

## Раздел II

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Современное материаловедение имеет целью рациональное использование имеющихся материалов и дальнейшую разработку материалов с заданными физико-механическими характеристиками. Наличие соответствующих материалов определяет возможности реализации научно-технических идей.

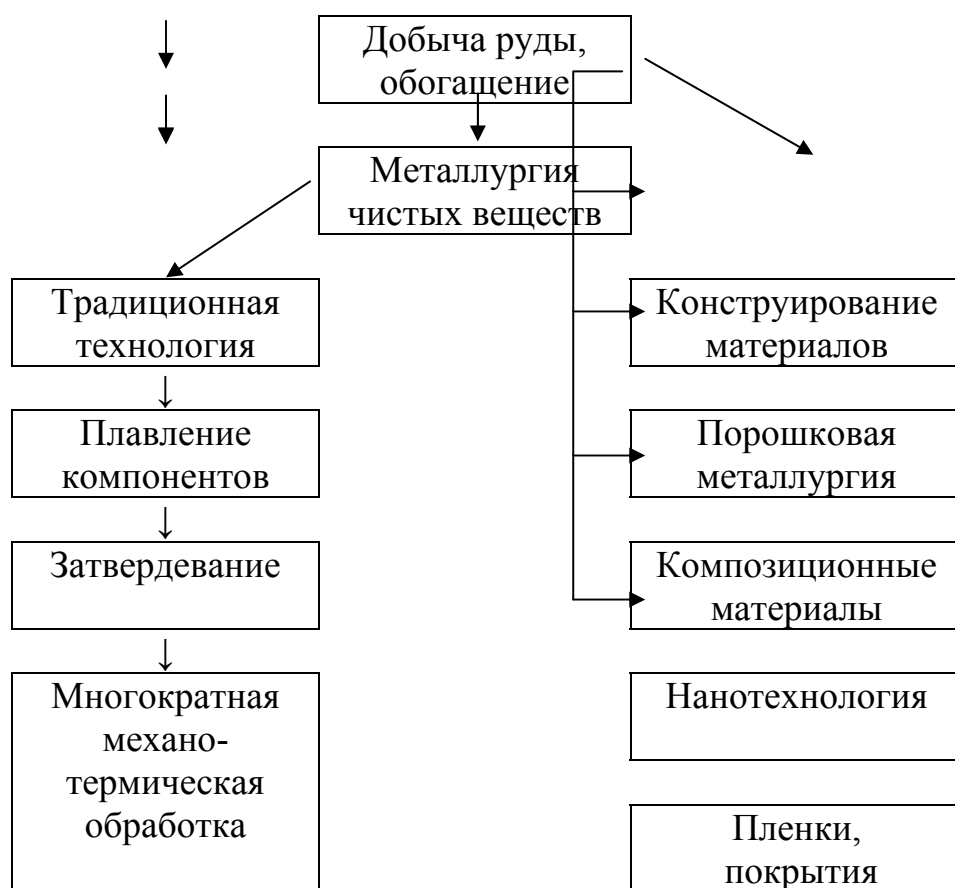


Рис. 2.1. Схема возможных путей создания нового материала

Постоянная потребность в новых материалах обусловлена:

- усложнением новой техники, например, для эксплуатации в экстремальных условиях (высокие температуры, агрессивная среда, в физических полях – электрических и магнитных, в условиях радиационного воздействия и др.);
- стремлением получить более высокие параметры и КПД техники;

- снижением материалоемкости изделий;
- улучшением дизайна и потребительских свойств продукции;
- расширением области применения технических устройств.

Существует две технологические схемы получения новых материалов.

Первая схема основана на традиционном подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками литого материала (рис. 2.1.).

Вторая технологическая схема показывает примеры реализации принципа одновременного создания (конструирования) материала и изделия.

- стремлением получить более высокие параметры и КПД техники;
- снижением материалоемкости изделий;
- улучшением дизайна и потребительских свойств продукции;
- расширением области применения технических устройств.

