

ПОРОШКОВАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ
ЖАРОПРОЧНЫХ
СПЛАВОВ
И ТУГОПЛАВКИХ
МЕТАЛЛОВ

ПОРОШКОВАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ
ЖАРОПРОЧНЫХ
СПЛАВОВ
И ТУГОПЛАВКИХ
МЕТАЛЛОВ



Москва «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1974

**В. С. РАКОВСКИЙ, А. Ф. СИЛАЕВ,
В. И. ХОДКИН, О. Х. ФАТКУЛЛИН**

УДК 621.762 : 669.018.45

Порошковая металлургия жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов. Раковский В. С., Силаев А. Ф., Ходкин В. И., Фаткуллин О. Х. М., «Металлургия», 1974 г., 184 с.

Рассмотрены сущность и физико-химические основы некоторых новых технологических процессов порошковой металлургии — получение порошков распылением в плазме, распылением расплава, формирование импульсными нагрузками, шликерным литьем и др. Изложены вопросы порошковой металлургии титана, вольфрама, хрома и их сплавов, а также жаропрочных сплавов на никелевой основе. Рассмотрены методы получения исходных порошков, процессы их формирования, спекания и обработки спеченных заготовок давлением. Ил. 56. Табл. 43. Список лит.: 144 назв.

31849

74-25122

**Валентин Сергеевич РАКОВСКИЙ, Александр Федорович СИЛАЕВ
Владимир Иванович ХОДКИН, Олег Хикметович ФАТКУЛЛИН**

**Порошковая металлургия жаропрочных сплавов
и тугоплавких металлов**

Редактор издательства Г. Г. Кефер
Художественный редактор Д. В. Орлов
Технический редактор Н. А. Сперанская
Корректоры Н. Л. Залуцкая, С. С. Копелевич
Обложка художника В. З. Казакевича

Сдано в набор 25/IX 1973 г. Подписано в печать 12/VI 1974 г. Т-10675
Формат бумаги 84×108^{1/2} Бумага типографская № 2
Усл. печ. л. 9,66 Уч.-изд. л. 10,10
Тираж 4500 экз. Заказ. 568 Изд. № 2057 Цена 51 коп.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Подольская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, 25

© Издательство «Металлургия», 1974 г.

П $\frac{31009-144}{040(01)-74}$ 66-74

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6

Глава I.

Некоторые новые специфические методы порошковой металлургии

1. Получение порошков распылением расплавов	11
2. Получение порошков распылением электродов	15
3. Газостатическое формование	16
4. Горячее прессование	17
5. Шликерное литье	19
6. Формование методом динамического горячего прессования (ДГП)	24
7. Формование взрывом	26
8. Формование с использованием энергии импульсного магнит- ного поля	29
9. Формование методом гидродинамического воздействия	30

Глава II.

Порошковая металлургия титана и его сплавов

1. Общая характеристика порошковой металлургии титана	33
2. Способы получения порошкового титана	35
3. Получение порошков титановых сплавов	44
4. Процессы формования титановых порошков	45
5. Процессы спекания	47
6. Получение компактного титана и его сплавов методом го- рячего прессования	50
7. Некоторые вопросы применения изделий из спеченного ти- тана и его сплавов	52
8. Последующая обработка спеченных заготовок	56

Глава III.

Порошковая металлургия вольфрама

1. Получение и марки порошков вольфрама	60
2. Процессы получения компактного вольфрама из порошка	63
3. Рекристаллизация при спекании	67
4. Активированное спекание	69
5. Практика получения компактного вольфрама	74
6. Хладноломкость вольфрама	76
7. Окисление вольфрама и защитные покрытия	80
8. Сравнительные свойства литого и спеченного вольфрама	85
9. Материалы на основе вольфрама с организованной струк- турой	87
10. Пористый вольфрам	103
11. Инфильтрованные материалы на основе вольфрама	106
12. Дисперсноупрочненные сплавы	115
13. Сплавы вольфрама с высокой плотностью	124
14. Пеновольфрам	126
15. Псевдосплав — Cu	128
16. Последующая обработка вольфрама и его сплавов	129

Глава IV.
Порошковая металлургия хрома

1. Общая характеристика хрома	132
2. Получение порошка хрома	136
3. Получение порошков хромовых сплавов	140
4. Процессы прессования порошков хрома и его сплавов	141
5. Спекание хрома	144
6. Обработка спеченного хрома давлением	149
7. Термическая обработка хрома и его сплавов	151
8. Спеченные сплавы хрома	154

Глава V.
**Порошковая металлургия жаропрочных сплавов
на основе никеля**

1. Общая характеристика порошковых жаропрочных сплавов	155
2. Основы технологии изготовления порошков жаропрочных сплавов	157
3. Получение полуфабрикатов из жаропрочных сплавов методом порошковой металлургии	162
4. Структура и свойства порошковых никелевых жаропрочных сплавов	168
5. Дисперсноупрочненные сплавы на основе никеля	175
Список литературы	179

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий труд посвящен вопросам порошковой металлургии титана, жаропрочных сплавов и тугоплавким металлам — вольфраму и хрому. Такое сочетание довольно разных по своей природе, свойствам и областям применения материалов в одном труде может на первый взгляд показаться несколько искусственным.

Однако имеются и общие признаки, которые объединяют все эти материалы, например многие приемы технологии и условия эксплуатации. Кроме того, порошковая металлургия именно этих материалов достигла за последние годы значительных успехов.

Сведения по порошковой металлургии титана, жаропрочных сплавов и хрома разбросаны по многочисленным патентным и литературным источникам, поэтому мы считаем целесообразным осветить здесь более или менее подробно вопросы технологии этих материалов. Что касается вольфрама, то вопросы порошковой металлургии этого металла неоднократно освещались во многих ранее изданных монографиях и поэтому во избежание повторения приведены лишь такие данные, которые недостаточно освещены в литературе, в частности применение вольфрама в некоторых отраслях специальной техники.

В последние годы широкое развитие получили некоторые новые методы порошковой металлургии, сравнительно мало освещенные в литературе, в частности такие как получение металлических порошков распылением, формование шликерным литьем, формование импульсными нагрузками и некоторые другие.

Главы I, II написаны В. С. Раковским, глава III — А. Ф. Силаевым, глава IV — В. И. Ходкиным, глава V — О. Х. Фаткуллиным и В. С. Раковским.

Авторы выражают свою глубокую признательность докт. техн. наук проф. С. С. Кипарисову, высказавшему при просмотре рукописи ряд ценных замечаний, которые были авторами учтены.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкое применение в различных отраслях промышленности получили титан и его сплавы благодаря ряду своих ценных свойств — большой удельной жаропрочности, высокой коррозионной устойчивости, малой объемной массе.

Титан нашел широкое применение в таких отраслях промышленности, как судостроение, авиационная, химическая, пищевая и др. В настоящее время основным сырьем для изготовления титановых сплавов является титановая губка, получаемая методом магнийтермического восстановления.

