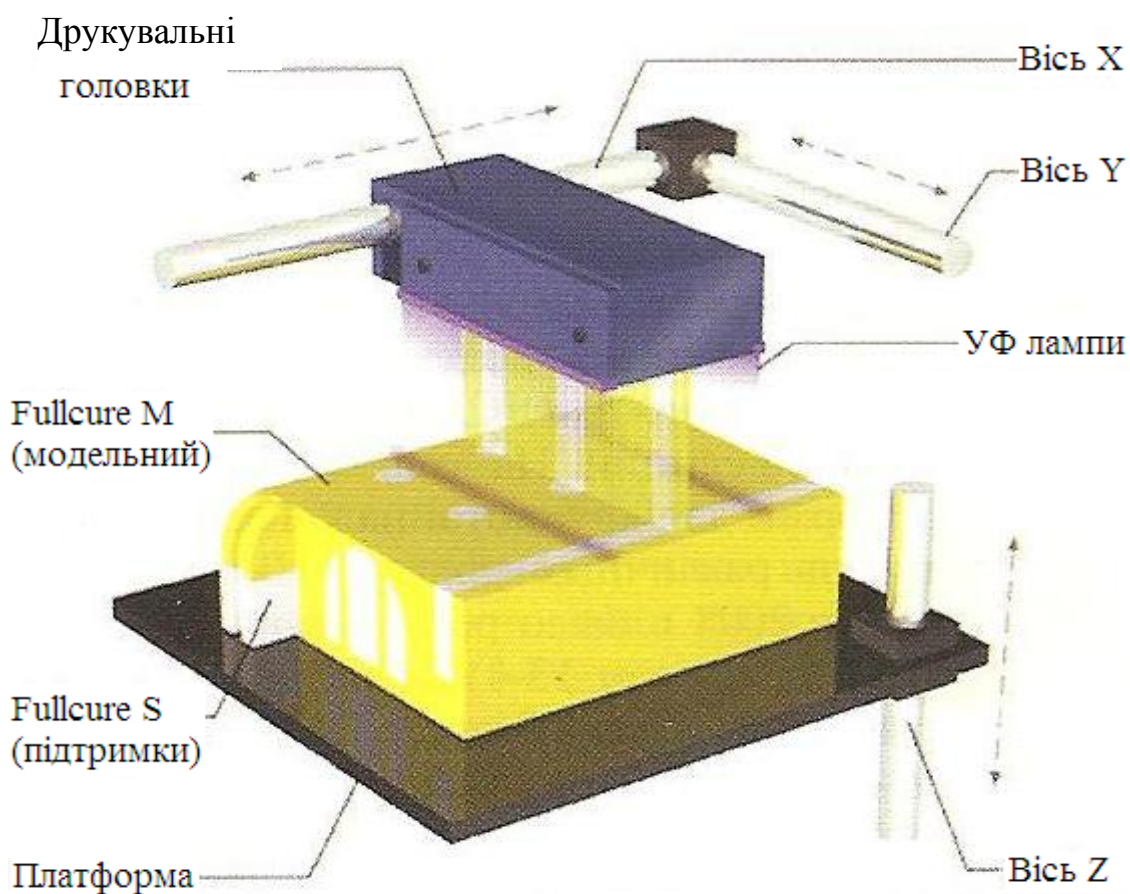


Рис. 2.73. Конструкція машини для роботи за технологією Poly Jet

Формування шару проводиться шляхом уприскування рідкого модельного матеріалу через багатосоплову головку, що переміщається уздовж моделі. Затвердіння шару проводиться відразу ж після його формування за допомогою УФ-лампи, встановленою на тій самій головці. Тобто проводиться засвічення смуги тільки що сформованого шару, на відміну від стереолітографії, де відбувається «точкове» засвічення – рухомою

прямою (точкою) лазерного променя. Дана технологія припускає використання двох видів матеріалу – основного і підтримуючого, для формування так званих supports підтримуючих структур, які видаляються після побудови моделі. У машинах серії **Eden** використовуються спеціально розроблені модельні фотополімери – акрилатні смоли включаючи гумоподібні, а також матеріал підтримки, що легко видаляється. Останній змивається в процесі наступної обробки моделі струменем води.

Пропонується широка гамма модельних матеріалів з різними властивостями – жорсткі, еластичні, напівпрозорі, непрозорі кольорові, а також матеріали, придатні для використання в медичних цілях. Машини Eden забезпечують хорошу точність –  $\pm 0,1...0,3$  мм на довжині зони побудови, досить тонкий шар – 0,016 мм при вельми широких можливостях модельних матеріалів, і в цьому сенсі їх можна вважати універсальними: вони з успіхом можуть вирішувати завдання і дизайнерські, і функціонального моделювання, і в загальному машинобудуванні, і в ювелірній промисловості, і в медицині.

Основні характеристики і зовнішній вигляд машин Objet подано в табл. 2.17 і на рис. 2.74.

Таблиця 2.17

Основні характеристики машин Objet

Марка	Розмір робочої зони, мм	Крок побудови, мм	Габаритні розміри, мм	Вага, кг	Ціна EXW, євро	Ціна DDP, євро
Alaris 30	300×200×150	0,028	825×620×590	83	35...37000	50...55000
Eden 250	250×250×200	0,016	870×735×1200	280	50...60000	90...95000
Eden 350V	350×350×200	0,016	1320×990×1200	410	90...110000	186...190000
Eden 500V	500×400×200	0,016	1320×990×1200	410	140...150 000	230...235000
Connex 500	500×400×200	0,016÷0,03	1420×1120×1130	500	200...220 000	340...345000

Моделі добре обробляються, можуть бути використані і як майстер-моделі для виготовлення силіконових форм, і в ряді випадків як випалювані моделі для отримання металевих відливок. Машини можуть будувати моделі з товщиною стінки від 0,6 мм. Одна з останніх машин **Connex 500** дозволяє будувати двобарвні моделі і на виставці Euro-mold 2007 отримала Grand Prix.



Рис. 2.74. Зовнішній вигляд машин Objet

З 2009 р. почався випуск нової машини *Alaris 30* (рис. 2.75) із зоною побудови моделей  $300 \times 20 \times 150$  мм. Точність побудови  $0,1 \div 0,2$  мм (залежно від орієнтації і розмірів моделі), товщина шару побудови  $0,028$  мм, розрізнення  $600 \times 600 \times 900$  точок на дюйм. Вартість *Alaris 30* в США близько 40 тис. дол., у Європі близько 37 тис. євро.

Слід також мати на увазі відносно високу ціну витратних матеріалів – більше 350 євро/кг. Проте фірма *Objet* є однією з найбільш успішних на світовому ринку RP-технологій, що динамічно розвиваються.



Рис. 2.75. Зовнішній вигляд машини Alaris 30

У машинах серії **ProJet 3000** (індекси SD, DP і HD) фірм **3D Systems** для полімеризації шару також використовується засвічення ультрафіолетовою лампою. При побудові моделі шар формується за рахунок уприскування рідкого фотополімеру через багатоструминну головку. Так само, як і в машинах Objet, для побудови навислих частин моделі використовуються підтримувальні структури, які після побудови моделі видаляються за допомогою струменя гарячої води.

ProJet 3000 HD (High Definition) і ProJet 3000 DP (Dental Professional) відрізняються від базової версії ProJet SD 3000 (розрізнення  $328 \times 328 \times 606$  точок на дюйм, dpi) можливістю роботи на зменшеній зоні побудови моделі, але з підвищеним до  $656 \times 656 \times 800$  dpi розрізненням, і призначені для використання в ювелірній промисловості, а також для виготовлення слухових апаратів, зубних протезів і т. д.

Модель ProJet DP 3000 поставляється в комплекті з високоточним лазерним сканером для оцифрування стоматологічних моделей. Модельним матеріалом для цих машин є акриловий фотополімер, підтримувальним матеріалом – віск.

Модифікації ProJet CP 3000 і ProJet CPX 3000 спеціально розроблено для вирощування воскових моделей для точного лиття металів у гіпсо-керамічні і оболонкові форми. Використовується спеціальний модельний восковий матеріал VisiJet® CPX200 і (також восковий водорозчинний) підтримувальний матеріал

VisiJet® S200. Розрізнення 328×328×700 точок на дюйм, товщина шару побудови 36 мкм, у режимі XHD (Xtreme High Definition) – 656×656×1600 (хуз) точок на дюйм, товщина шару 16 мкм. Точність (залежно від конфігурації, орієнтації і розмірів моделі) 0,025÷0,05 мм на довжині один дюйм. Зовнішній вигляд і основні характеристики машин серії ProJet подано на рис. 2.76 і в табл. 2.18.



Рис. 2.76. Зовнішній вигляд машини серії ProJet

Таблиця 2.18

Основні характеристики машин серії ProJet

Марка	Розмір робочої зони, мм	Точність побудови, мм (на довжині 1")	Габаритні розміри, мм	Вага, кг	Ціна EXW, євро	Ціна DDP, тис. євро
ProJetSD 3000	298×185×203	0,050...0,025	737×1257×1504	254	70...85 000	110...120
ProJet HD 3000	298×185×203 127×178×152	0,050...0,025737 ×1257×150425	737×1257×1504	254	85...89 000	120...130
ProJet DP 3000	298×185×203 127×178×152	0,050...0,025737 ×1257×150425	737×1257×1504	254	90...94 000	135...140
ProJet CPX 3000	298×185×203 127×178×152	0,050...0,025737 ×1257×150425	737×1257×1504	254	70...75 000	110...115
ProJet CP 3000	298×185×203	0,050...0,025	737×1257×1504	254	70...75 000	110...115
ProJet 5000	300×400×500	0,050...0,025	-	-	-	-

З другої половини 2009 р. почався випуск нової універсальної машини ProJet 5000, що використовує два модельні матеріали – акриловий фотополімер і віск.

Принтери серії ProJet компанії 3D Systems, як і принтери Objet, є машинами високого рівня, вони дозволяють будувати якісні моделі широкого спектра призначення і користуються особливою популярністю там, де необхідно отримати не тільки прототип, але і виготовити невелику партію поліуретанових (у силіконові форми) або металевих (за моделями, що виплавляються або випалюються) виливок.

З 2009 р. компанія 3D Systems почала комерційну реалізацію на американському ринку однієї з найдешевших RP-машин – 3D-принтера *V-Flash* (рис. 2.77). Оголошена вартість принтера в США 9900 дол.



Рис. 2.77. Зовнішній вигляд 3D-принтера V-Flash

Позиціонується навіть не як «офісний», а як «домашній» принтер, таким чином підкреслюється демократичний характер групи користувачів – «від інженера до домогосподарки», від професіоналів до хобістів. Модельним матеріалом є рідкий акриловий фотополімер. Модель будується «догори ногами»: тонкий шар матеріалу наноситься на спеціальну прозору пластину, згори до неї до стикання з фотополімером опускається



платформа, відбувається засвічення шару за рахунок опромінювання УФ-лампюю, платформа з засвіченим і полімеризованим шаром піднімається вгору, на пластину наноситься новий шар матеріалу, платформа знову опускається вниз до стикання з шаром фотополімеру, відбувається засвічення наступного шару і т.д. Розміри зони побудови моделі 228×171×203 мм. Товщина шару 0,1 мм. Мінімальна товщина стінки моделі 0,64 мм. Швидкість побудови моделі – до 13 мм/год по висоті. Габаритні розміри 660×690×790 мм, вага 66 кг.

Фірму *Envisiontec* (Німеччина) можна віднести до новачків на RP-ринку. Свої перші машини сімейства *Perfactory* (рис. 2.78) вона випустила на ринок у 2003 р. У 2004 р. продано 137 машин, у 2007 р. – 300, у 2008 р. – близько 400 інсталяцій.



Рис. 2.78. Зовнішній вигляд машин сімейства Perfactory

У цих машинах також застосовується акриловий фотополімер і спеціальна технологія *DLP* — *Digital Light Procession*. Суть процесу – у використанні «маски» кожного поточного перерізу моделі, що проектується на робочу платформу через спеціальну систему дзеркал дуже малого розміру за допомогою прожектора з високою яскравістю світла. Формування і засвічення видимим світлом кожного шару відбувається відносно швидко – 3÷5 с. Цим пояснюється дуже висока швидкість побудови моделей – у середньому 25 мм/год по висоті

при товщині шару побудови 0,05 мм. Підтримувальний матеріал – той самий, що і основний матеріал. Таким чином, якщо в SLA-машинах застосовується «точковий» принцип засвічення, у машинах Objet і ProJet – «лінійний», то в машинах Envisiontec – «поверхневий», тобто здійснюється засвічення всієї поверхні шару. Якість моделей дуже висока, у цілому на рівні моделей Objet і ProJet. Машини Perfactory Desktop, Mini і Standart повною мірою можна віднести до категорії 3D-принтерів офісного типу, вони добре зарекомендували себе для виготовлення ювелірних моделей, виробів медичного призначення, майстер-моделей для подальшого лиття поліуретанових і металевих деталей. У машині Mini використовуються змінні лінзи з різною фокусною відстанню і, таким чином, розміри зони побудови за бажанням замовника варіюють від 44×33×203 мм до 90×68×230 мм.

Машини серій *Xtreme* і *Xede* (рис. 2.79) позиціонуються як AF-машини для промислового виробництва майстер-моделей і моделей для лиття металу по випалюваних моделях, а також як високопродуктивні машини для сервіс-бюро, що спеціалізуються на наданні послуг у галузі аддитивних технологій.