Существуют две технологические схемы получения новых материалов.

Первая схема основана на традиционном подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками литого материала (рис. 2.1.).

Вторая технологическая схема показывает примеры реализации принципа одновременного создания (конструирования) материала и изделия.

## **2.1. Порошковая металлургия**

Порошковая металлургия относится к методам получения материалов с контролируемой структурой и свойствами и предполагает получение готового изделия непосредственно из исходных компонентов без их плавления. При этом может быть задан любой химический и фазовый состав, в том числе в таких сочетаниях, которые невозможно получить методами традиционной металлургии, при этом ставится задача:

- избежать нежелательных фазовых превращений в процессе эксплуатации изделия;
- снизить содержание вредных примесей,

- обеспечить высокую однородность структуры, равномерное распределение упрочняющей фазы.

Технология является ресурсо- и энергосберегающей, ее применение отвечает требованиям экологии и безотходного производства.

Исходными материалами являются порошки различных материалов. Под порошком понимают совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (или их агрегатов) небольших размеров – от тысячи микрон до нескольких нанометров.

Последующие операции порошковой технологии – прессование, спекание, термообработка и, при необходимости, дополнительная деформация – призваны обеспечить получение заготовки (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций называют консолидацией.

**1. Методы получения порошков** весьма разнообразны; их условно можно разделить на химические и физические, они перечислены в табл. 2.1.

Разделение на химические и физические методы весьма условно. Так, химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В то же время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы более универсальны и производительны, но управлять размерами, составом и формой частиц в этом случае сложнее.

Таблица 2.1

### Основные методы получения порошков

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические</i>		
Испарение и конденсация	В вакууме или инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn Cr, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, TiO <sub>2</sub>
Высокоэнергетическое разрушение	Измельчение Детонационная обработка Электрический взрыв	Fe-Cr, Be, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC, BN, SiC, алмаз Al, Cd, TiO <sub>2</sub>

<i>Химические</i>		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN
	Лазерный	AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN
	Самораспространяющийся высокотемпературный	Ti(C,N), TaC, AlN
	Растворный	Mo <sub>2</sub> C, TiB <sub>2</sub> , SiC
	Электрохимический	Wc, ZrO <sub>2</sub> , WB <sub>4</sub>

• **Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез.**

Измельчение — это типичный пример технологий типа «сверху— вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. Измельчение часто проводится в условиях низких температур, повышающих хрупкость материалов. В шаровых мельницах соотношение массы шаров и измельчаемой смеси поддерживается в интервале от 5: 1 до 40: 1.

Обеспечивая приемлемую производительность, измельчение однако не приводит к получению очень тонких порошков, поскольку существует некоторый предел, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже 100 нм; размер зерна в частицах порошка не менее 10 – 20 нм. Следует считаться и с тем, что в процессе измельчения практически всегда происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

• **Плазмохимический синтез.** Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 8000°С), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые

аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков. В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза используются хлориды металлов, металлические порошки, кремнийорганические и металлоорганические соединения.

Плазмохимическая технология обеспечивает масштабное получение ультрадисперсных порошков тугоплавких металлов (W, Mo), соединений (TiN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Ti(C,N) и др.), а также композиционных объектов типа Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+ SiC, TiB<sub>2</sub>+ TiN и др.

• **Метод низкотемпературного водородного восстановления** (гидрометаллургия) занимает особое место среди химических методов получения порошков. Рассмотрим его на примере получения порошка Ni, содержащего дисперсные частицы двуокиси тория ThO<sub>2</sub>:

• при комнатной температуре готовят аммиачный водный раствор карбоната никеля, представляющий собой суспензию [Ni(OH)<sub>2</sub>·5 H<sub>2</sub>O]CO<sub>3</sub>; процесс подготовки исходного раствора называется выщелачиванием;

• удаляют лишний аммиак, пропуская через раствор подогретый (130°C) водяной пар;

• вводят порошок двуокиси тория, немного порошка Ni и антрахинон для активации процесса;

• происходит восстановление металлического никеля под давлением водорода 40 атм, температура 135-140°C.