Для получения сплавов применяют разные методы плавки — дуговую, электроннолучевую, гарниссажную, электрошлаковую, плазменную и др. Изготовление различных изделий из титана и титановых сплавов методом порошковой металлургии не получило пока широкого промышленного применения, хотя он и используется на практике как в СССР, так и в ряде других стран.

К группе тугоплавких металлов относятся такие металлы, как вольфрам, молибден, ниобий, тантал, цирконий, ванадий, хром, гафний. Наиболее широкое применение получили вольфрам и молибден; весьма перспективным является хром, так как он обладает высокой жаростойкостью, а сплавы на его основе — высокими показателями длительной жаропрочности.

Ниобий применяют пока еще в недостаточном объеме, но он также является перспективным металлом; применение тантала в условиях СССР органичено. Цирконий нашел довольно широкое применение в ряде специальных областей; ванадий и гафний в виде металлов пока еще не нашли широкого применения.

Метод порошковой металлургии для изготовления различных изделий из тугоплавких металлов нашел наиболее широкое применение для вольфрама, молибдена и их сплавов. Около 80% продукции из металлического вольфрама производится методом порошковой металлургии.

Хром и хромовые сплавы производят главным образом методом плавки, но в последние годы создан ряд новых хромовых сплавов (в основном дисперсно упрочненных), изделия из которых изготавливают методом порошковой металлургии.

В последнее время за рубежом и в СССР порошковая металлургия получает все большее применение для изготовления жаропрочных сплавов на никелевой основе, причем это применение развивается в основном в двух направлениях — переплав спеченных электродов или других заготовок заданного состава, основу которого составляет порошок карбонильного никеля, и изготовление различных изделий непосредственно из порошков жаропрочных сплавов.

Значение первого пути заключается большей частью в том, что применение спеченных заготовок из чистых исходных материалов обеспечивает получение более равномерной и дисперсной структуры и заметно более высокую пластичность. Второй путь обеспечивает получение изделий также с высокодисперсной структурой с большой экономической эффективностью.

Вопросы порошковой металлургии титана и жаропрочных сплавов освещены в довольно многочисленных литературных источниках, но какое-либо обобщенное изложение этих вопросов отсутствует; кроме того, в этих источниках почти не нашел отражения новейший опыт СССР.

Преимущество изготовления изделий из титана и его сплавов методом порошковой металлургии заключается в следующем.

Во-первых, изготовление деталей из металлических порошков титана и титановых сплавов обеспечивает получение значительно более дисперсной структуры, чем обычным способом, и высоких прочностных показателей. Во-вторых, этот метод резко повышает к. и. м. и сокращает объем получаемых отходов. Необходимо также отметить, что в настоящее время из титановых сплавов выплавляют крупногабаритные слитки, которые далее либо идут на переработку давлением (получение листа), либо разрезают на мелкие заготовки, из которых далее изготавливают соответствующие изделия (например, турбинные лопатки). Такой процесс весьма трудоемок и приводит к образованию значительного количества отходов. Отходы можно утилизировать переплавкой, однако это ведет к ухудшению качества продукции. Порошковая металлургия позволяет в значительной мере этого избежать.

Что касается тугоплавких металлов, то в последнее время в порошковой металлургии вольфрама получен ряд важных интересных результатов, которые почти не нашли отражения в литературе.

Задачей настоящего труда является восполнение отмеченного пробела и поэтому в нем излагаются вопросы порошковой металлургии титана и его сплавов, жаропрочных сплавов на основе никеля, порошковой металлургии хрома и некоторые новейшие данные по вопро-

сам порошковой металлургии вольфрама. При этом авторы старались по возможности избегать освещения общих вопросов, которые неоднократно опубликовывались в отдельных монографиях.

При использовании методов порошковой металлургии можно отказаться от производства крупногабаритных слитков и перейти к изготовлению мелких спеченных заготовок с последующей их обработкой давлением на изделия необходимой формы (например, лопаток); при этом резко сокращается объем отходов. Методы порошковой металлургии титана позволяют изготавливать не только готовые детали, но, как показали эксперименты последних лет, и полуфабрикаты; при этом проявляются те же преимущества перед литейной технологией, что и в случае изготовления готовых деталей. Наконец необходимо отметить еще одно обстоятельство. В последнее время намного возросли требования по длительной жаропрочности к материалам на основе титана. Удовлетворение этого требования путем дальнейшего легирования титановых сплавов невозможно, поскольку такое легирование резко ухудшает пластичность материала и сужает возможности его технологической обработки. Порошковая металлургия располагает большими возможностями, поскольку она позволяет сравнительно просто изготавливать на основе титана и его малолегированных сплавов материалы, дисперсно упрочненные различными тугоплавкими компонентами, например такими, как хромиты лантана, силицид титана и др. Такое направление в порошковой металлургии титана является весьма перспективным.

Необходимо, однако, отметить, что на пути развития порошковой металлургии сплавов титана имеется ряд существенных препятствий. Их сущность заключается в следующем. В отличие от многих других сплавов, изготавливаемых методом порошковой металлургии, например сплавов на основе меди или железа, изготовление сплавов на титановой основе из отдельных металлов затруднено, потому что процессы диффузии в таких системах при спекании протекают весьма неактивно, и поэтому для изготовления тех или иных изделий и титановых сплавов значительно лучше применять порошки из готового сплава. Однако если в настоящее время технология изготовления порошка титана уже полностью освоена, то с порошками титановых сплавов дело обстоит

значительно хуже. Существует несколько вариантов получения порошков титановых сплавов, однако все они исследованы недостаточно и пока еще далеки от промышленного внедрения. Поэтому дальнейшее развитие порошковой металлургии титановых сплавов тесно связано с проблемой создания дешевого высокопроизводительного метода получения высококачественных порошков титановых сплавов. Подробнее об этом будет сказано в главе 1.

Проблема порошковой металлургии жаропрочных сплавов на никелевой основе возникла недавно, но уже первые работы в этой области, выполненные как в СССР, так и за рубежом, показали ее большое значение и перспективность. Использование порошка карбонильного никеля, отличающегося, как известно, высокой степенью чистоты, обеспечивает резкое повышение пластичности сплавов при сохранении их прочностных свойств. Пластичность сплавов возрастает в 2—4 раза. Это значительно улучшает технологичность сплавов, их обрабатываемость и вместе с тем раскрывает широкие возможности по легированию сплавов с целью повышения жаропрочности. Метод порошковой металлургии в применении к никелевым жаропрочным сплавам имеет еще одну положительную особенность. Результаты работ, выполненных в последние годы, показали, что можно получать высококачественные изделия непосредственно из порошков жаропрочных сплавов, изготовление которых осуществляется распылением расплава нейтральным газом (аргоном). Сочетание этих двух методов, т. е. получение сплавов путем переплавки спеченных заготовок и изготовление их непосредственно из распыленных порошков путем формования и спекания последних, позволяет создать настоящий замкнутый цикл производства, поскольку отходы, получаемые при выплавке жаропрочных сплавов из спеченных заготовок, могут быть превращены в высококачественный порошок распылением, а из этого порошка непосредственно можно уже изготовить соответствующие изделия.