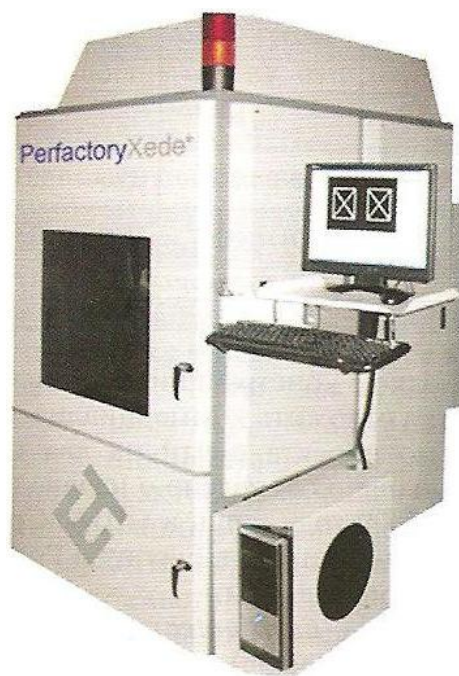


Рис. 2.79. Зовнішній вигляд машин Perfactory серії Xede

Xtreme має один цифровий прожектор з розрізненням 1400×1050 пікселів, Xede – два, а Xede XL – шість прожекторів

по 1920×1080 пікселів кожен. Ефективна робоча зона побудови і товщина шару побудови регулюються зміною лінз оптичної системи. Машини будують моделі з високою якістю поверхні.

Особливістю машин серій Xtreme і Xede є те, що, на відміну від інших технологій, тут використовується не дискретний, покроковий, а безперервний рух платформи вниз з малою швидкістю. Тому на моделях немає яскраво виражених сходинок, характерних для інших способів побудови. Моделі вимагають наступної обробки – видалення підтримувального матеріала і, у ряді випадків, як і стереолітографія – деполімеризації. Безперечною перевагою технології Envisiontec є висока швидкість побудови моделей і, отже, продуктивність RP-машини. Основні характеристики машин Envisiontec сімейства Perfactory наведено в табл. 2.19.

Таблиця 2.19

**Основні характеристики машин Envisiontec  
сімейства Perfactory**

Марка	Розміри зони побудови, мм	Товщина шару побудови, мм	Габаритні розміри, мм	Вага, кг	Ціна EXW, тис. євро	Ціна DDP, тис. євро
Desktop	30×40×100	0,03...0,04	450×450×780	25	30...55	40...42
Mini	44×33×230 59×44×230 84×63×230 73×54×230 90×68×230	0,015...0,05	480×730×1350	70	65...70	80...85
Standart Zoom	120×90×230 190×142×230	0,025...0,150	480×730×1350	70	7...7,5	-
Perfactory Standart UV	100×75×230 140×105×230 175×131×230	0,025...0,150	480×730×1350	70	7...7,5	-
Perfactory Xtreme	320×240×430	0,025...0,150	810×730×2200	480	170...190	250...270
Perfactory Xede	457×431×508	0,025...0,150	810×840×2200	260	240...260	-
Perfactory Xede XL	635×635×635	0,025...0,150	-	-	380...420	-

Широкий вибір матеріалів для майстер-моделей, випалюваних моделей, моделей для вакуум-формування (що витримують до 150 °С), концептуального моделювання робить ці машини особливо привабливими в тих випадках, коли потрібно

виготовляти велику кількість і велику номенклатуру моделей у широкому спектрі призначення. Час (з урахуванням підготовчо-завершальних операцій) побудови деталей, зображених на рис. 2.80, – впускної труби заввишки 32 мм і ресівера заввишки 100 мм – складає 1,5 і 5 год відповідно, тоді як на порівнюваній за розмірами SLA-машині *Viper* (стереолітографічна машина фірми 3D Systems) такі моделі будувалися б не менше 5,5 і 16 год. До переваг технології слід віднести наявність різних видів модельних матеріалів, «заточених» під різні цілі прототипування.

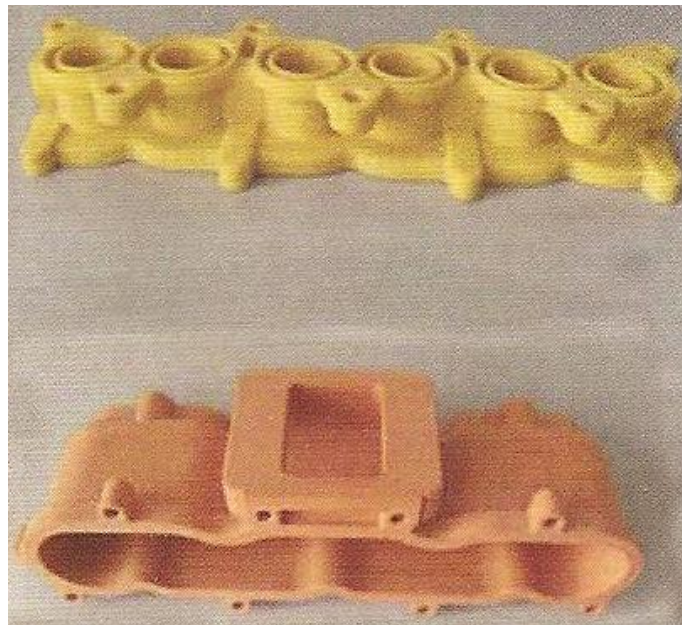


Рис. 2.80. Приклади деталей, що виготовляються машинами Envisiontec сімейства Perfactory

При випробуваннях моделі Envisiontec «у дії» – були отримані виливки корпусу водяного насоса ДВЗ (рис. 2.81) з дуже високою якістю, оцінка – «відмінно». Тут моделі використовувалися як випалювані. Недоліком є відносно мала живучість акрилових фотополімерних смол – приблизно 6÷8 місяців. За якістю смоли потрібно стежити і вчасно її міняти. Вартість витратних (модельних) матеріалів відносно висока – у США близько 250 дол/кг (DDP). До «ціни володіння» потрібно віднести також вартість лампи прожектора, термін служби якої близько 6 місяців. Для моделей Desktop і Mini – це близько 1200 євро.



Рис. 2.81. Виливок корпусу водяного насоса ДВЗ

Машини *Xtreme* і *Xede* є серйозними конкурентами по відношенню до стереолітографічних установок сімейства *iPro* і *Viper* компанії 3D Systems і в ряді випадків виглядають привабливішими за показником «ціна-якість».

Фірма *Sintermask* (Швеція) пропонує нову технологію *SMS* (Selective Mask Sintering) – на відміну від технологій *Objet* і *Envisiontec*, де модельним матеріалом є рідкий фотополімер, у принтері *Pollux 32* (рис. 2.82) використовується порошковий поліамід, і частинки порошку в кожному шарі при побудові моделі зв'язуються між собою за рахунок теплової дії інфрачервоного випромінювання.



Рис. 2.82. Принтер Pollux 32, що працює за технологією SMS

Суть процесу така:

- на скляній пластині за допомогою спеціального тонера друкується негативне зображення шару-перерізу деталі, створюється «маска»;

- маска розташовується над шаром свіжого порошку і засвічується інфрачервоним випромінюванням, відбувається спікання шару;

- робоча платформа опускається на величину кроку побудови –  $50\div 120$  мкм, на робочу платформу наноситься новий шар модельного матеріалу;

- процес повторюється до повної побудови моделі.

На формування одного шару витрачається  $10\div 20$  с, швидкість побудови моделі  $20\div 35$  мм/год., розрізнення по осі Z  $50\div 120$  мкм. Розміри зони побудови моделі  $210\times 300\times 500$  мм, габаритні розміри машини  $1250\times 2100\times 1700$  мм. Базова ціна 170 тис. євро. Проте перспективи комерційної реалізації цієї технології в Європі не визначені.

Компанія **Desktop Factory Inc.** (США), як новий гравець, у 2009 р. вийшла на ринок дешевих моделлерів зі своїм порошковим принтером (рис. 2.83) вартістю  $5\div 7$  тис. дол.

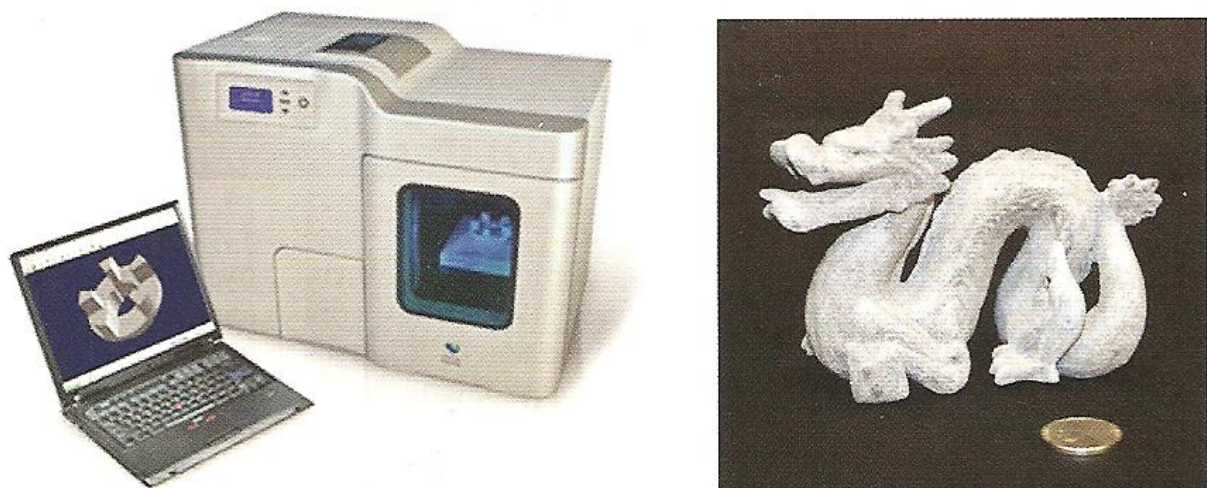


Рис. 2.83. Порошковий принтер компанії Desktop Factory Inc.

Для полімеризації композитного пластикового порошку (нейлон з алюмінієвим наповнювачем) використовується галогенна лампа. Розмір зони побудови  $127\times 127\times 127$  мм. Товщина шару побудови  $0,254$  мм. Розмір самої машини

635×508×508 мм, вага – близько 40 кг Вартість витратного матеріалу – 1 дол./дюйм<sup>3</sup> (приблизно 60÷65 дол./кг).

Принтер призначений для широкого кола користувачів, зокрема для навчальних закладів, дизайнерів і просто творчих людей, яким необхідно швидко і дешево виготовити презентаційну модель. Принцип побудови моделі оригінальний. Кожен шар «випікається» як млинчик. І потім ці «млинчики» укладаються один на одній, формуючи модель. Звичайно, моделі від принтера Desktop Factory за якістю і чистотою поверхні не можуть порівнюватися з моделями, скажімо, від 3D Systems або Stratasys, на ньому ж не можна зробити моделі з товщиною стінки менше 1 мм – це чисто «дизайнерський» принтер, проте в багатьох випадках цієї якості цілком вистачає для досягнення конкретної мети в маркетингу, дизайні або при обговоренні і вирішенні технологічних питань.

**Solido** (Ізраїль) – ще одна фірма, що претендує, і не без підстав, на своє «місце під сонцем» на ринку AF-технологій. Solido випускає принтери, які ще іноді називаються **ЛОМ-машинами**, від Laminated Object Manufacturing – пошарове склеювання плівкових матеріалів, наприклад полімерної плівки або ламінованого паперу з подальшим формуванням («вирізанням») моделі за допомогою лазерного променя або різальним інструментом. 3D-принтер **Solido SD 300** (рис. 2.84) належить до категорії найдешевших RP-машин. До 2007 р. принтер продавався під брендом 3D Systems (модель Invision LD).

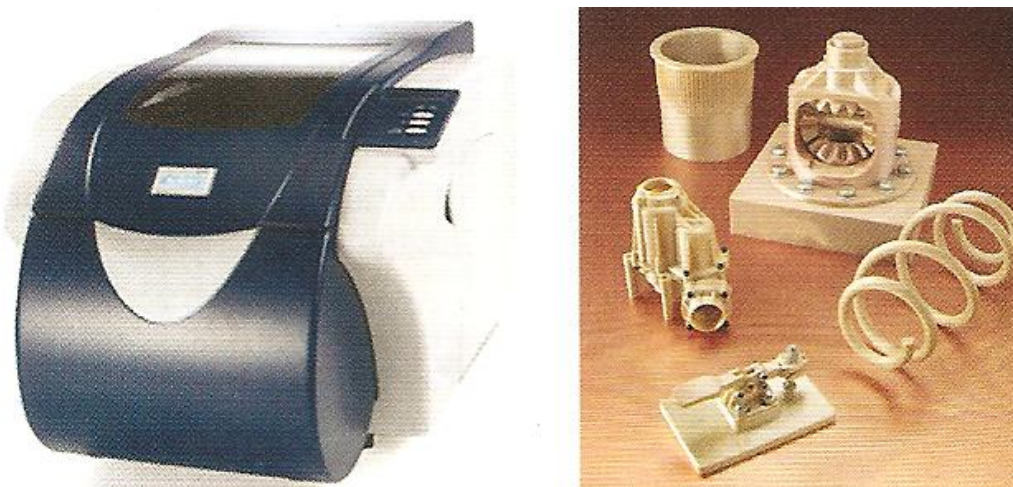


Рис. 2.84. Загальний вигляд 3D-принтера Solido SD 300 і приклади деталей, що ним виготовляються

Модельним матеріалом служить поліхлорвінілова плівка завтовшки 0,15 мм п'яти кольорів: напівпрозорий янтарний, червоний, синій, кремовий, чорний. Формування моделі проводиться шляхом послідовного склеювання шарів ПВХ-плівки і вирізування контура шару моделі за допомогою леза, закріпленого на рухомій головці. Модель будується на спеціальній магнітній підкладці, що встановлюється на рухомій (вгору-вниз) платформі. Клейовий склад наноситься на всю поверхню плівки, а в ті місця, де після побудови необхідно забезпечити легке видалення плівки, наноситься «антиклей». Тобто тіло моделі формується за рахунок послідовного склеювання плівки, а «порожнечі» залишаються несклеєними, щоб забезпечити легке видалення «зайвої» плівки з цих «порожнеч» у процесі подальшої обробки. Антиклей наноситься за допомогою спеціальних «олівців» або «фломастерів» з різним діаметром стрижня: 1, 3 і 6 мм.

Залежно від розмірів порожнини моделі, яку необхідно сформувати, використовується відповідний фломастер. Принтер укладає плівку не на всю довжину зони побудови, а лише на стільки, скільки вимагає довжина конкретної моделі. Таким чином, забезпечується дуже економне витрачання плівки. Картридж у вигляді бобіни вагою близько 7 кг (рис. 2.85) встановлюється з переднього боку принтера.