Результатом реакции является порошок {2Ni}ThO<sub>2</sub>, вода и углекислый газ. Ультрадисперсный порошок (УДП) никеля, содержащий связанные с ним дисперсные частицы окисла, лишен примесей, в том числе газовых (H<sub>2</sub>). При маркировке материала, полученного методом порошковой металлургии из такого порошка, к названию металла добавляется ТД (ториевый дисперсноупрочненный): ТД никель.

Распределение частиц порошка по размерам зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ. Присутствие окисных частиц помогает восстановлению металла, на них начинается его осаждение из раствора.

УДП железа (патент РФ № 2058223) получают восстановлением  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{CO}_3$ . Размеры частиц порошка составляют от 8 нм до 20 нм.

Для получения растворов можно использовать бедные руды и сырье, непригодное для традиционной металлургии (например, медьсодержащие глины); различные отходы металлов – производственные (например, отходы травильного производства) и бытовые.

Существует принципиальная возможность совместного восстановления нескольких металлов, например, Ni, Cr, Mo, W, в результате порошок окажется сложнелегированным. По такому пути строятся японские технологии. Но однородность такого порошка по составу и размерам частиц обеспечить довольно сложно. И в отечественной практике предпочитают получать порошки металлов по отдельности, используя в дальнейшем механическое легирование.

**2. Смешивание порошков** проводят в шаровых мельницах всухую. Подвидом смешивания является механическое легирование – интенсивное смешивание нескольких порошков, в процессе которого происходит совместная деформация частиц разных металлов. В месте соприкосновения развивается деформационно-стимулированная диффузия и происходит выравнивание состава между частицами порошка.

**3. Прессование.** Задача этой технологической операции – из свободно насыпанных порошков получить заготовки определенной формы и размера, пригодные для дальнейшей переработки. Уплотнение осуществляется внешним давлением. Контролирующим фактором являются поверхностные свойства частиц, их способность к наклепу в контактных участках, препятствием является трение между частицами порошка, особенно окислов или карбидов. Способность к уплотнению описывается в терминах «насыпная масса» и «масса утряски». Важной характеристикой порошка является

формуемость – способность к сохранению заданной формы после прессования. Для уменьшения упругого последействия после снятия нагрузки и повышения относительной плотности спрессованных изделий при прессовании применяют ультразвуковые колебания.

Главной проблемой порошковых материалов является пористость. Несмотря на применение для прессования довольно высоких давлений (до 2 – 5 ГПа), даже в вакуумных условиях и при небольшой высоте образцов (1 мм) не удается устранить пористость; она составляет не менее 10 – 15 %.

Самым простым способом получения компактных заготовок является прессование в глухую матрицу, для его осуществления подходит любой пресс. Однако для получения крупных деталей потребуется очень большое усилие. При обычном прессовании в металлических прессформах между внешним слоем порошка и стенками прессформы, а также между поверхностями пуансонов и порошка возникают силы трения, которые возрастают с увеличением давления прессования. Это приводит к неравномерному распределению напряжений. Поэтому чаще используют гидродинамическое прессование (рис. 2.2). Кроме того, давление жидкости обеспечивает всестороннее и более равномерное сжатие заготовки, чем это достигается при обычном прессовании.

Порошок, насыпанный в эластичную оболочку, помещают в контейнер, где будет создано высокое давление жидкости (рис. 2.2). Плотность заготовок после гидродинамического прессования оказывается выше, чем при обычном прессовании (на 20 – 30 %). Существуют установки, позволяющие прессовать заготовки размером до 1200 мм под давлением 6000 атм. Наиболее перспективным направлением является использование горячего изостатического прессования (ГИП), когда давление создается газом при высокой температуре. Это позволяет совместить прессование и последующую термообработку.