Как и в случае материалов на основе титана, порошковая металлургия позволяет изготавливать высококачественные сплавы на основе никеля, упрочненного различными дисперсными компонентами, тугоплавкими оксидами, карбидами, боридами и др. В настоящее время в СССР и в ряде зарубежных стран (Швеция, США,

ФРГ и др.) созданы научные основы такой технологии и разработана сама технология в опытном масштабе. Сущность этих основ и технологии изложена в главе II.

В последние годы значительное внимание уделяется порошковой металлургии материалов на основе хрома. Так, например, в США создан жаропрочный сплав Хром-30, который представляет собой малолегированный хромовый сплав, дисперсно упрочненный окисью магния. Аналогичные материалы созданы и в СССР. Изготовление материалов на основе хрома методом порошковой металлургии имеет те же преимущества, о которых уже упоминалось выше.

Однако в применении к хрому метод порошковой металлургии имеет и некоторые особенности. Они, в частности, заключаются в том, что введение тугоплавких окислов в хром способствует рафинированию матрицы от азота. Порошковая металлургия хрома и сплавов на его основе является достаточно перспективной, поскольку в настоящее время существуют уже промышленные методы изготовления высококачественных хромовых порошков и производство этих порошков будет активно развиваться.

И, наконец, несколько замечаний в отношении вольфрама.

Как было отмечено выше, порошковая металлургия вольфрама и его сплавов уже давно получила промышленное применение, например в производстве проволоки, контактов, листа и других изделий. Металловедение и технология этих материалов нашли довольно широкое отражение в научной и технической литературе.

Из многих технологических приемов и процессов порошковой металлургии некоторые носят специфический характер, в особенности в применении к вышеуказанным материалам. К таким специфическим методам относятся получение порошков распылением расплавов, получение порошков распылением быстровращающихся электродов в гелиевой плазме, шликерное литье, формование горячим прессованием, динамическое горячее прессование, прессование взрывом и ряд др.

Все эти методы пока еще очень новы и не получили в порошковой металлургии широкого применения, но они весьма перспективны и играют решающую роль в технологии получения изделий из перечисленных выше материалов.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В связи с возникновением в последние годы порошковой металлургии титана, жаропрочных сплавов на никелевой основе и на основе таких тугоплавких металлов, как хром, вольфрам и молибден, появился и ряд новых задач в области создания новых промышленных методов получения порошков и их компактирования.

Многочисленные работы, выполненные в этом направлении в СССР, США, Швеции и некоторых других странах, привели к созданию ряда новых способов, применение которых позволило достичь значительного прогресса в развитии порошковой металлургии титана, жаропрочных сплавов на никелевой основе и таких тугоплавких металлов, как хром и вольфрам. К этим новым видам технологии относятся получение порошков сплавов путем распыления жидкого металла при помощи нейтрального газа, получение порошков жаропрочных и других сплавов распылением быстровращающихся электродов из этих сплавов с помощью электродуги или плазмы в среде гелия, газостатическое формование порошков, формование порошков взрывом, шликерное литье, горячая экструзия порошков.

В связи с развитием порошковой металлургии титана особый интерес приобрела технология изготовления заготовок и готовых деталей методом вакуумного горячего прессования. Хотя этот метод, как технологический прием, известен уже довольно давно, однако теоретические основы начали разрабатывать только в последнее время. Так как все методы имеют очень большое значение для порошковой металлургии, авторы сочли целесообразным кратко рассмотреть их сущность.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ РАСПЫЛЕНИЕМ РАСПЛАВОВ

Сущность метода заключается в следующем. Расплавленный в вакууме, на воздухе или в среде защитного газа металл поступает в форсунку специальной конструкции и при вытекании из нее подвергается воздействию жидкости или газа под большим давлением, при первом варианте вытекающая струя, кроме того, подвер-

гается механическим ударам лопаток, которые размещены на быстровращающемся металлическом диске.

Такие показатели, как степень дисперсности порошка, производительность процесса, выход годного, качество порошка зависят от многих факторов, связанных с конструкцией установки, и от режимов процесса — температуры, скорости вытекания струи и ее диаметра и ряда других факторов.

Этот метод применяют для получения порошков многих материалов, в том числе и таких, как железо, бронза, латунь, углеродистая сталь, различные легированные стали, жаропрочные сплавы на никелевой основе и ряд других металлов. В применении к железному порошку метод получил применение еще в пятидесятых годах, однако особенно большое внимание ему уделяется в последнее время в Швеции, США, Бельгии и в некоторых других странах.

В основе этой технологии лежат определенные физико-химические явления и процессы, теория которых разработана в настоящее время достаточно глубоко. Рассмотрим основные положения этой теории [1—5].

В настоящее время установлена вполне определенная связь структуры ближнего порядка расплава со структурой того же вещества, которую оно имеет в твердом состоянии. В процессе плавления происходит нарушение связи дальнего порядка и разрушение кристаллической решетки, а ближний порядок сохраняется. Вопрос о связи координации атомов жидкости со структурой твердого тела выяснен недостаточно и остается в значительной мере дискуссионным.

Современные экспериментальные данные показывают, что в процессе плавления координация атомов в жидкости сохраняется близкой к координации атомов в кристалле. Изменение координационного числа и межатомного расстояния происходит в соответствии с периодическим законом Менделеева.

Процесс распыления исследован довольно детально в применении к жидкостям ньютоновского типа, т. е. к таким, у которых вязкость остается постоянной при различных температурах (бензин, керосин, спирт и др.).

Металлические жидкости можно рассматривать как ньютоновские вплоть до состояния, характеризуемого образованием центров кристаллизации и взвешенных кристаллов. Одним из важных особенностей металли-

ческих жидкостей является то обстоятельство, что изменение свойств с температурой у металлических жидкостей в процессе разрушения проявляется значительно резче, чем у типично ньютоновских жидкостей.

Однако по данным работы [6], металлические жидкости, находящиеся в перегретом состоянии, т. е. в таком, в котором и происходит обычно распыление, можно рассматривать как типично ньютоновские. В этом случае взаимодействие струи вытекающего металла с распыляющим газовым потоком можно описать следующим уравнением:

$$\bar{a}/D_e = F(We, Lp, M, N), \quad (1)$$

где \bar{a} — средний размер частиц;

D_e — диаметр струи;

We — критерий Вебера, характеризующий отношение сил трения поверхностного натяжения;

Lp — критерий Лапласа, характеризующий отношение сил поверхностного натяжения и сил вязкости жидкости;

M — критерий, характеризующий отношение плотности газа и жидкости;

N — критерий, характеризующий отношение вязкости газа и жидкости.