Рис. 2.85. Загальний вигляд картриджа модельного матеріалу



Магнітна підкладка підлягає заміні після 5÷10 циклів побудови. У принтері використовуються два леза: одне – для нарізування листів плівки, друге, встановлене на рухомій головці, – для формоутворення моделі, заміна лез – з розрахунку одне лезо на 2÷3 бобіни модельного матеріалу. Розміри зони побудови моделі 160×210×135 мм, точність побудови (XY) ±0,1 мм, габаритні розміри принтера 770×420×465 мм, вага близько 40 кг.

Технологія Solido, сам принцип побудови моделі обумовлюють і певні обмеження. Наприклад, моделі, що побудовані за SLS-технологією і мають внутрішні порожнини з обмеженим доступом, можуть бути побудовані як одне ціле, оскільки порошок з цих порожнин може бути видалений за допомогою інструментів і стиснутого повітря. Те саме і з моделями, для побудови яких використовується водорозчинний матеріал підтримки, що легко видаляється (Objet, ProJet). У моделях же Solido витягання плівки з порожнин може представляти серйозні труднощі або бути в принципі неможливим. У таких випадках модель необхідно розрізати на декілька частин, щоб забезпечити доступ до матеріалу, що видаляється, і потім склеювати ці частини після очищення. Все це ускладнює процес і збільшує витрати праці на доведення моделі до необхідної кондиції.

До відносних недоліків технології Solido (як, втім, і всіх різновидів LOM-технологій) можна віднести і високу питому витрату матеріалу. При побудові, наприклад, найбільш типових для прототипування моделей корпусних деталей у відхід йде більше 50 % використаної плівки. Цей недолік частково компенсується невисокою ціною модельного матеріалу. Крім того, оптимізація витрачання матеріалу досягається при збільшенні коефіцієнта заповнення робочої платформи (збільшенням кількості моделей, що будуються), правильним взаємним розташуванням моделей і розчленовуванням моделей з метою скорочення об'єму порожнеч.

У зв'язку з невисокою ціною і, що особливо важливе – невисокою ціною витратних матеріалів, принтери знайшли застосування в навчальних закладах, у макетних і архітектурних майстернях, дизайн-студіях, а також при виготовленні майстер-моделей для отримання поліуретанових виливків у силіконові форми (рис. 2.86) або воскових моделей для подальшого лиття

металів по моделях, що виплавляються. У процесі тестування принтер використовувався для побудови майстер-моделі (кришка корпусу на рис. 2.87), за якою потім були зроблені поліуретанові і металеві виливки. Точність побудови опинилася в межах 0,1...0,12 мм по всіх осях. Якість виливків – «відмінно». Базова ціна (DDP) принтера складає 29-30 тис. євро.

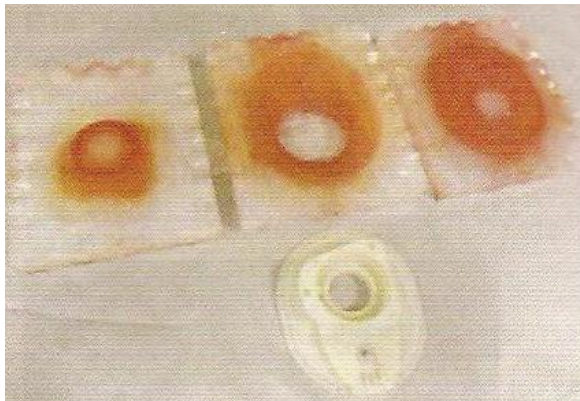


Рис. 2.86. Силіконові форми



Рис. 2.87. Кришка корпусу

**ZCorporation** (США) – один зі світових лідерів продажів 3D-принтерів. Популярність продажів у Європі і США пояснюється невисокою ціною принтерів – від 20000 дол. – і витратних матеріалів – 30÷50 дол./кг. Принцип дії машин **ZCorp** (рис. 2.87) – пошарове «склеювання» частинок порошкоподібних матеріалів за допомогою зв'язуючого складу, що подається через струминну головку.



Рис. 2.88. Загальний вигляд машин ZCorp

Ця технологія розроблена в Массачусетському університеті і іноді називається *MIT* – Massachusetts Institute of Technology. «Фішкою» машин ZCorp є можливість кольорового «друку» (рис. 2.89). Велика кількість принтерів купується в навчальних цілях. Кольорові моделі потрібні не тільки для дизайнерських завдань. Вони активно використовуються також при виконанні робіт, пов'язаних із кінцево-елементними розрахунками.



Рис. 2.89. Приклад виробу кольорового друку машин ZCorp

Фірма пропонує різні модельні матеріали для різних цілей прототипування. Це і спеціальні композити на основі гіпсу, целюлози, і гумоподібний матеріал, і спеціальний гіпсо-керамічний порошок для виготовлення ливарних форм і стрижнів для кольорового лиття (температура заливки металу не вище 1150 °С).

Завантаження матеріалу і обслуговування принтерів досить прості. Найбільш популярним, окрім концептуального моделювання, є ливарний напрям – тобто швидке отримання металевого прототипу за вироценими ливарними формами і випалюваними моделями. Проте якість моделей за точністю і чистотою поверхні істотно поступається моделям, побудованим за іншими технологіями. Це природно, оскільки струминна InkJet-технологія дає тим вищу деталізацію опрацювання шару і тим вищу якість поверхні, чим більша щільність «точок» або «чорних плям», тобто пікселів.

Принтери ZCorp мають розрідження 300×450 dpi (пікселів на дюйм), тоді як машина ProJet має 656×656, а машина Envisiontec 1400×1050 пікселів на дюйм. Основні характеристики RP-машин ZCorp наведено в табл. 2.20.

Таблиця 2.20

Основні характеристики RP-машин ZCorp

Параметр	ZPrinter 310	ZPrinter 450	Spectrum Z510	ZPrinter 650
Розміри зони побудови, мм	203×254×203	200×250×200	3200×250×200	254×381×203
Товщина шару побудов, мм	0,089÷0,203	0,089÷0,102	0,089÷0,203	0,089÷0,102
Кількість друкувальних головок	1	2	4	5
Кількість форсунок	304	604	1216	1520
Габаритні розміри, мм	740×860×1090	1220×790×1400	1070×790×1270	1880×740×1450
Вага, кг	115	193	204	340
Базова ціна, EXW, тис. євро	9900...52	38...42	49, 9...52	58
Базова ціна DDP, тис. євро	20...24	35...41	43...48	68...70

З 2009 р. почався випуск нової моделі ZPrinter 650 (рис. 2.90) із збільшеним до 600×540 dpi розрідженням і зменшеним кроком побудови; до палітри фарб додано також чорний колір.



Рис. 2.90. Загальний вигляд принтера моделі ZPrinter 650

Принтери ZCorp мають стійкий попит у навчальних закладах як одні з найдешевших візуалізаторів, у дизайнерських компаніях, а також у невеликих сервіс-бюро і підприємств, що спеціалізуються на наданні послуг, зокрема лиття кольорових металів. Принтери ZCorp. моделей 310 і 510 – відмінне рішення для компаній, що займаються литтям металевих виробів з кольорових металів об'ємами, що підпадають під поняття «малі серії». І тут комерційна складова цілком зрозуміла і обґрунтована, особливо коли йдеться про деталі з підвищеними вимогами до якості. Те саме можна сказати і відносно використання принтерів у навчальному процесі.

У принтерах ZCorp. приваблює і невисока ціна придбання, і невисока ціна володіння – модельний матеріал (на умовах DDP) коштує приблизно 500 євро/10 кг або близько 0,05 євро за кубічний сантиметр моделі, що істотно нижче, ніж вартість витратних матеріалів інших принтерів. Мабуть, тільки Solido може конкурувати з ZCorp. з цього показника. Проте користувачеві не слід чекати чогось видатного з погляду якості моделей – воно цілком відповідає ціні. Але потрібно пам'ятати, що це все-таки дешевий принтер і призначений для вирішення цілком певних завдань прототипування.

Принтер фірми *Mcor Technology* (Ірландія) працює за LOM-технологією і використовує як модельний матеріал звичайний писальний папір для принтерів формату А4 (рис. 2.91).

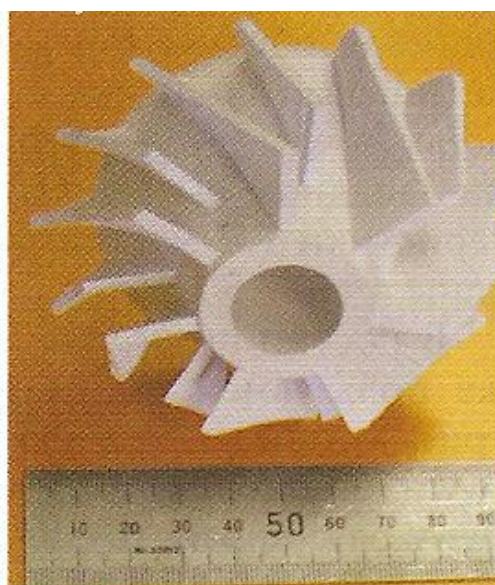


Рис. 2.91. Загальний вигляд принтера фірми Mcor Technology

У машину закладається три стандартні пачки паперу (що відповідає максимальній висоті моделі, яку можна побудувати за один пуск). Товщина аркуша визначає крок побудови моделі по висоті. Аркуші послідовно укладаються шар за шаром, і за допомогою різального інструменту (ножа, виготовленого з карбід-вольфраму) і дрібнодисперсного клейового складу формується пошарова модель. Клейовий склад (на базі PVA) подається в те місце шару, де комп'ютер «бачить» тіло. Розрізнення «друку» клейовим складом 48000 точок на один аркуш паперу (шар). Після закінчення побудови модель виявляється укладеною в блоці паперу (як і в Solido), після чого слід здійснити певні операції для її витягання з масиву зайвого паперу.

Машини фірми **Stratasys** (США) для вирощування моделей з ниткоподібних ABS-пластиків (технологія **FDM** – Fused Deposition Modeling) по праву вважаються найпопулярнішими у світі: серед 3D-принтерів машини Stratasys зберігають лідируючі позиції за кількістю інсталяцій.

Популярність машин пояснюється хорошим співвідношенням «ціна-якість». У більшості випадків машину використовують для концептуального моделювання, а також у навчальному процесі в коледжах і університетах. Суть технології полягає в послідовному укладанні полімерної нитки відповідно до геометрії поточного горизонтального перерізу САД-моделі. Як модельний матеріал використовується нитка розплавленого ABS-пластику, який закладається в машину у вигляді картриджа, – катушки з ниткоподібним матеріалом. Підтримувальні структури формуються так само, але з матеріалу, що легко видаляється в процесі подальшої обробки.

Машини **FDM 400 mc** і **FDM 900 mc** (рис. 2.92) мають ширші функціональні можливості і ширший ряд моделюючих матеріалів, зокрема матеріал PPSF (polyphenylsulfone) – гнучкіший, міцніший, стійкіший до нагріву і агресивних середовищ, і PC (polycarbonate), більш придатний для виготовлення габаритних моделей.

Модель FDM 900 mc позиціонується як перша машина сімейства Stratasys, призначена не для класичного прототипування, а для виготовлення кінцевих деталей (end-use parts), тобто як машина, що займає своє місце в технологічному

ланцюзі виготовлення продукції. В останній моделі машини, **Dimension Elite**, товщина шару побудови 0,178 або 0,254 мм. Машини Dimension випускаються у двох модифікаціях: **BST** – початкового рівня з підтримувальним матеріалом, що видаляється уручну, і **SST** – з підтримувальним матеріалом, що вимивається (використовуються спеціальні підтримувальний матеріал і концентрат для їх вимивання).

Головною перевагою цієї машини є вартість, найдешевша версія Dimension – 23 тис. євро. Надійність, простота інсталяції і обслуговування, вдала маркетингова політика – все це зумовило успіх 3D-принтерів Stratasys на Західному ринку. Основні характеристики RP-машин Stratasys наведено в табл. 2.21.



Рис. 2.92. Загальний вигляд машини FDM 900 mc

Таблиця 2.21

Основні характеристики RP-машин Stratasys

Марка	Розміри зони побудови, мм	Товщина шару побудови, мм	Габаритні розміри, мм	Вага, кг	Ціна EXW, тис. євро	Ціна DDR, тис. євро
Dimension Elite	203x203x305	0,178; 0,254	686x914x1041	136	23...26	33...35
Dimension BST	203x203x305	0,25;	686x914x1041	136	20...25	33...35
BST 768 BST 1200es	254x254x305	0,33	833x737x1143	146	26...30	50...55
Dimension SST	203x203x305	0,25;	686x914x1041	136	15...20	46...48
SST 768 SST 1200es	254x254x305	0,33	838x737x1143	146	26...30	58...60
FDM 360 mc	355x254x254	0,127; 0,178; 0,25; 0,33	1281x895x1962	726	90...140	160...180
FDM 400 mc	355x254x254 406x355x406		1281x895x1962		120...180	300...350
FDM 900 mc	406x355x406 914x610x914		2772x1683x202 7	1134	360...400	550...600

## Мікроверстати

Найбільш прості, дешеві і доступні пристрої, що претендують на звання 3D-принтера, до принтерів насправді відношення майже ніякого не мають. Ідеться про верстати з програмним управлінням, про дуже компактні настільні верстати, які отримали назву *desktop CNC machines* (CNC – computer numerically controlled, або верстат з числовим програмним управлінням). Ці пристрої можуть управлятися безпосередньо з CAD програм і вирізувати, випилювати і висвердлювати в матеріалі моделі, які в цих програмах розробляються. Матеріали можуть бути майже будь-які – від пластику або дерева до м'яких металів (бронза, алюміній).