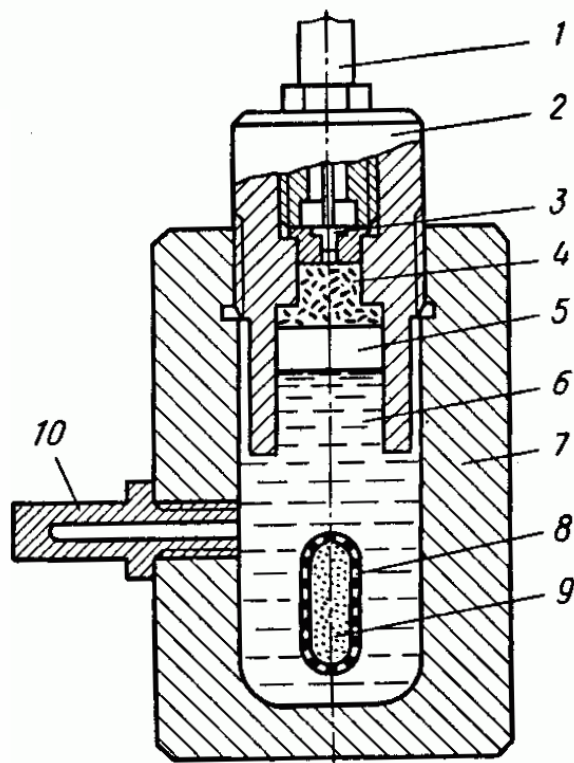


Рис. 2.2. Схема установки для гидродинамического прессования: 1 – ударный механизм; 2 – боек; 3 – капсуль-жевало; 4 – пороховой заряд; 5 – поршень; 6 – рабочая жидкость; 7 – корпус установки; 8 – оболочка; 9 – порошок; 10 – манометр

**4. Спекание.** Следующей операцией при получении изделия методом порошковой металлургии является термическая обработка спрессованных образцов, чтобы обеспечить диффузионный перенос массы, увеличить прочность сцепления частиц, снять внутренние напряжения, убрать пористость. Диффузия по поверхности (внешней или по границе соприкосновения двух кристаллитов) происходит с гораздо более высокой скоростью, чем по телу зерна. В результате удастся получить однородную заготовку без плавления исходных компонентов.

Спекание происходит не только при нагреве заготовки в печи. Электроразрядное спекание осуществляется пропусканием тока через образец. Возможно спекание керамических порошков в условиях микроволнового нагрева, приводящего к равномерному распределению температуры по сечению образцов.

**5. Деформация** полученных заготовок имеет целью не только получение детали нужного размера и сечения, но и формирование в материале



определенной дислокационной структуры, также как и повышение плотности (устранение остаточной пористости).

Следует заметить, что приведенное выше разделение технологических операций довольно условно: на практике многие операции для конкретного материала могут быть совмещены. Так, горячая обработка давлением порошковых объектов (например, ковка или экструзия) могут использоваться непосредственно для консолидации. Например, можно получать металлические листы с помощью горячей прокатки порошка в эластичной оболочке.

Порошковая металлургия интенсивно развивается, начиная с 70-х годов XX в., когда таким способом начали получать жаропрочные материалы для космического применения. Например, панели теплозащиты, упрочненные стойкими к коагуляции частицами окислов. В настоящее время детали, полученные из порошков, широко применяются в самых разных областях техники, например при производстве автомобилей.

## **2.2. Композиционные материалы**

Композиционные материалы представляют собой металлические и неметаллические матрицы (основы) с заданным распределением в них упрочнителей (волокон, дисперсных частиц и др.); при этом эффективно используются индивидуальные свойства составляющих композиции. Применительно к конструкционным материалам возможно сочетание высокой прочности, создаваемой волокнами упрочнителя, и пластичности, обеспечиваемой матрицей.

По характеру структуры композиционные материалы подразделяются в зависимости от размерности материала-упрочнителя:

волокнистые, упрочненные непрерывными волокнами или нитевидными кристаллами (одномерные),

дисперсноупрочненные, полученные путем введения в металлическую матрицу дисперсных частиц упрочнителей (нуль-мерные),