Указанные критерии определяются следующими формулами:

$$We = \frac{c_{\text{пр}} D_0}{\sigma}, \quad (2)$$

$$Lp = \frac{u_w^2}{v \rho_{\text{ж}} D_0}, \quad (3)$$

$$M = \frac{\rho_{\text{г}} c^2}{\rho_{\text{ж}} c_1^2}, \quad (4)$$

$$N = \frac{\mu_{\text{г}}}{\mu_{\text{ж}}}, \quad (5)$$

где

D_0 — диаметр струи;

σ — поверхностное натяжение;

$\mu_{\text{ж}}$ — вязкость жидкости;

$\rho_{\text{ж}}$ — среднее число атомов в единице объема жидкости;

$\rho_{\text{г}}$ — среднее число атомов в единице объема газа;

$\mu_{\text{г}}$ — вязкость газа;

c — скорость газового потока;
 c_1 — скорость вытекания жидкости.

Схема разрушения струи металлической жидкости газовым потоком показана на рис. 1. В результате воз-

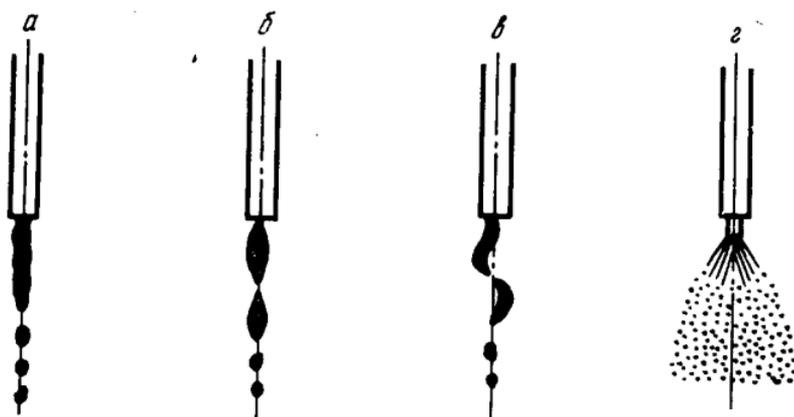


Рис. 1. Схема разрушения струи расплавленного металла при различной скорости газового потока, м/с:
 a — до 5; b — 5—25; c — 25—100; d — >120

действия газового потока на струю вытекающего металла происходит разрушение струи, ее дробление на капли, которые далее застывают и образуют частички порошка. Процесс расчленения металлической струи происходит в четыре основные стадии: возмущения, распыления на пряди, распада прядей на отдельные капли, формирования частиц. Этот процесс начинается обычно на расстоянии более 0,5 м от выпускного отверстия. Это расстояние зависит в основном от скорости истечения, причем оно тем меньше, чем выше скорость. Практически скорость не превышает 2 м/сек.

Под влиянием различных факторов (сил поверхностного натяжения, колебательного воздействия газового потока, вибраций самой установки и др.) струя вытекающего металла приобретает возмущенную форму.

Применяя гипотезу Релея [7] к распаду струи металлической жидкости, можно определить диаметр первоначально образующейся капли:

$$\frac{D_k}{R_c} = \sqrt[3]{27 \pi \cdot W e^{-1/3}}, \quad (6)$$

где R_c — радиус струи;

D_k — диаметр первоначальной капли.

Большое значение при получении порошков распылением расплавов имеет форма образующихся частиц. В зависимости от условий получения порошков его частицы могут иметь либо сферическую, либо осколочную форму.

Если путь эвакуируемых частиц из активной зоны распыливания до зоны охлаждения недостаточен, то жидкие дисперсные частицы не приобретают сферической формы под действием сил поверхностного натяжения, фиксируются в деформированном состоянии и приобретают осколочную форму.

На дисперсность порошков, получаемых распылением расплавов, оказывают существенное влияние многие факторы и в том числе такие, как диаметр струи расплава, температура, давление распыливающего газа. Порошок получается тем более дисперсным, чем меньше диаметр струи, выше температура перегрева металла и выше давление газа.

Существенную роль играет взаимодействие распыляемого металла с газом, так как растворение газов в металле может отрицательно влиять на качество получаемого порошка. Поскольку метод получения порошков распылением имеет большое значение для жаропрочных никелевых сплавов, то этот вопрос будет рассмотрен в главе, посвященной порошковой металлургии жаропрочных сплавов.

Время соприкосновения расплавленного металла с газовой средой необходимо свести до минимума, поэтому в современных установках расплавление металла и его заливка в распыливающее устройство производятся под вакуумом. Одним из наиболее подходящих газов для распыления является технически чистый аргон. Так как расход газа на распыление в промышленных процессах достаточно большой, то в современных промышленных установках применяется рециркуляция газа.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ РАСПЫЛЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ¹

Этот метод основан на том, что металлический электрод из материала, порошок которого необходимо получить, подвергают воздействию электрической дуги при вращении со скоростью до 15 тыс. об/мин. Процесс осуществляется в атмосфере гелия.

¹ Пат. (США), № 309904, 1965.

Распыление протекает путем отделения частиц от электрода и их застывания. Частицы после застывания имеют правильную сферическую форму. Процесс образования этих частиц аналогичен процессу, наблюдаемому при застывании слитка. Однако между ними имеется и существенная разница, обуславливаемая размерами частиц, которые в данном случае играют роль микрослитков. Скорость кристаллизации в таких частицах очень велика, и это обуславливает особенности свойств получаемого порошка.

Эти особенности заключаются в том, что частицы такого порошка обладают очень большой дисперсностью и упрочняющие фазы, выпадающие из твердого раствора, образуют тонкие прослойки вокруг зерен матрицы.

Такая особенность структуры приводит к тому, что порошки этого типа практически не поддаются формированию в холодном состоянии, но зато при горячем формировании (например, методом горячей экструзии) не только хорошо компактируются, но при малых скоростях деформации проявляют даже сверхпластичность, обуславливаемую ползучестью основной матрицы. Это явление исчезает при больших скоростях нагружения, так как начинает действовать дислокационный механизм деформации в отличие от вакансионно-диффузионного механизма при малых скоростях деформации.

Другой особенностью порошков, полученных указанным методом, является то, что поверхность частиц получается очень чистой и свободной от газов, а структура частиц при этом характерна для структуры закаленного состояния.

3. ГАЗОСТАТИЧЕСКОЕ ФОРМОВАНИЕ

Этот метод весьма прогрессивен и применяется сравнительно недавно. Впервые он был разработан и внедрен в Швеции [8], где и получил наиболее широкое развитие за последние годы. Сущность его в том, что порошок или предварительно сформированный на холоду брикет помещают в металлическую оболочку, из которой эвакуируют воздух; оболочку после этого заваривают. Далее оболочку с порошком или брикетом подвергают одновременному нагреву и сжатию газом (обычно аргоном).

Современные газостаты позволяют осуществлять процесс при температуре до 1500°C и при давлении до 3000 ат.