Наприклад, свердлувально-фрезерний верстат MicroMill 2000 Desktop Machining System від MicroProto (рис. 2.93) підключається до комп'ютера замість принтера, може обробляти об'єм 23×14×15 см і здатний позиціонувати інструмент з точністю до сотих часток міліметра. Обробляє алюміній і навіть м'які сталі (рис. 2.94). Коштує ця чудова штука трохи менше 2000 дол.



Рис. 2.93. Настільний багатфункціональний верстат, що підключається замість принтера





Рис. 2.94. Модель деталі і готова деталь, виготовлена на CNC-верстаті

Інший приклад подібних пристроїв – лінійка верстатів *MDX* від компанії *Roland* (рис. 2.95, 2.96). «Старші» моделі призначені для напівпромислового використання і коштують, відповідно, близько 20000 дол. А ось верстат MDX-15 оцінюється приблизно в 3000 дол. і його вже цілком можна віднести до категорії домашньої техніки. MDX-15 теж дозволяє обробляти різні матеріали аж до алюмінію і бронзи, має розмір робочої зони 15×10×6 см і точність порядку сотих часток міліметра. До комп'ютера підключається через послідовний порт. До речі, Roland поставляє для своїх верстатів спеціальну п'єзоелектричну сканувальну головку, яка дозволяє робити зворотне перетворення, – переводити реальні предмети в комп'ютерні тривимірні моделі.

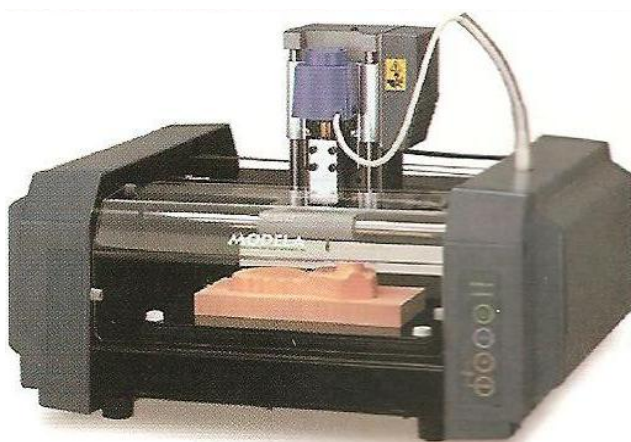


Рис. 2.95. Верстат Roland MDX 20



Рис. 2.96. Верстат за роботою

CNC-верстати поділяються на три основні види: роутери (routers), фрезерні (mills) і токарні (lathes). До речі, випускаються і машини з чотирма ступіннями свободи, що певною мірою поєднують у собі можливості mill і lathe. Використовувати всю цю техніку (рис. 2.97) можна як для безпосереднього виготовлення об'єктів по тривимірних моделях, так і для підготовки форм для лиття – це істотно розширює сферу застосування. Інші можливі застосування – гравіювання, швидке виготовлення друкарських плат (ніяких фотошаблонів і травлення), моделювання і т. д.

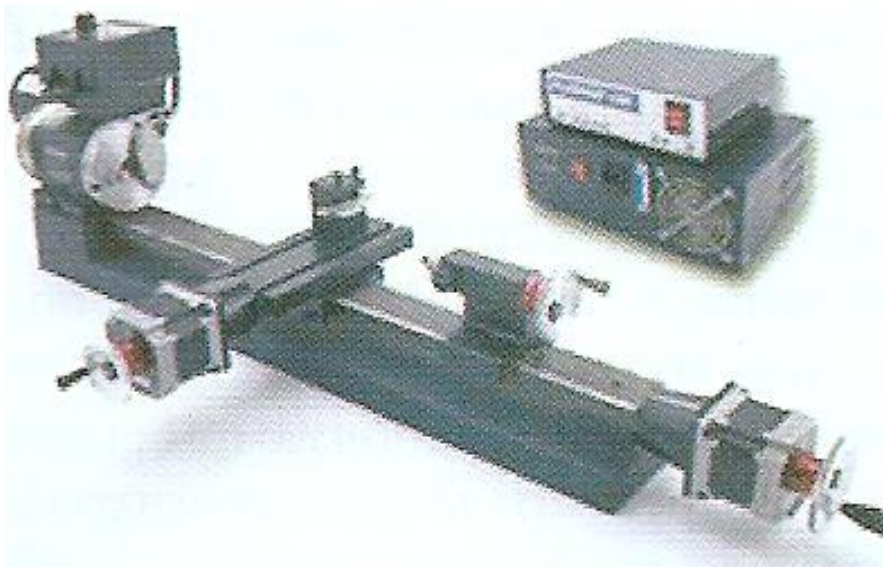


Рис. 2.97. Комп'ютеризований токарний верстат Flashcut

### **Лазерне друкування**

Тепер перейдемо до справжніх об'ємних принтерів. У них використовується декілька різних технологій. Історично першою була розроблена так звана стереолітографія (StereoLithography або SLA). Принцип був винайдений і запатентований Чарльзом Халлом (Charles Hull) ще в 1986 р. Потім Халл заснував компанію 3D Systems, яка займалася випуском відповідного устаткування. Пізніше до неї приєдналися німецькі EOS GMBH, японські SONY-DMEC і Mitsui Engineering, а також декілька інших.

Суть стереолітографії полягає в наступному. У робочій зоні принтера знаходиться рідкий фотополімер (рис. 2.98). При освітленні ультрафіолетовим світлом фотополімер твердне і перетворюється на досить міцний пластик.

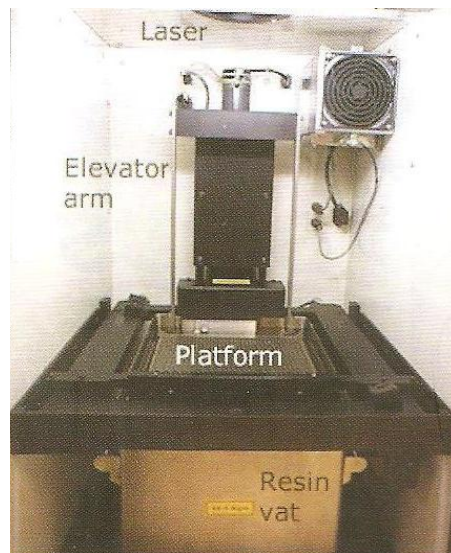


Рис. 2.98. Вигляд стереолітографічної машини зсередини

Для засвічення полімеру використовується або ультрафіолетовий лазер, або звичайна ультрафіолетова лампа. Промінь лазера фактично попиксельно сканує робочу площину і формує окремі «тверді пікселі», поки не намалює на пластиці переріз моделі. Потім рівень фотополімеру підвищується (точніше, опускається робочий стіл разом зі сформованою частиною моделі) і поверх нього малюється наступний шар, поки модель не буде повністю готова.

Стереолітографія дозволяє отримати точність «відбитка» порядку десятих часток міліметра, добре відтворює дрібні деталі і забезпечує досить рівну поверхню об'єкта. Ця технологія краще за все обкатана і найбільше поширена. Втім, не позбавлена вона і недоліків – установки, так само як і витратні матеріали, досить дорогі (ціна такого принтера складає порядку сотні тисяч доларів). До того ж оброблюваний матеріал обмежується тільки фотополімерами.

Більш швидкий варіант цієї технології спочатку був розроблений компанією *Cubital Inc.* Називався він Solid Ground Curing або скорочено *SGC*. У якості робочого матеріалу в ній теж використовувався фотополімер, але засвічення проводилося ультрафіолетовою лампою відразу для всього робочого шару. Засвічення велося через фотошаблон, який для кожного шару друкувався на склі за технологією, що нагадує лазерне друкування. Обробка всього шару одночасно замість

попиксельного сканування лазерним променем саме і дозволяла досягнути досить високої швидкості побудови об'єкта. Зараз систему на схожому принципі пропонує, наприклад, німецька компанія *Envisiontec*. Пристрій називається *Prefactory* і є системою швидкого прототипування для кінцевого користувача (рис. 2.99).



Рис. 2.99. Компактний 3D-принтер Envisiontec Prefactory

Машинка займає лише 0,3 м<sup>2</sup> площі, так що її можна встановити навіть у невеликому офісі. Засвічення проводиться за допомогою технології *DLP* (Digital Light Processing), аналогічної використуванню у комп'ютерних проекційних системах. Розрізнення (для одного робочого шару) складає 1280×1024 пікселі при розмірі пікселя 150 або 90 мікрон. Товщина шарів варіюється від 150 до 50 мікрон. На Prefactory можна робити прототипи розміром близько 190×152×230 мм, а швидкість друкування складає до 15 мм/год (по висоті). Управління принтер вбудованим комп'ютером під управлінням Linux, а зв'язок із зовнішнім світом йде по Ethernet через локальну мережу. Фактично посилати завдання на Prefactory можна як на звичайний мережевий принтер.

#### **Лазерне спікання**

Альтернативний метод тривимірного друку називається *лазерним спіканням* (Selective Laser Sintering – *SLS*). Тут, як легко здогадатися, теж використовується лазер, але робочим

матеріалом є вже не фотополімер, а порошок якого-небудь відносно легкоплавкого пластику. Пластик у робочому об'ємі SLS-машини (рис. 2.100) нагрівається майже до температури плавлення, а щоб він не зажеврив і не почав окислюватися, у робочу зону подається азот. Потім потужний лазер знову ж таки малює по пластиковому порошку переріз деталі, пластик нагрівається вище за температуру плавлення і спікається. Зверху насипається наступний шар і процедура повторюється. По закінченню роботи зайвий порошок просто струшується з готової моделі.

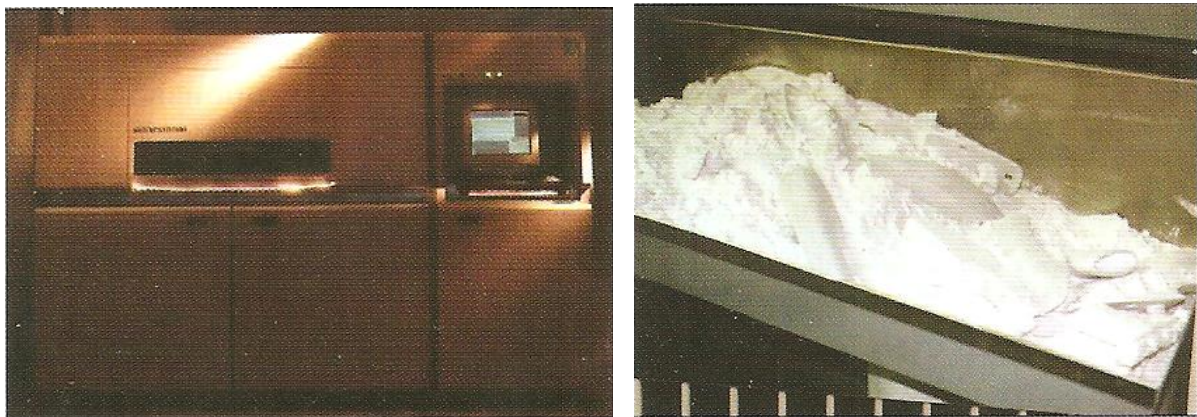


Рис. 2.100. Так виглядає апарат SLS і виготовлені у ньому деталі

Цей процес був розроблений наприкінці 1980-х рр. у Техаському університеті в Остіні і запатентований у 1989 р. випускником університету Карлом Декардом (Carl Deckard). Потім процес був комерціалізований фірмою DTM Corp. Лазерне спікання теж забезпечує досить високу якість деталей, хоча поверхня в них є пористою. Проте отримані методом SLS моделі – найміцніші, і цю технологію, у принципі, можна використовувати для малосерійного виробництва. Правда, установка SLS досить складна і дорога, а швидкість виробництва складає лише декілька сантиметрів (висоти) у годину (плюс декілька годин на нагрівання і охолодження установки).

Окрім непоганої точності виготовлення і високої міцності отриманих «роздруківок», SLS має ще декілька важливих переваг. По-перше, лазерне спікання дозволяє виготовляти моделі з рухомими частинами – наприклад, з працюючими петльовими з'єднаннями, кнопками, що натискаються, і т. д. По-друге, для

SLS-процесу розроблено спеціальні матеріали, що дозволяють безпосередньо виготовляти металеві деталі. У якості порошку тут використовуються мікрочастинки сталі, покриті зверху шаром зв'язуючого пластику. Спінання пластику відбувається як завжди, а потім «віддрукована» деталь випалюється в печі. При цьому пластик вигорає, а пори, що звільнилися, заповнюються бронзою. У результаті отримують об'єкт, що складається на 60 % зі сталі і на 40 % з бронзи. За своїми механічними характеристиками він перевершує алюміній і наближається до класичної нержавіючої сталі.

Фактично SLS вже зараз дозволяє виготовляти повноцінні металеві предмети, причому довільної форми (рис. 2.101). Крім того, є аналогічний матеріал з керамічною або скляною серцевиною – з нього можна робити моделі, стійкі до високих температур і агресивних хімічних речовин.

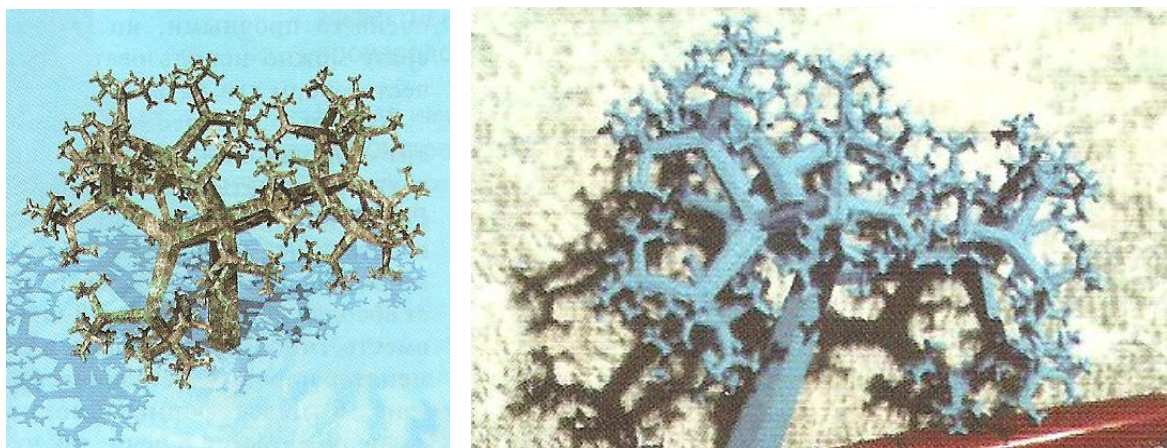


Рис. 2.101. Модель і її втілення за технологією лазерного спікання

### **Ламінування**

Ще одна технологія об'ємного друкування з використанням лазера – це *ламінування*. Розроблена вона була компанією Helysis і проходила під торговою маркою **LOM** (Laminated Object Manufacturing). Сама Helysis у 2000 р. припинила існування, а на основі її технології зараз розробляють своє устаткування декілька інших виробників.