Этот процесс обеспечивает возможность получения компактных материалов с теоретической плотностью, причем при температурах более низких, чем при обычном спекании. Шведская фирма ASEA изготавливает различные типы газостатов, в настоящее время в процессе создания и изготовления находится пресс, на котором можно будет формовать изделия более 0,5 м в диаметре и около 2,5 м длиной. Газостатическое формование протекает в условиях, когда формируемый материал при повышенной температуре обладает относительно высокими показателями текучести.

Полученные методом газостатического формования заготовки могут быть далее подвергнуты соответствующей обработке давлением (прокатки на лист), экструзией (производство прутков), прессованием (производство труб) и др.

4. ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Горячее прессование, т. е. формование порошка в нагретом состоянии в прессформе, не получило по ряду причин пока широкого применения. К числу недостатков этого метода относится его малая производительность, низкая стойкость прессформ, относительно большой расход электроэнергии. Однако в последние годы развитие получил метод вакуумного горячего прессования и это расширило его возможности, так как позволило значительно повысить стойкость графитовых прессформ и применить прессформы из металлических материалов (молибдена, жаропрочных сплавов на никелевой основе и др.). Вакуумное горячее прессование — перспективный метод для изготовления крупногабаритных деталей, например компрессорных колец, из титановых сплавов [9, 10].

Нагрев при горячем прессовании можно осуществлять двумя способами — внешним обогревом прессформы (индукционным, печным или другими методами) и пропусканием электрического тока большой силы непосредственно через прессформу.

Первый вариант обеспечивает более равномерный нагрев. Основной особенностью горячего прессования является то обстоятельство, что давление, необходимое для получения компактного материала, при этом методе во много раз ниже, чем при холодном прессовании и последующем спекании, а также то, что этот процесс

протекает в значительно более короткое время, чем спекание.

Скорость уплотнения при горячем прессовании может быть выражена уравнением Маккензи и Шутворса [11]:

$$\ln \frac{1 - \theta_n}{1 - \theta} \approx \frac{3}{4} \frac{h}{\eta} \tau, \quad (7)$$

где h — высота прессуемого брикета;

θ — относительная плотность образца, полученного горячим прессованием;

θ_n — начальная относительная плотность;

η — коэффициент вязкости;

τ — время выдержки.

Необходимо, однако, отметить, что это уравнение дает лишь качественную оценку процесса и цифровые данные, полученные по этому уравнению, несколько отличаются от экспериментальных.

Работа давления, приложенного при горячем прессовании, полностью переходит в тепло, рассеивающееся в формируемом теле. Зависимость относительной плотности от приложенного давления при горячем прессовании может быть выражена следующим уравнением:

$$\frac{\rho^2 (2 - \rho)}{(2 + \rho) (1 - \rho)} \frac{d\rho}{dt} = \frac{\rho}{3 \eta_{сд}}, \quad (8)$$

где ρ — давление;

ρ — относительная плотность;

$\eta_{сд}$ — коэффициент сдвиговой вязкости.

Механизм процесса уплотнения при горячем прессовании идентичен механизму процесса спекания, и разница между ними заключается в основном в скорости протекания процесса. При горячем прессовании, в зависимости от величины прилагаемого давления, температуры и физико-химического состояния порошков, спекание, т. е. образование компактного тела, происходит в основном за счет квазивязкого течения материала, вязкого течения и в результате пластической деформации.

Для всех этих видов процесса справедливы следующие уравнения:

для квазивязкого течения

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} \approx \sigma^n, \quad (9)$$

где ϵ — деформация или усадка образца;

τ — время;

σ — напряжение;

n — числовой коэффициент.

Для вязкого течения справедливо это же уравнение при показателе степени, равном единице. Для пластической деформации справедливо

$$\frac{d\epsilon}{d\tau} \approx \sigma - \sigma_s, \quad (10)$$

где σ_s — предел текучести.

Как уже отмечено выше, горячее прессование перспективно для производства различных изделий из титановых сплавов, однако промышленное применение этого метода требует создания вакуумного пресса непрерывного действия.

В Институте проблем материаловедения АН УССР разработана конструкция вакуумного пресса для горячего прессования, однако этот пресс является лабораторным и на нем нельзя производить крупные изделия. Принципиальная схема этого пресса показана на рис. 2.

Идея вакуумного пресса непрерывного действия для горячего прессования изложена в работе [9]. Непрерывность процесса может быть обеспечена путем создания пресса, состоящего из трех камер — основной, в которой осуществляется процесс горячего прессования, и двух вспомогательных — подготовительной, в которой производится сборка прессформы, и разгрузочной, в которой происходит извлечение сформованного изделия, все три камеры связаны одной вакуумной системой.

5. ШЛИКЕРНОЕ ЛИТЬЕ

Шликерное формование широко применяют при изготовлении различных керамических изделий — стержней для отливки пустотелых лопаток, свечей, изоляторов и др. Шликерное литье в применении к металлическим порошкам пока не получило промышленного применения.

Впервые этот метод в применении к металлическим порошкам был предложен в 1933 г. в Германии¹. Основные теоретические положения этого метода изложены в работе [12]. К шликерам, т. е. взвесям тонкого порошка в жидкой среде, предъявляют ряд требований, без

¹ Пат. (ФРГ), № 627980, 1933.