Суть технології така: у машину по черзі заряджають тонкі листи робочого матеріалу, з якого потім лазером вирізуються шари майбутньої моделі. Після різання шари склеюються один з

одним. У якості матеріалу спочатку використовувався спеціальний папір з шаром склеювальної речовини. Проте таким чином можна також нарізувати тонкий пластик, кераміку і навіть металеву фольгу.

### **Струминне друкування**

Вище були описані, так би мовити, системи лазерного тривимірного друкування. Втім, струменеві принтери не відстають від лазерних і в цій сфері. Найбільш простий з процесів «струминного» об'ємного друкування – це так званий *Fused Deposition Modeling (FDM)*. Ідея FDM дуже проста – роздавальна головка видавлює на охолоджувану платформу-основу краплі розігрітого термопластику (як матеріал може використовуватися практично будь-який промисловий термопластик). Краплі швидко застигають і злипаються одна з одною, формуючи шари майбутнього об'єкта (друкування тут теж ведеться пошарово). Техпроцес FDM дозволяє з досить високою точністю (мінімальна товщина шару 0,12 мм) виготовляти повністю готові до використання деталі досить великого розміру (до 600×600×500 мм). Основи цієї технології були розроблені ще в 1988 р. Скоттом Крапом (Scott Crump). Основним виробником устаткування для FDM є компанія Stratasys.

До речі, NASA розглядає технологію FDM як кандидата на роль «космічної фабрики». Адже в зоряну експедицію не можна узяти необмежену кількість запчастин до всього устаткування. Та і розмістити повноцінний механічний цех на космічному кораблі навряд чи вдасться. А ось завантажити пару сотень кілограм початкового пластику і компактну машину, яка зможе зробити з цього пластику будь-яку деталь, – запросто.

Інша технологія – це розробка компанії Objet Geometries під назвою Polyjet. Тут струминна головка використовується для друкування фотополімерним пластиком. Модель, як завжди, друкується шар за шаром, причому розрізнення у шарі складає 600×300 dpi, а товщина шару може бути доведена лише до 16 мікрон.

Кожен віддрукований шар полімеризується у твердий пластик під дією ультрафіолетової лампи. У принципі, все це доволі схоже на SLA, але набагато швидше, точніше, простіше і компактніше. При цьому ціна на принтери Objet (рис. 2.102) знаходиться на рівні 60000 дол. – у декілька разів менше, ніж в

установок SLA. Аналогічну систему під назвою InVision проводить і компанія 3D Systems, так що батько-засновник стереолітографії теж не стоїть на місці. Цінник на цю машину встановлений на відмітці близько 40000 дол., тобто системи швидкого прототипування останніми роками явно дешевшають.



Рис. 2.102. Система швидкого прототипування Objet Eden 260

Цікавий варіант порошкового струминного друкування розробляє компанія *ProMetal*. Її фірмовий виробничий процес під назвою Direct Metal Process працює абсолютно аналогічно. Тільки замість гіпсового порошку застосуються металевий порошок (рис. 2.103).



Рис. 2.103. Деталь, виготовлена з металу за технологією ProMetal



Далі сформований виріб випаюється в печі, так що порошок або сплавляється сам, або зв'язується більш легкоплавким металом (як і при лазерному спіканні металевих порошоків). Ось і ще один метод безпосереднього виробництва за допомогою тривимірного друкування.

Взагалі ж перспективи перед 3D друком відкриваються різні – ця технологія вже дозволяє економити багато часу і сил дизайнерам і інженерам. Різноманіття технологій 3D-принтерів диктується великою кількістю завдань прототипування і адитивних технологій у цілому. Для вдалого вибору потрібно чітко відповісти на питання: навіщо, для чого купується принтер? для вирішення (в основному) яких завдань?

Безумовно, за точністю і шорсткістю моделей 3D-принтери ZCorp, Stratasys, Solido або Desktop Factory поступаються грандам AF-технологій, таким як 3D Systems і EOS, проте значна кількість дизайнерських, конструкторських, технологічних і інших завдань може бути успішно вирішено за допомогою доступнішої і дешевої FDM-, InkJet- або LOM-технології. Якщо, наприклад, поставлено завдання створення високоякісної мастер-моделі, за якою потім виготовлятиметься силіконова форма для отримання відповідального поліуретанового виливка, то, безумовно, перевагу слід віддати точнішим і дорожчим технологіям – SLA, PolyJet або DLP. Якщо ж основним завданням прототипування є пошук форм, створення дизайнерських макетів або контроль і візуалізація конструкторських робіт, то в цих випадках застосування простих і недорогих принтерів офісного типу є цілком доречним і раціональним. Тому при виборі RP-обладнання далеко не завжди слід прагнути універсальності. Особливо це стосується підприємств, що спеціалізуються на випуску певного виду продукції.

Різноманітність RP-технологій саме і обумовлена прагненням виробників точніше і повніше задовольнити різноманітні запити клієнтів. Потрібно реально оцінити потребу в кожному типі моделей, оцінити питому вагу тієї або іншої технології в «споживчому кошику» підприємства. Можливо, користувач дійде висновку про необхідність придбання дорогої, але більш-менш універсальної машини типу Sinterstation HQ від 3D Systems, але, можливо, що раціональним виявиться придбання

спеціалізованої машини типу Envisiontec або Objet, які «закриють» 90 % завдань користувача, а останні 10 % можна буде вирішити за допомогою аутсорсингу або взаємообміну з партнерами, що мають RP-машини інших типів, але придбана машина працюватиме з найбільшою ефективністю.

Якщо ж принтер розглядається як інструмент для навчання, то перевагу слід віддати машинам з найменшою «ціною володіння», найменшою вартістю витратних матеріалів, оскільки саме вони визначатимуть основні витрати на утримання цієї техніки.

## **2.11. Вирощування монокристалів**

У наш час без монокристалів не можна займатися дослідженням структури і властивостей металів і сплавів, механізмів пластичної деформації і руйнування, досліджувати природу міжатомного зв'язку в металах, сплавах і сполуках. Вивчення топології поверхні Фермі вимагає отримання високочистих і досконалих металевих монокристалів. Робота з високочистими і монокристалічними матеріалами дозволяє виявити нові властивості, які не виявляються на аналогічних полікристалічних об'єктах. Сьогодні монокристали металів, сплавів і сполук – не тільки унікальні об'єкти досліджень у галузі фізики твердого тіла, але і реальні матеріали нової техніки, які в ряді випадків вже знайшли практичне застосування.

Отримання штучним шляхом перших металевих монокристалів належить до початку ХХ ст. Це були монокристали легкоплавких металів, які відразу знайшли застосування як об'єкти фундаментальних досліджень. Проте металеві монокристали, на відміну від напівпровідникових, довгий час не знаходили технічного застосування. Воно почалося лише в 1960-ті рр., коли був здійснений синтез досить крупних і високочистих монокристалів тугоплавких металів. Роль металевих монокристалів у науці і техніці безперервно зростає. Одночасно зростають вимоги до чистоти, досконалості структури і геометрії вирощуваних монокристалів. Глибоке очищення від домішок і отримання монокристалів – шлях до створення матеріалів із заданими властивостями разом з легуванням. Слід

підкреслити, що питання отримання металевих монокристалів і їхнього глибокого очищення нерозривно пов'язані: існує пряма залежність між ступенем досконалості монокристала і рівнем домішок, що містяться в ньому.

Основні способи очищення металів від домішок – гідрометалургійні процеси, іонний обмін, дисоціація галоїдних сполук, рідинна екстракція, електроліз, сублимація, осадження з парової фази, вакуумна плавка. Ефективність кожного з перерахованих способів визначається фізико-хімічними властивостями основного металу і домішок, що містяться в ньому.

### **Вирощування монокристалів з розплаву**

На затравці, що обертається, переохолодження створюється регульованим тепловідведенням від поверхні кристала і меніска прилеглого до нього розплаву – *метод Чохральського* (рис. 2.104, а). Витягуванням через щілину на поверхні розплаву отримують профільовані кристали, наприклад труби, пластини – *метод Степанова* (рис. 2.104, б). При вирощуванні монокристалів усередині розплаву переохолодження створюється охолодженням, наприклад проточною водою тримача затравки – *метод Киропулоса* (рис. 2.104, в). При направленій кристалізації контейнер з розплавом переміщують у горизонтальному або вертикальному напрямі з гарячої в холодну зону печі, при цьому кристалізацію починають у спеціальним чином звуженій передній частині контейнера, що забезпечує отримання монокристалічного зливка – *метод Стокбергера-Бриджмена*, (рис. 2.104, г); *метод «човника»* (рис. 2.104, д).

У так званому *методі гарнісажу* контейнер може бути сам з кристалізованого матеріалу, що охолоджується зовні водою, тоді як його внутрішня частина плавиться струмами високої частоти; вирощування монокристалів проводиться «витягуванням на затравку» або повільним охолодженням.

У *методі зонної плавки* розплавлена зона пересувається від затравки через полікристалічний зливочок. Зонна плавка може проводитися в контейнері або без нього (рис. 2.104, и). В останньому випадку меніск розплаву утримується капілярними силами, а іноді і електромагнітним «підтримуванням».

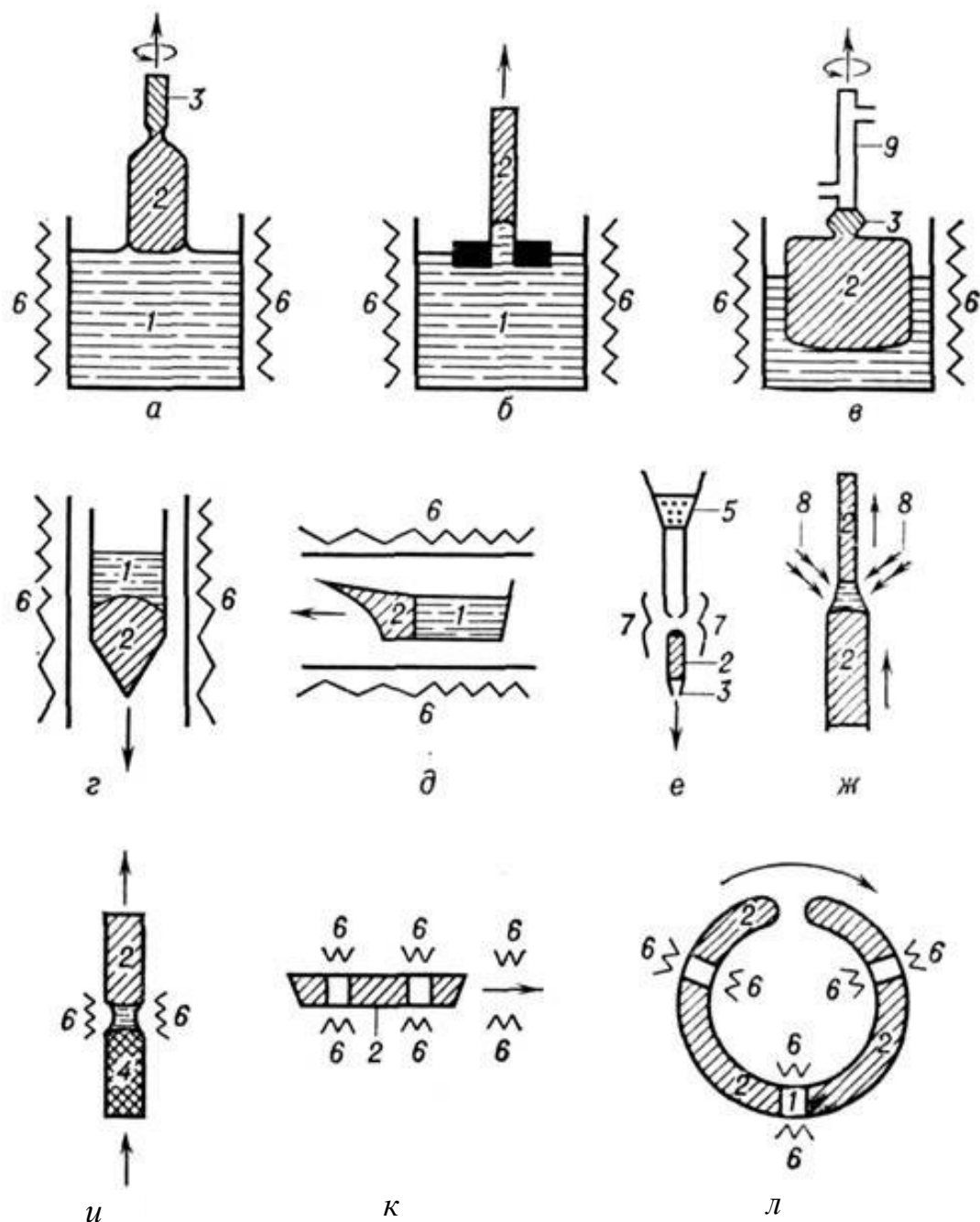


Рис. 2.104. Вирощування монокристалів з розплаву:

*a* – метод Чохральського; *б* – метод Степанова; *в* – метод Кирпулоса; *г* – метод Стокбергера-Бриджмена; *д* – метод «човника»; *е* – метод Вернейля; *ж* – метод «п'єдесталу»; *и* – зонна плавка без тигля; *к, л* – способи зонної плавки; *1* – розплав; *2* – монокристал; *3* – затравка; *4* – полікристал; *5* – порошок; *6* – електричний нагрівач; *7* – газовий нагрівач; *8* – лазерне випромінювання; *9* – охолоджуваний водою тримач затравки

Для тугоплавких речовин використовують плавлення порошку, що сиплеться в гарячу плазму, з осіданням крапель розплаву, що виходять, на затравку – **метод Вернейля** (рис. 2.104, е).