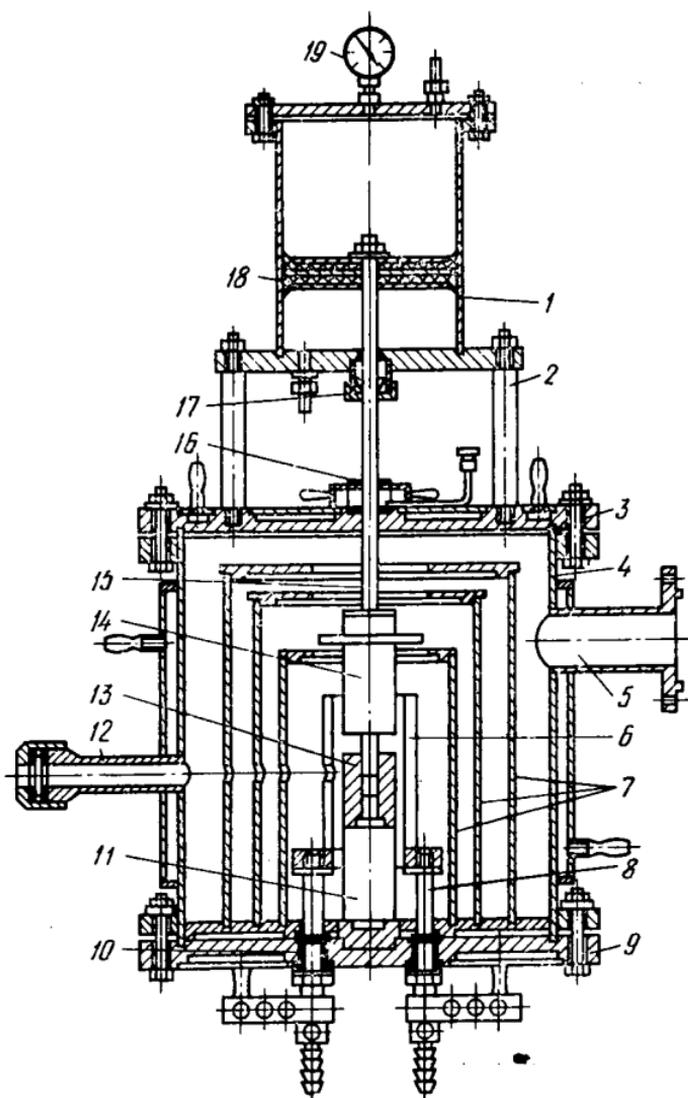


Рис. 2. Схема преса для горячего прессования: 1 — нагрузочное устройство; 2 — стойка; 3 — крышка; 4 — корпус; 5 — патрубок; 6 — нагреватель; 7 — теплоизолирующие экраны; 8 — токопровод; 9 — крышка; 10 — резиновое уплотнение; 11 — графитовая подставка; 12 — патрубок со смотровым стеклом; 13 — прессформа с брикетом; 14 — прессующая головка; 15 — шток; 16 — уплотнение; 17 — сальник; 18 — поршень; 19 — манометр

удовлетворения которых качественное шликерное формование невозможно. Основные из этих требований — хорошая текучесть, малая скорость оседания твердых частиц (хорошая стабильность), хорошая заполняемость формы, достаточно высокая концентрация твердой составляющей в шликере. Кроме того, шликер не дол-

жен иметь склонность ни к тиксотропии ни к дилатексии. Под тиксотропией понимают способность шликера образовывать упрочненную структуру; проявляется тиксотропия, в частности, в том, что вязкость шликера растет во времени. Дилатексия проявляется в структурировании шликера при механическом воздействии на него и в повышении вязкости шликера.

На качество шликера оказывают влияние многие факторы, важнейшими из которых являются гидрофобность твердой фазы, дисперсность частиц, их форма, тип жидкой фазы и др.

Рассмотрим сущность и значение этих факторов. Под гидрофильностью понимается способность материала к смачиванию водой (угол смачивания меньше 90°); если материал порошка не смачивается водой, то он является гидрофобным (угол смачивания более 90°). Величина угла смачивания θ определяется следующей формулой:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т.в} - \sigma_{т.ж}}{\sigma_{ж.в}}, \quad (11)$$

где $\sigma_{т.в}$ — поверхность натяжения на границе твердое тело — воздух;

$\sigma_{ж.в}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — воздух;

$\sigma_{т.ж}$ — поверхностное натяжение на границе твердое тело — жидкость.

Для получения хорошего устойчивого шликера необходимо, чтобы смачиваемость твердой фазы жидкой была хорошей.

Часто для улучшения смачиваемости применяют поверхностно активные вещества. Большое влияние на устойчивость шликера оказывает дисперсность частиц твердой фазы. От дисперсности частиц и их качества зависит степень заполнения ими объема шликера, между вязкостью шликера (η), вязкостью жидкой фазы (η_0) и объемом, занимаемым твердыми частицами шликера, существует зависимость, которая может быть выражена следующим уравнением Энштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{1,25 V}{1 - 0,74} \right). \quad (12)$$

Если частицы твердой фазы очень мелкие и имеют размер коллоидных, то это уравнение практически непри-

менимо, так как на твердые частицы начинают оказывать заметное влияние различные молекулярные, ионные и другие силы жидкости.

Устойчивость распределения частиц в жидкости определяется законом Стокса, характеризующим скорость оседания частиц под влиянием гравитационных сил. Этот закон выражается следующим уравнением:

$$v_{oc} = \frac{g d (S - I)}{18 \eta}, \quad (13)$$

где v_{oc} — скорость осаждения;

d — диаметр частиц;

g — ускорение под действием силы тяжести;

S — плотность частиц порошка;

I — плотность жидкости;

η — вязкость шликера.

Это уравнение Стокса достаточно точно для частиц сферической формы, отступление от этой формы приводит к определенным отступлениям и от этого уравнения. Изменение формы частиц (отступление от сферической) приводит в конечном итоге к повышению вязкости шликера за счет более активного проникновения жидкой фазы в твердые частицы и увеличения соотношения т : ж. Несферические частицы порошка склонны к флокулированию в большей степени, чем сферические. Флокулирование нежелательно, так как в ряде случаев оно приводит к повышению вязкости шликеров.

Наконец, необходимо остановиться на типе жидкой фазы, что также играет большую роль. В качестве жидкой фазы при изготовлении шликера используют воду, спирты, различные органические растворители и другие компоненты. Жидкая фаза (дисперсная среда шликера) должна отвечать определенным требованиям, важнейшими из которых являются отсутствие химического взаимодействия с твердой фазой, нерастворимость твердой фазы в жидкой, относительно низкое давление паров над поверхностью жидкости, отсутствие воспламеняемости, малая вязкость, отсутствие взаимодействия с материалами форм и др. Основной средой является вода, которая в максимальной степени отвечает всем требованиям и наиболее широко используется для шликерного литья.

В процессе приготовления шликера, а также при его хранении в отливке наблюдается ряд явлений, основны-

ми из которых являются адсорбция и дифлокуляция. Адсорбция проявляется в сгущении растворенного вещества и растворителя на поверхности твердых частиц, а так как поверхность твердых частиц шликеров велика, то это явление имеет большое значение.

В шликерах различают два основных вида адсорбции — адсорбция неэлектролитов (молекулярная адсорбция) и адсорбция электролитов, когда на поверхности адсорбируются ионы электролита, содержащегося в растворе. Адсорбция электролитов отличается от адсорбции молекулярной тем, что адсорбируются не молекулы, а ионы; в практике шликерного литья адсорбция электролитов встречается чаще, чем адсорбция неэлектролитов. На способность адсорбироваться влияет природа ионов. Чем выше валентность иона, тем сильнее он способен притягиваться и тем лучше протекает адсорбция.

Рассмотрим теперь сущность дифлокуляции. Состояние шликера, при котором твердая фаза представляет собой тонкораздробленную систему с большей поверхностью раздела, является термодинамически неустойчивым. Такая система стремится к равновесному состоянию, однако этот процесс протекает далеко не во всех шликерах и не всегда частицы находятся в дефлокулированном состоянии. Дифлокуляция может быть усилена путем добавления к шликерам различных стабилизаторов в виде поверхностно активных веществ, нейтральных и кислых солей или же различных щелочей.

Существенной характеристикой шликеров является величина рН суспензии шликера. Если изготавливаются, как это чаще всего и бывает на практике, водные шликеры, то значения рН их суспензии могут быть либо больше, либо меньше, либо весьма близки к значениям рН воды. Величина рН шликеров оказывает существенное влияние на их дефлокуляцию. Как правило, чем больше отличается рН шликеров от рН воды, тем степень дефлокуляции водных шликеров выше.