Монокристали у вигляді волокон товщиною  $10\div 200$  мкм отримують витягуванням через фільтру або з краплі розплаву, що утворюється на стрижні (у  $1,5\div 2$  рази більшої від товщини) при нагріванні його лазерним променем **метод «п'єдесталу»** (рис. 2.104, ж).

Швидкості вирощування з розплаву  $0,1\div 1$  см/год. Однорідні кристали отримують з розплаву стійкої хімічної сполуки. У присутності домішок для отримання однорідних кристалів доцільно використовувати **метод витягування**, забезпечивши при вирощуванні постійність форми межі поділу фаз.

Головні зусилля при вирощуванні монокристалів з розплаву спрямовано на управління полем температур **способом перемішування розплаву** (природна і примусова конвекція), контроль атмосфери вирощування.

#### **Вирощування монокристалів з розчину**

Переохолодження створюється зниженням температури, **випаровуванням розчинника** (рис. 2.105, а) або **«підживленням»** більш концентрованим розчином (рис. 2.105, б).

У так званому **методі температурного градієнта** в апаратурі створюється більш гаряча зона, де речовина розчиняється і дифузиею або конвекцією переноситься до зростаючого кристала (рис. 2.105, в, г).

Гідротермальне вирощування малорозчинних речовин проводять в автоклавах при високих температурах і тиску. Швидкість вирощування  $0,1\div 1$  мм/доб.

Для отримання досконалих кристалів з розчину необхідно, щоб підведення речовини до зростаючої поверхні не лімітувало швидкості росту. Це досягається, наприклад, перемішуванням розчину. У таких умовах можлива швидкість  $1$  мм/год і більше (швидкісне вирощування).

Важливим є очищення сировини, стабілізація температури і переохолодження, створення гідродинамічних течій, що забезпечують рівномірне живлення граней.

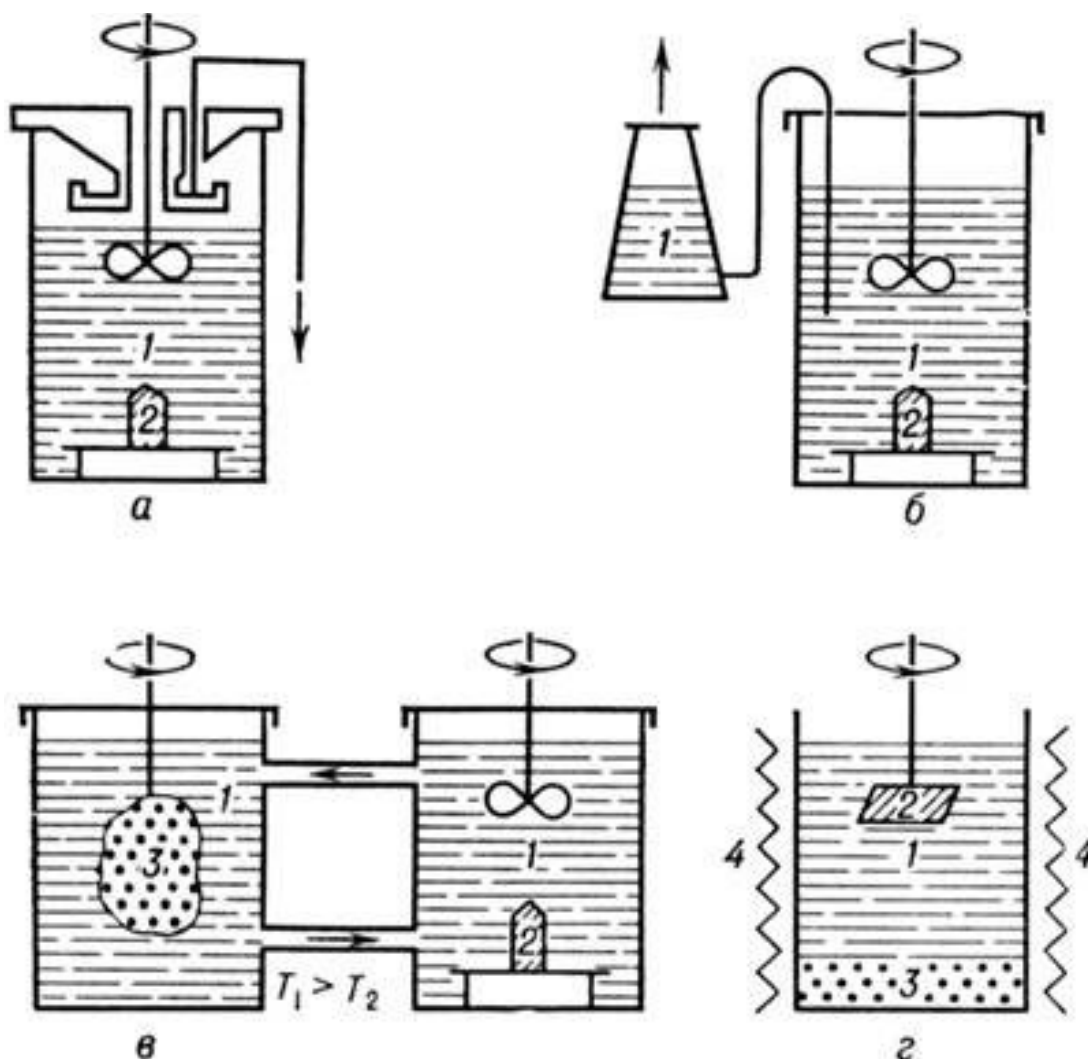


Рис. 2.105. Вирощування монокристала з розчину:

*а* – метод випаровування розчинника; *б* – метод «підживлення»;  
*в, г* – метод температурного градієнта;  
*1* – розчин; *2* – монокристал; *3* – порошок; *4* – нагрівач

### **Вирощування монокристалів з газового середовища**

Здійснюється сублімацією речовини і його конденсацією на охолоджену затравку. Використовуються також хімічні реакції (при транспортуванні речовини до зони зростання, її розкладанні або синтезі на затравці).

Вирощування здійснюється або в герметичному контейнері, уздовж якого створюється градієнт температури, або в потоці газу. Для отримання ниткоподібних кристалів на поверхню затравки наносять краплі розчинника, з якого кристалізація йде швидше, ніж з пари.

**При вирощуванні монокристалів з полікристалічного зразка** останній витримують при високій температурі для перекристалізації дрібних кристалічних зерен у великі (рекристалізація). Якщо речовина має поліморфні модифікації, то монокристали низькотемпературної фази можна отримати, охолоджуючи кристали в певному температурному полі.

У вигляді монокристалів вирощують безліч речовин. У найбільших кількостях виготовляються Si, Ge (метод Чохральського), кварц (гідротермальний метод), лужно-галоїдні сполуки (метод Киропулоса), корунд з різними домішками (методи Вернейля, Чохральського і направленої кристалізації),  $Y_3Al_5O_{12}$  з домішкою Nd (методи Чохральського і направленої кристалізації),  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$  (метод Чохральського),  $K(H_2D)_2PO_4$  (зниження температури і «підживлення»),  $LiIO_3$  (випаровування розчинника). Технічний алмаз у вигляді дрібних монокристалічних зерен (до 0,2 мм) отримують з графіту пресуванням у невеликому об'ємі при тиску близько 4,4 атм. і температурі 1100 °С.

Всього на сьогодні налічується близько 150 різновидів методів отримання монокристалів з парової, рідкої (розплавів і розчинів) і твердої фаз.

До основних методів вирощування монокристалів належать такі методи.

### **1. Вирощування з розчину в розплаві (спонтанна кристалізація).**

У якості легкоплавких флюсів використовують зазвичай PbO (886 °С),  $PbF_2$  (824 °С),  $B_2O_3$  (450 °С),  $Bi_2O_3$  (817 °С),  $V_2O_5$  (670 °С) та ін. Кристалізація відбувається при охолодженні нижче точки насичення.

*Основними перевагами* методу є те, що кристалізацію можна проводити значно нижче за температуру плавлення отримуваного матеріалу.

*Недоліки:* забруднення елементами флюсу, необхідність у дуже точному регулюванні температури, використання дорогих платинових та інших матеріалів тиглів.

До флюсів висуваються такі вимоги: вони не повинні бути летючими і токсичними, по можливості мінімально входити до складу монокристалів (якщо не є їхніми компонентами), повинна

бути помірною в'язкість розплавів. Наприклад, для вирощування кристалів ферогранату беруть шихту, що містить, мольн. %: 10  $Y_2O_3$ , 20,4  $Fe_2O_3$ , 36,8  $PbO$ , 27,1  $PbF_2$ , 5,5  $B_2O_3$ . Склад цільового продукту  $Y_3Fe_5O_{12}$ , що кристалізується, не відповідає за співвідношенням концентрації основних компонентів складу розплаву, як і в разі кристалізації феритових кристалів. Процеси зростання монокристалів при реалізації їхньої технології підкоряються, власне кажучи, тим самим основним термодинамічним і кінетичним закономірностям, що і синтез порошкових і плівкових матеріалів. Так, найважливішим чинником є високотемпературна фазова діаграма компонентів шихти в області ліквідусу і солідусу. Зростання кристалів протікає через виникнення зародків, які можуть залежно від температури і хімічних потенціалів компонентів розчинятися або рости далі, тобто можуть мати критичні розміри і т. д. За даним варіантом температура витримки розплаву  $1250 \div 1300$  °C (15 год), швидкість охолодження після цього до кристалізації  $0,3 \div 0,5$  °C/год. Кристалізацію припиняють при  $950 \div 1000$  °C і видаляють розплав, що залишився, отримані кристали очищають кип'ятінням в азотній кислоті. Швидкість обертання тигля при вирощуванні 20 об/хв, обертання здійснюють 15 с в один бік і 15 с в інший з 5-секундною паузою.

## **2. Метод Вернейля.**

Метод Вернейля (рис. 2.106) реалізується шляхом просипання маленьких порцій порошкової шихти в трубчасту піч, де ця шихта розплавляється під час падіння в киснево-водневому полум'ї і живить краплю розплаву на поверхні затравки. Затравка при цьому витягується поступово вниз, а крапля перебуває на одному і тому самому рівні по висоті печі.

*Переваги* даного методу: відсутність флюсів і дорогих матеріалів тиглів; відсутність необхідності точного контролю температури; можливість контролю за зростанням монокристала.

*Недоліки*: через високу температуру зростання кристали мають внутрішні напруги; стехіометрія складу може порушуватися внаслідок відновлення компонентів воднем і випаровування летючих речовин. Швидкість вирощування – декілька міліметрів за годину.



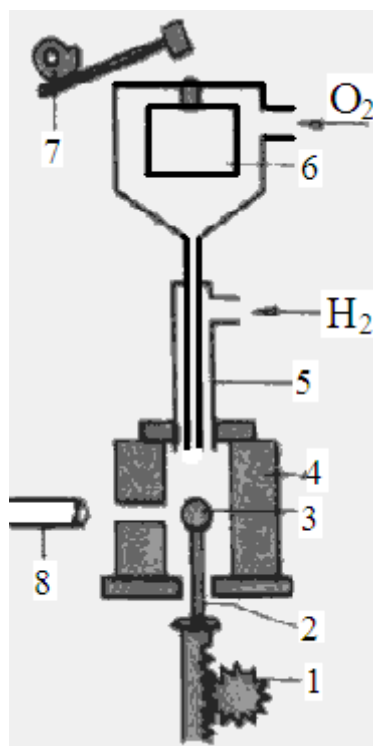


Рис. 2.106. Схема установки для вирощування монокристалів за методом Вернейля:

- 1 – механізм опускання кристала; 2 – кристалотримач;  
 3 – кристал, що росте; 4 – муфель; 5 – пальник; 6 – бункер;  
 7 – механізм струшування; 8 – катетометр

### 3. Метод Бріджмена.

Схема установки для вирощування монокристалів за методом Стокаберга-Бриджмена наведена на рис. 2.107. Монокристали, що зароджуються в нижній частині тигля з розплавом, служать затравкою. Тигель опускається в більш холодну зону печі. Нижня частина тигля – конічна. Швидкість вирощування – також декілька міліметрів за годину.

### 4. Метод Чохральського.

За методом Чохральського (рис. 2.108) проводять витягування вгору на затравку монокристала з ванни з розплавом. Нагрів зазвичай здійснюють за допомогою СВЧ-випромінення.

Для зняття виникаючої напруги використовують додаткову піч, через яку проходить вирощуваний кристал і випалюється.

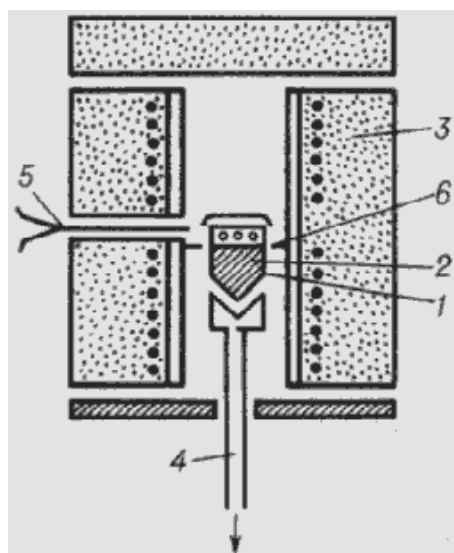


Рис. 2.107. Схема установки для вирощування монокристалів за методом Стокаберга-Бриджмена:

1 – тигель з розплавом; 2 – кристал; 3 – піч;  
4 – холодильник; 5 – термопара; 6 – тепловий екран

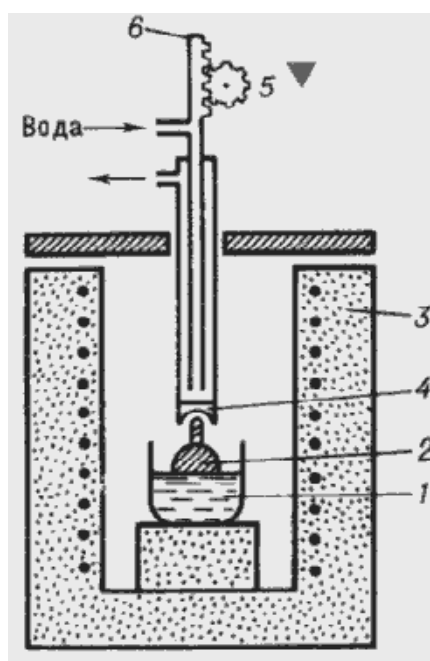


Рис. 2.108. Схема установки для вирощування монокристалів за методом Чохральського

1 – тигель з розплавом; 2 – кристал; 3 – піч; 4 – холодильник;  
5, 6 – механізми витягування

### **5. Метод зонної плавки.**

Зонна плавка (рис. 2.109) полягає в проганянні зони розплаву по довжині заготовки монокристала, одночасно в зоні розплаву концентруються домішки і відбувається очищення кристала, кінцеву частину якого потім видаляють. Нагрів здійснюється індукційним, радіаційно-оптичним або іншим методом. Швидкість вирощування за методами 4 і 5 близька до швидкості для 2 і 3 методів. При реалізації трьох останніх способів необхідне регулювання газового середовища вирощування.

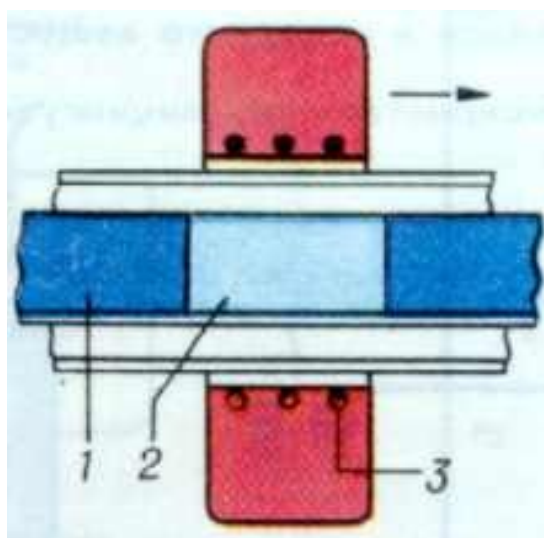


Рис. 2.109. Схема пристрою для зонної плавки:

1 – тверда фаза; 2 – розплав; 3 – нагрівач  
(стрілкою показаний напрям руху нагрівача)

### **6. Гідротермальне вирощування.**

Початкові оксиди або готовий складний оксид розчиняють у водних розчинах кислот або лугів для реалізації гідротермального методу (рис. 2.110). Вирощування проводять в автоклавах із захисними корозійностійкими вкладишами, наприклад для феритів при  $375\div 725$  °С і тиску  $1800\div 2000$  атм. Через різницю температур у верхній і нижній зонах автоклава вгорі виділяється кристал. Швидкість вирощування – від часток міліметрів до декількох міліметрів у добу. Вирощувані монокристали зазвичай мають високу якість і характерне кристалографічне огранування, оскільки ростуть в умовах більш-менш близьких до рівноважних.

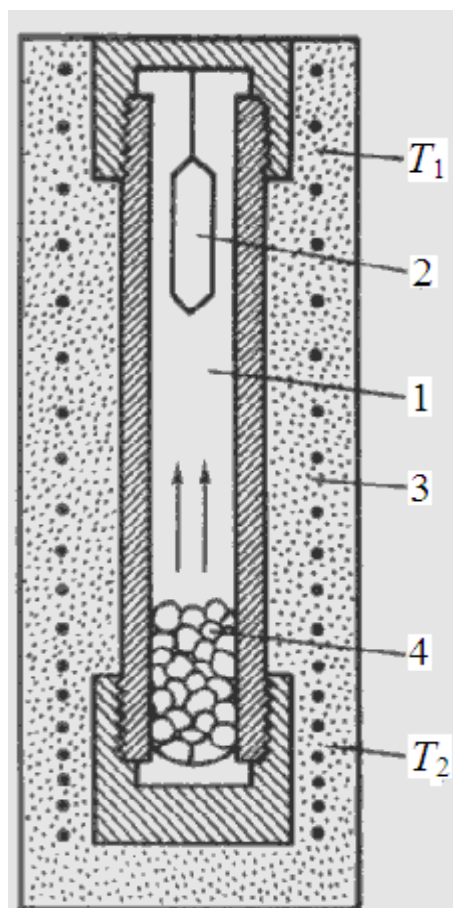


Рис. 2.110. Схема автоклава для гідротермального синтезу:

1 – розчин; 2 – кристал; 3 – піч; 4 – речовина для кристалізації  
( $T_1 < T_2$ )

### **7. Метод твердофазної рекристалізації.**

Для вирощування кристалів шляхом твердофазної рекристалізації створюють умови для зіткнення керамічної заготовки і монокристалічної затравки, між ними іноді поміщають речовину, що ініціює процес рекристалізації, зокрема при отриманні феритових кристалів – оксид заліза (тонкий шар). Якщо швидкість рекристалізації перевищує швидкість виходу пор на поверхню, отримуваний кристал може бути доволі пористим.

Після отримання монокристалів їх точно орієнтують у просторі і піддають механічній обробці: різанню, шліфуванню, поліруванню. На монокристали наносять захисні покриття і за необхідності шари матеріалів різного функціонального призначення.

### **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

1. Охарактеризуйте механічні методи отримання нанопорошків.
2. Охарактеризуйте фізико-хімічні методи отримання нанопорошків.
3. Назвіть основні переваги отримання УДМ за допомогою лазерно-світлових технологій.
4. У чому полягає унікальна можливість гібридного лазерно-світлового методу обробки нанопорошків?
5. На чому заснований принцип дії лазерно-світлових комплексів при створенні високочистих нанопорошків?
6. Назвіть основні групи наноматеріалів, що виготовляються в даний час.
7. Для яких цілей у промисловості використовують наноалмази?
8. Що таке гаряче пресування?
9. Поясніть принцип дії схеми двостороннього гарячого пресування в прес-формах.
10. Поясніть принцип дії схеми ультразвукового гарячого пресування.
11. Дайте економічну оцінку застосування методу гарячого пресування.
12. Назвіть основні методи виготовлення консолідованих наноматеріалів.
13. Які методи переважно використовують для вивчення структури наноматеріалів?
14. Назвіть основні переваги оксидної і безкисневої кераміки.
15. Які напрями дозволяє розвивати застосування нанопорошкової технології?
16. Назвіть методи консолідації нанодисперсних порошків.
17. Назвіть основні переваги застосування в системі ГПП дротяної обмотки порівняно з монолітними конструкціями.
18. Назвіть сучасні методи швидкісного спікання нанопорошків.
19. Назвіть сфери застосування гарячого ізостатичного пресування.

20. Назвіть основні напрями використання холодного ізостатичного пресування.
21. У чому полягає принцип гарячого ізостатичного пресування?
22. У чому полягає принцип холодного ізостатичного пресування?
23. У чому полягає магнітно-імпульсний метод пресування? Які його переваги?
24. Якими параметрами характеризуються пористі середовища?
25. Що належить до пористих матеріалів? З чого їх виготовляють?
26. У чому полягає метод лиття під тиском?
27. У чому полягає метод інжекційного лиття?
28. У чому полягає метод вільного кування?
29. Як проводиться моделювання операції осідання?
30. У чому полягає метод селективного лазерного спікання?
31. Назвіть основні методи вирощування монокристалів з розплаву.
32. Як здійснюється вирощування монокристалів з розчину?
33. Як здійснюється вирощування монокристалів з газового середовища?
34. Як здійснюється вирощування монокристалів з полікристалічного зразка?
35. Назвіть основні переваги і недоліки вирощування монокристалів з розчину в розплаві.
36. Як реалізується Метод Вернейля? Переваги і недоліки даного методу.
37. У чому полягає основна перевага методу Чохральського?
38. У чому полягає метод зонної плавки?

## БІБЛОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Алаи, С.И. Технология конструкционных материалов [Текст]: учебник / С.И. Алаи, П.М. Григорьев, А.Н. Ростовцев; под общ. ред. А.Н. Ростовцева. – М.: Просвещение, 1986. – 304 с.
2. Алексеев, Г. Современные методы производства нанопорошков [Текст] / Г. Алексеев, С. Духанин, В. Греков // Мир техники и технологий. – 2010. – №3 (100). – С. 34-36.
3. Алферов, Ж.И. Наноматериалы и нанотехнологии [Текст] / Ж.И. Алферов, П.С. Копьев, Р.А. Сурис и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2003. – №8. – С. 3-13.
4. Алфимов, С.М. Развитие в России работ в области нанотехнологий [Текст] / С.М. Алфимов, В.А. Быков, Е.П. Гребенников и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2004. – №8. – С. 2-8.
5. Алымов, М.И. Нанокристаллические материалы на основе никеля [Текст] / М.И. Алымов, О.Н. Леонтьева // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – №4. – С. 108-111.
6. Алымов, М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов [Текст] / М.И. Алымов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
7. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объёмных нанокристаллических материалов [Текст] / М.И. Алымов, В.А. Зеленский. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
8. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение [Текст] / Р.А. Андриевский // Перспективные материалы. – 2001. – №6. – С. 5-11.
9. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы [Текст] / Р.А. Андриевский // Рос. хим. журнал. – 2002. – XLVI. – №5. – С. 50-56.
10. Андриевский, Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов, боридов [Текст] / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2005. – №12. – С. 1163-1175.
11. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы [Текст]: учеб. пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.

12. Анциферов, В.Н. Лазерный синтез УДП оксидной керамики [Текст] / В.Н. Анциферов, В.Г. Халтурин. – Пермь: РИТУ ПМ, 1995. – 106 с.

13. Арзамасов, Б.Н. Конструкционные материалы [Текст]: справочник / Б.Н. Арзамасов. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.

14. Афанасьев, К. 3D-принтеры [Текст] / К. Афанасьев // Мир техники и технологий. – 2010. – №1 (98). – С. 8-12.

15. Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения [Текст] / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М.: МУПОЧ «Дубна», 2007. – 125 с.

16. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации [Текст]. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 344 с.

17. Белый, В.А. Металлополимерные материалы и изделия [Текст] / В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Л.С. Корецкая. – М.: Химия, 1979. – 310 с.

18. Берлин, А. Современные полимерные композиционные материалы [Текст] / А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1995. – №1. – С. 57-65.

19. Благовещенский, Ю.В. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии [Текст] / Ю.В. Благовещенский, С.А. Панфилов // Электрометаллургия. – 1999. – №3. – С. 33-41.

20. Буркович, М. Лазерный раскрой LVD: производительность, экономичность, эффективность [Текст] / М. Буркович // Мир техники и технологий. – 2009. – №9 (94). – С. 24-25.

21. Быковский, Ю.А. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов [Текст] / Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 240 с.

22. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией [Текст] / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

23. Клименко, В.Н. Влияние фосфора на температуру горячего прессования и прочность сплавов карбид хрома-никель [Текст] / В.Н. Клименко, В.А. Маслюк, И.Д. Радомысльский и др. // Порошковая металлургия. – 1974. – №5. – С. 40-43.



24. Геворкян, Э.С. Влияние методов размола порошков на свойства минералокерамических режущих пластин [Текст] / Э.С. Геворкян // Матер. IX Междунар. научн.-техн. семин. «Высокие технологии в машиностроении». – Харьков: ХГПУ, 1999. – С. 34-35.

25. Геворкян, Э.С. Совершенствование технологий получения, формообразования и применения пористой алюмооксидной керамики [Текст] / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко // Матер. XIII Междунар. научн.-техн. семин. «Высокие технологии: тенденции развития». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – С. 46-56.

26. Геворкян, Э.С. Интенсификация спекания корундовой керамики добавками диоксидов титана и марганца [Текст] / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, С.В. Литовченко, В.А. Чишкала // Вестник НТУ «ХПИ». – 2003. – №9. – Т. 2. – С. 55-63.

27. Геворкян, Э.С. Разработка алюмооксидной фильтрующей керамики с использованием тугоплавких водорастворимых солевых добавок [Текст] / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, С.В. Литовченко, В.А. Чишкала // Вестник НТУ «ХПИ». – 2003. – №11. – Т.1. – С. 39-44.

28. Геворкян, Э.С. Разработка алюмооксидной фильтрующей керамики с использованием выгорающих добавок [Текст] / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, С.В. Литовченко, В.А. Чишкала // Вестник НТУ «ХПИ». – 2003. – №11. – Т. 2. – С. 15-23.

29. Геворкян, Э.С. Новый инструментальный материал на основе вакуумной технологии монокарбида вольфрама [Текст] / Э.С. Геворкян, В.Ю. Кодаш // Анот. доп. XII Міжнар. наук.-практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків: НТУ «ХП», 2004. – С. 3-14.

30. Геворкян, Э.С. Исследование режущих свойств различных инструментальных материалов при обработке Ферротитанита-S [Текст] / Э.С. Геворкян, В.Ю. Кодаш, М. Крамер // Високі технології в машинобудуванні: зб. наук. праць НТУ «ХП». – Харків. – 2004. – Вип. 2(а). – С. 59-64.

31. Геворкян, Э.С. Перспективы применения метода электроспекания для компактирования нанопорошков с целью получения композиционных материалов инструментального и

конструкционного назначения [Текст] / Э.С. Геворкян // Резание и инструмент в технологических системах: Междунар. научн.-техн. сборник. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2005. – Вып. 68. – С. 123-129.

32. Геворкян, Е.С. Моделирование процесса горячего пресування  $Al_2O_3$  при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц [Текст] / Э.С. Геворкян, В.П. Нерубацький // Довговічність, надійність, працездатність деталей рухомого складу залізниць та спеціальної залізничної техніки: зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2009. – Вип. 110. – С. 45-52.