В процессе отливки шликера в форму существенную роль играет ряд технологических факторов — пористость формы, величина частиц твердой фазы шликера, соотношение т:ж в шликере, степень дефлокуляции и ряд других факторов.

Шликерные отливки получают тем более плотными и равномерными, чем выше способность формы к влаге.

поглощению (что в свою очередь обуславливается степенью пористости формы), меньше соотношение т:ж и выше степень дефлокуляции. Что касается размера частиц, то гранулометрический состав твердой фазы шликера должен обеспечить наиболее плотную упаковку.

Для отливки изделий шликерным методом применяют различные формы, в том числе гипсовые, бумажные, песчаные и глиняные [13—15]. Любые формы после заливки шликера подвергают сушке, сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем при повышенной. Шликерное литье перспективно для формования различных сложных по геометрии изделий из тугоплавких металлов¹.

6. ФОРМОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ (ДГП)

Этот метод за последнее время приобретает все большее значение и, по-видимому, в ближайшие годы станет одним из важнейших для изготовления различных деталей машин и приборов из металлических порошков.

Сущность процесса ДГП заключается в том, что предварительно спрессованный из порошка брикет подвергают нагреву до температуры, близкой, к температуре спекания, закладывают в соответствующую пресс-форму (штамп) и подвергают ударному воздействию [16]. По своей физической сущности процесс ДГП имеет много общего с процессом горячего прессования порошков, но отличается от последнего характером используемой нагрузки, ее величиной и продолжительностью действия. Так как процесс ДГП осуществляется обычно в течение короткого времени, то формы (штампы), в которых этот процесс осуществляется, не успевают прогреться и поэтому их стойкость относительно высока.

Процесс ДГП осуществляется при относительно высоких внешних напряжениях p_d , что позволяет почти полностью ликвидировать влияние сил поверхностного натяжения σ , под действием которых протекает усадка в первый период обычного процесса спекания. Усадка в процессе ДГП протекает при условии

$$R \leq p_d + \sigma, \quad (14)$$

где R — прочность материала.

¹ Пат. (Англия), № 798529, 1959.

Так как $p_d \geq p_{ст}$ и $p_d \geq \sigma$, то точка равновесия смещается влево и уплотнение может протекать при значительно меньшей температуре или времени по сравнению с условиями обычного процесса спекания. Одной из важных особенностей ДГП является то, что при этом способе не успевает образоваться корка и это способствует повышению производительности процесса.

В процессе ДГП возникают связи между частицами порошка под влиянием давления и температуры. Процесс образования связей складывается из двух основных стадий — физического контакта вещества, т. е. сближения атомов, и его взаимодействия.

Такое взаимодействие вещества происходит за счет активации срачиваемых поверхностей, которая в свою очередь обуславливается выходом дислокаций и вакансий на поверхность фаз в процессе их пластического деформирования.

Длительность этого процесса τ_a может быть определена по следующему уравнению:

$$\tau_a = \frac{1}{Z(p, c)} \frac{N}{N_0} \exp \frac{E_a}{kT}, \quad (15)$$

где N_0 — число связей на единице поверхности;

N — требуемое число разрывов связи, обычно $N = (0,7-0,9) N_0$;

E_a — энергия единичной связи (энергия активации движения дислокаций или энергии образования и движения вакансий);

Z — частота собственных колебаний атомов и частота перемещений дислокаций;

p — давление;

c — величина, характеризующая состав и свойства материала.

Процесс формования материала методом ДГП складывается из процессов возникновения физического контакта частиц при уплотнении и образования связей между их поверхностными атомами, причем оба они протекают почти одновременно. Существенное влияние на процесс схватывания частиц оказывает состояние их поверхности и, в частности, наличие пленки окислов. Хорошее схватывание и, следовательно, образование прочного контакта может быть обеспечено только при разрушении оксидной пленки. В процессе ДГП происходит наклеп частиц порошка и рекристаллизация не успевает

пройти вследствие высокой скорости охлаждения. Поэтому изделие, полученное методом ДГП, должно, как правило, пройти соответствующий отжиг.

Процесс ДГП довольно существенно отличается от процесса холодного прессования металлического порошка с последующим спеканием сформованного изделия. В этом процессе зачастую имеет место явление упругого последействия, т. е. увеличение объема прессовки после снятия нагрузки.

При ДГП происходит усадка материала после окончания процесса, а также ряд других явлений, связанных с такой усадкой. В отличие от упругого последействия Ю. Г. Дорофеев [16] предложил назвать этот комплекс явлений «термическим последействием». Эта особенность процесса ДГП должна быть учтена при изготовлении ряда изделий, в особенности втулок. Термическое последействие может привести к тому, что втулка «сядет» очень плотно на внутреннем стержне штампа и это может в конечном итоге вызвать ее разрушение. Поэтому время между окончанием формования и моментом извлечения внутреннего пуансона (иглы) должно быть минимальным.

Во избежание разрушения сформированных методом ДГП изделий штампы должны быть специальной конструкции, и осуществление ДГП в обычных прессформах для холодного прессования порошков неприемлемо.

Применение метода ДГП позволяет получать материалы и изделия с более высокими прочностными свойствами, чем это имеет место при их изготовлении методом холодного прессования и последующего спекания.

7. ФОРМОВАНИЕ ВЗРЫВОМ

Этот метод получил некоторое развитие лишь в последнее время [17]. Необходимо, однако, отметить, что в промышленности он находится в стадии экспериментальной отработки.

Сущность метода заключается в том, что формование порошка осуществляется динамическим воздействием газов, образующихся в результате взрыва бризантных ВВ. Формование с помощью взрыва можно осуществлять либо по схеме бегущей волны (рис. 3), либо по схеме «паука» (рис. 4).

Преимущество формирования взрывом заключается в том, что этот метод обеспечивает возможность получения весьма плотных заготовок, притом достаточно боль-

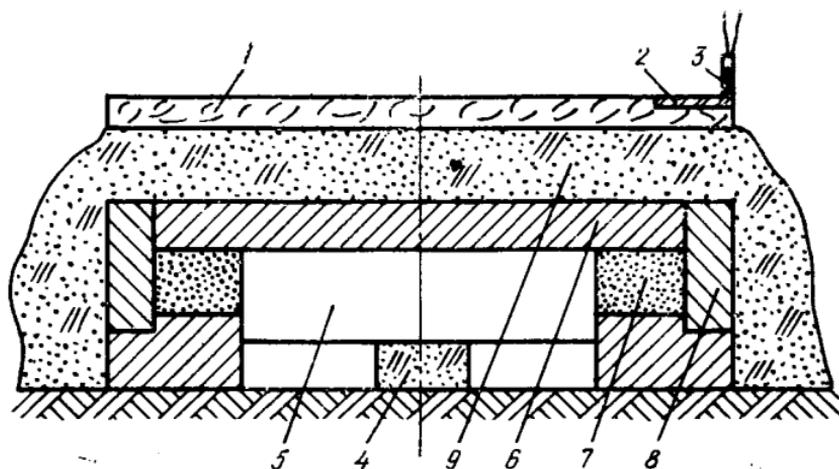


Рис. 3. Схема процесса формирования по варианту «бегущей волны»: 1 — заряд; 2 — ограничительное кольцо; 3 — электроденатор; 4 — подставка; 5 — внутренний стержень; 6 — пуансон; 7 — формируемый порошок; 8 — матричное кольцо; 9 — засыпка