33. Геворкян, Е.С. До питання отримання тонкодисперсних структур з нанопорошків оксиду алюмінію [Текст] / Е.С. Геворкян, В.П. Нерубацький // Зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2009. – Вип. 111. – С. 151-167.

34. Геллер, Ю.А. Материаловедение [Текст]: учеб. пособие / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1989. – 456 с.

35. Глезер, А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы [Текст] / А.М. Глезер // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 57-63.

36. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнологию [Текст] / Ю.И. Головин. – М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2003. – 112 с.

37. Гопиенко, В.Г. Способы производства порошковой продукции из алюминия и его сплавов [Текст] / В.Г. Гопиенко. – Л.: ЛДНТП, 1980. – 20 с.

38. Григорьянц, А.Г. Методы поверхностной лазерной обработки [Текст] / А.Г. Григорьянц, А.И. Сафонов. – М.: Высш. шк., 1987. – 191 с.

39. Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия [Текст] / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

40. Гуца, А. Вакуумное напыление [Текст] / А.Гуца // Мир техники и технологий. – 2009. – №10 (95). – С. 50-51.

41. Денисенко, Э.Т. Исследование кинетики уплотнения при горячем прессовании металлических порошков [Текст] / Э.Т. Денисенко, В.К. Май // Порошковая металлургия. – 1968. – № 11. – С. 25-29.

42. Доценко, В.М. Исследование влияния добавок на температуру горячего прессования и некоторые свойства твёрдых сплавов WC – Co [Текст] / В.М. Доценко, Э.С. Симкин, Н.В. Цыпин // Порошковая металлургия. – 1977. – №3. – С. 42-44.
43. Дриц, М.Е. Технология конструкционных материалов и материаловедение [Текст]: учеб. для вузов / М.Е. Дриц, М.А. Москалев. – М.: Высш. шк., 1990. – 447 с.
44. Дряхлов, Е. Литьё под давлением крупногабаритных деталей [Текст] / Е. Дряхлов // Мир техники и технологий. – 2010. – №5 (102). – С. 16-19.
45. Жигун, И.П. Свойства пространственно-армированных пластиков [Текст] / И.П. Жигун, В.А. Поляков. – Рига: Зинатне, 1978. – 215 с.
46. Жуков, С. Пьезокерамика и перспективы её применения [Текст] / С. Жуков // Мир техники и технологий. – 2009. – № 5 (90). – С. 56-60.
47. Жулин, Д. Создание полимеров со специальными свойствами [Текст] / Д. Жулин // Мир техники и технологий. – 2010. – № 3 (100). – С. 48-50.
48. Зленко, М. 3-D принтеры. Что выбрать? [Текст] / М. Зленко // Мир техники и технологий. – 2009. – № 1 (86). – С. 8-16.
49. Злобин, Г.П. Формование изделий из порошков твёрдых сплавов [Текст] / Г.П. Злобин. – М.: Металлургия, 1980. – 224 с.
50. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения [Текст] / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
51. Иванова, В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение [Текст] / В.С. Иванова. – М.: «Сайнс-Пресс», 2005. – 208 с.
52. Каримов, Ш.А. Технология нанесения твердосплавных покрытий [Текст] / Ш.А. Каримов, С.М. Тимофеев // Мир техники и технологий. – 2008. – № 6 (79). – С. 56-57.
53. Карпинос, Д.М. Композиционные материалы [Текст]: Справочник / Д.М. Карпинос. – К.: Наук. думка, 1985. – С. 373-474.
54. Каур, И. Диффузия по границам зёрен и фаз [Текст] / И. Каур, В. Густ. – М.: Машиностроение, 1991. – 448 с.

55. Килин, В.А. Технология конструкционных материалов [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.А. Килин, С.Б. Малышко. – Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009. – 58 с.

56. Кипарисов, С.С. Оборудование предприятий порошковой металлургии [Текст] / С.С. Кипарисов, О.В. Падалко. – М.: Металлургия, 1988. – 448 с.

57. Ковалев, А.И. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов [Текст] / А.И. Ковалев, Г.В. Щербединский. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.

58. Ковальченко, М.С. Стадии установившейся и неуставившейся ползучести при спекании пористых тел [Текст] / М.С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 1974. – № 10. – С. 38-45.

59. Ковальченко, М.С. Кинетика уплотнения высших боридов молибдена и вольфрама при горячем прессовании [Текст] / М.С. Ковальченко, Л.Г. Бодрова, Е.К. Фень // Порошковая металлургия. – 1975. – № 6. – С. 48-53.

60. Ковальченко, М.С. Исследование кинетики уплотнения при горячем прессовании, структуры и свойств твёрдого сплава на основе карбида титана [Текст] / М.С. Ковальченко, Н.Н. Серёда. – Горячее прессование. – 1975. – Вып. 2. – С. 114-118.

61. Ковальченко, М.С. Работы П.Г. Соболевского и развитие методов горячего прессования порошков [Текст] / М.С. Ковальченко // в кн.: Порошковая металлургия-77. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 82-87.

62. Ковальченко, М.С. Исследование кинетики уплотнения твёрдого сплава ВК6 при горячем прессовании [Текст] / М.С. Ковальченко, Д.Х. Бронштейн, Л.Ф. Очкас // Порошковая металлургия. – 1978. – № 7. – С. 31-34.

63. Ковальченко, М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением [Текст] / М.С. Ковальченко. – К.: Наук. думка, 1980. – 239 с.

64. Ковалева, А.В. Композиционные материалы в технике и исследование возможностей получения изделий из разнородных материалов в литейном производстве [Текст]: учеб. пособие / А.В. Ковалева, А.А. Чёрный. – Пенза: Пензенский гос. ун-т, 2008. – 161 с.

65. Корягин, С.И. Способы обработки материалов [Текст]: учеб. пособие / С.И. Корягин, И.В. Пименов, В.К. Худяков; Калинингр. ун-т. – Калининград, 2000. – 448 с.

66. Креймер, Г.С. Прочность твёрдых сплавов [Текст] / Г.С. Креймер. – М.: Металлургия, 1971. – 247 с.

67. Крепченко, И.Н. Горячее прессование твёрдого сплава на основе карбида титана [Текст] / И.Н. Крепченко, Э.С. Симкин, Н.В. Цыпин // Порошковая металлургия. – 1980. – № 12. – С. 32-34.

68. Курилов, П.Г. Производство конструкционных изделий из порошков на основе железа [Текст] / П.Г. Курилов, В.Н. Рыбаулин. – М.: Металлургия, 1992. – 128 с.

69. Лабораторная установка для изучения процесса горячего прессования [Текст] / З.И. Некрасов, В.В. Меркулов, Б.Н. Маймур и др. // Порошковая металлургия. – 1975. – № 12. – С. 91-92.

70. Любченко, А.П. Влияние газотермического напыления на структуру и твёрдость поверхностного слоя [Текст] / А.П. Любченко, Д.Б. Глушкова, В.П. Тарабанова, Ю.В. Рыжков // Мир техники и технологий. – 2009. – № 12 (97). – С. 32-33.

71. Лякишев, Н.П. Объёмные наноматериалы конструкционного назначения [Текст] / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов, С.В. Добаткин // Металлы. – 2003. – № 3. – С. 3-16.

72. Май, В.К. Экспериментальная установка для исследования процесса горячего прессования [Текст] / В.К. Май, Э.Т. Денисенко // Порошковая металлургия. – 1973. – № 5. – С. 44-46.

73. Макаренко, Н.А. Восстановление и упрочнение штампов и пресс-форм [Текст] / Н.А. Макаренко, К.А. Кондратов // Мир техники и технологий. – 2009. – № 1 (86). – С. 20-21.

74. Манко, Г.Г. Пайка и припои. Материалы, конструкции, технология и методы расчёта [Текст] / Г.Г. Манко. – М.: Машиноведение, 1988. – 323 с.

75. Мартовой, П. Лазер – безупречный и вездесущий [Текст] / П. Мартовой // Мир техники и технологий. – 2009. – № 9 (94). – С. 8-19.

76. Миддердольф, К. Тенденции развития технологий соединения материалов [Текст] / К. Миддердольф, Д. фон Хофе // Мир техники и технологий. – 2009. – № 11 (96). – С. 12-16.

77. Молодык, Н.В. Восстановление деталей машин [Текст] / Н.В. Молодык, А.С. Зенкин. – М.: Машиностроение, 1989. – 480 с.
78. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст] / Дж. Мэнсон, Л. Скерлинг / пер. с англ.; под ред. Г.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
79. Нектасов, С.С. Технология материалов [Текст] / С.С. Нектасов, Г.М. Зильберман. – М.: Машиностроение, 1984. – 280 с.
80. Нефедов, Н.А. Сборник задач и примеров по резанию металлов и режущему инструменту [Текст]: учеб. пособие / Н.А. Нефедов, К.А. Осипов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. – 444 с.
81. Новое в технологии получения материалов [Текст] / под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа. – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
82. Новые материалы [Текст] / под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
83. Подураев, В.Н. Резание труднообрабатываемых материалов [Текст] / В.Н. Подураев. – М.: Высш. шк., 1974. – 590 с.
84. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения [Текст] / Отв. ред. И.М. Федорченко. – К.: Наук. думка, 1985. – 624 с.
85. Выдрик, Г.А. Прозрачная керамика [Текст] / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. – М.: Энергия, 1980. – 96 с.
86. Пшеничная, О.В. Получение нанокристаллических композиционных порошков азотированием алюминидов титана и циркония [Текст] / О.В. Пшеничная // Сверхтвёрдые материалы. – 2002.– № 2. – С. 59-63.
87. Радомысельский, И.Д. Пресс-формы для порошковой металлургии [Текст] / И.Д. Радомысельский, Е.П. Печентковский, Г.Г. Сердюк. – К.: Техника, 1970. – 220 с.
88. Реди, Дж. Промышленные применения лазеров [Текст] / Дж. Реди. – М.: Мир, 1981. – 638 с.
89. Самсонов, Г.В. Горячее прессование [Текст] / Г.В. Самсонов, М.С. Ковальченко. – К.: Гостехиздат УССР, 1962. – 212 с.

90. Скороход, В.В. Реологические основы теории спекания [Текст] / В.В. Скороход. – К.: Наук. думка, 1972. – 151 с.
91. Скороход, В.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах [Текст] / В.В. Скороход, І.В. Уваріва, А.В. Рагуля. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с.
92. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов [Текст] / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – М.: Металлургия, 1996. – 332 с.
93. Технология конструкционных материалов [Текст] / под ред. Г.А. Прейса. – К.: Высш. шк., 1984. – 359 с.
94. Третьяков, В.И. Основы металловедения и технология производства спеченных твёрдых сплавов [Текст] / В.И. Третьяков. – М.: Металлургия, 1976. – 527 с.
95. Физико-химические свойства окислов [Текст] / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 455 с.
96. Хасанов, О.Л. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков [Текст] / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолков, В.М. Соколов // Перспективные материалы. – 1999. – №3. – С.88-93.
97. Хасанов, О.Л. Методы изготовления и свойства ВТСП-керамики на основе ультрадисперсных порошков [Текст] / О.Л. Хасанов // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 61-66.
98. Хасанов, О.Л. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики [Текст] / О.Л. Хасанов, В.М. Соколов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолков // Перспективные материалы. – 2002. – № 1. – С. 76-83.
99. Хаюров, С.С. Термическая и химикотермическая обработка металлов и сплавов с использованием ионных и лазерных пучков [Текст] / С.С. Хаюров // Итоги науки и техники. Сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». – М.: ВИНТИ, 1990. – Т. 24. – С. 167-221.
100. Холистер, Г. Материалы упрочненные волокнами [Текст] / Г. Холистер, К. Томас. – М.: Металлургия, 1979. – 249 с.
101. Шевченко, В.Я. Техническая керамика [Текст] / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. – М.: Наука, 1993.–187 с.

102. Andrievski R.A. In Nanosruclured Materials, Science and Technology [Text] / R.A. Andrievski // Kluvver Academic, Dordrecht. – 1998. – P. 263-268.

103. Birringer, R. Nanocrystalline materials: an approach to novel solid structure with gas-like disorder [Text] / R. Birringer, H. Gleiter, P. Marquard // Phys. Lett. – 1984. – №102. – P. 365-369.

104. Caillat, R. Pressure sintering of alumina and beryllia [Text] / R. Caillat, P. Rointud. – In: Proc. Peaceful Uses Atom. Energy. New York: UA, 1956. – №8. – P. 600-606.

105. Castro, D.T. Microstructure and wear resistance of nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8 \text{ mas. } \% \text{TiO}_2$  [Text] / D.T. Castro, J.Y. Ying // Nanostructured Materials. – 1997. – № 9. – P. 67-70.

106. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure [Text] / H. Gleiter // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 1-29.

107. Godfrey, T.M. Proceedings of the 9<sup>th</sup> World Conference of Titanium [Text] / T.M. Godfrey et al. – Russia, S.-Petersburg. – 1999. – V. 3. – P. 1868-1875.

108. Groza, J.R. International Developments in Rapid Consolidation Techniques and Commercial Status [Text] / J.R. Groza // Fine and Ultrafine Nanopowders. – New York. – 1998. – P. 205-211.

109. Mayo, M.J. In Nanostructured Materials. Science and Technology [Text] / M.J. Mayo // Kluwcr Academic. Dordrecht. – 1998. – P. 361-371.

110. Mishra, R.S. Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites [Text] / R.S. Mishra, K.T. Mukherejee // Mat. Sci. Eng. – 2000. – №28. – P. 178-182.

111. Mishra, R.S. Influence of initial crystal structure and electrical pulsing on densification of nanocrystalline alumina powder [Text] / R.S. Mishra, S.H. Risbud, K.T. Mukherejee // J. Mat. Res. – 1998. – №13. – P. 86-89.

112. Riece, R. Hot forming of ceramics [Text] / R. Riece. – In: Ultrafine Grain Ceramics. New York: Syracuse University Press, 1970. – P. 203-249.