ших размеров; кроме того, этот метод позволяет формировать «жесткие» порошки, плохо поддающиеся этому процессу в статических условиях. Поверхность порошков обладает определенной гидродинамической неустойчивостью при прохождении бегущих по поверхности прессуемого порошка детонационных или ударных волн. Поэтому на границе раздела заряд ВВ — прессуемый порошок необходимо иметь разделительный слой в виде фольги, металлического листа, передающей среды или жесткого стального пуансона. Разделительный слой предохраняет также прессуемый порошок от засорения продуктами взрыва.

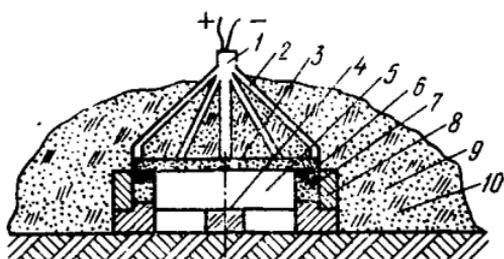


Рис. 4. Схема процесса формирования по варианту «паук»: 1 — запал; 2 — корзина; 3 — заряд; 4 — неподвижный пуансон; 5 — внутренний стержень; 6 — формируемый порошок; 7 — прокладка; 8 — матричное кольцо; 9 — засыпка; 10 — нижняя подставка

По характеру разделительного слоя применяются следующие основные варианты формирования:

По характеру разделительного слоя применяются следующие основные варианты формирования:

1) прессование с использованием передающей среды с невысокой акустической жесткостью (воздух, резина, вода, парафин, песок и др.);

2) прессование без передающей среды;

3) прессование с использованием жесткого пуансона.

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

При взрывном прессовании нарастание и последующее падение давления и скорости частиц прессуемого порошка в волне сжатия, возникающей в прессуемом материале, происходит без резкого скачка. Малые давления в этом процессе распространяются с более высокой скоростью, чем большие давления. При взрывном прессовании порошков действуют не ударные волны с разрывным фронтом, а взрывные волны (волны сжатия).

Одним из основных отличий взрывного прессования от статического в прессформах является то, что переукладка частиц и их разрушение, а также сжатие материала частиц порошка протекают почти одновременно.

Вторым существенным отличием является адиабатическое сжатие воздуха, находящегося между частицами порошка, что приводит к довольно значительному нагреву порошкового материала, и, как следствие этого, происходит улучшение схватывания частиц.

Процесс уплотнения порошка в брикет при взрывном прессовании может быть охарактеризован следующим уравнением:

$$\rho_k = \rho_n \frac{v_\phi}{v_\phi - v_\psi}, \quad (16)$$

где ρ_k — конечная плотность брикета;

ρ_n — начальная плотность прессуемого порошка;

v_ϕ — скорость перемещения волнового фронта;

v_ψ — скорость перемещения частиц порошка за фронтом волны.

Величины давления и работы прессования металлических порошков могут быть определены следующими уравнениями:

$$p = \rho_k \left(\frac{\Delta h}{\Delta h_n} \right)^m; \quad (17)$$

$$A = \frac{\rho_k S_n \Delta h_n}{m + 1} \left(\frac{\Delta h}{\Delta h_n} \right)^{m+1}, \quad (18)$$

где p — давление прессования;
 p_k — величина кригического давления истечения максимально упрочненного материала порошка;
 $\Delta h = h_n - h$ — абсолютная величина деформации прессовки, соответствующая ее высоте;
 $\Delta h_{\Pi} = h_n - h_{\Pi}$ — абсолютная величина деформации прессовки, соответствующая высоте прессовки h стопроцентной плотности;
 S_n — номинальная площадь сечения прессовки;
 m — показатель упрочнения.

Метод формования взрывом обеспечивает получение брикетов с более высокими прочностными показателями, чем при обычном статическом прессовании, при одной и той же плотности брикетов, что объясняется увеличением суммарной площади металлических контактов при взрывном деформировании. Кроме того, при взрывном прессовании активно разрушаются окисные поверхностные пленки, что также способствует улучшению контактов и, как следствие этого, повышению прочности. Вместе с тем в процессе взрывного прессования происходит значительно больший наклеп частиц и поэтому величины остаточных напряжений II рода больше, чем при статическом прессовании.

Взрывное прессование приводит к тому, что в брикете появляется значительно большее число несовершенств, чем при статическом деформировании, а это в свою очередь способствует более активному процессу спекания и, как следствие, повышению механических свойств спеченных материалов.

8. ФОРМОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ¹

Этот метод еще мало исследован и не получил практического применения, но вместе с тем он весьма перспективен. Сущность метода уплотнения порошков импульсным магнитным полем (ИМП) заключается в преобразовании электрической энергии батареи конденсаторов в механическую работу формования заготовки.

Возникновение механических сил, действующих на заготовку, объясняется законами электродинамики и

¹ Пат. (Япония), № 27987, 1963.

сводится к взаимодействию тока в рабочем инструменте (индукторе) с током в заготовке.

Металлические порошки в неуплотненном состоянии имеют низкую проводимость и поэтому непосредственное уплотнение их ИМП практически невозможно. В металлических порошках наведенный ток индуцируется небольшим магнитным потоком в каждой частичке. Но, однако, из-за высокого межчастичного электросопротивления ток замыкается в самой частичке, вызывая небольшое объемное ее сжатие без взаимного перемещения (уплотнения) частиц.

Уплотнение по этому методу осуществляется в специальных оболочках — контейнерах из материалов, хорошо проводящих электрический ток, например из латуни. Уплотнение порошка осуществляется электродинамическими силами, которые возникают под влиянием магнитного поля.

9. ФОРМОВАНИЕ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Сущность метода заключается в формовании помещенного в эластичной оболочке порошка жидкостью, на которую воздействует давление газов, образующихся при сгорании пороха. Максимальная величина давления, которую можно получить при этом методе, достигает 15 тыс. кгс/см². Обладая основными преимуществами метода гидростатического формования (в частности, равномерное распределение плотности в брикете), метод гидродинамического формования характерен тем, что не требует сложной аппаратуры для создания высокого давления.

Глава II ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан — металл четвертой группы периодической таблицы элементов — обладает рядом весьма ценных свойств: малым удельным весом, высокой коррозионной устойчивостью по отношению ко многим реагентам, высокими показателями удельной прочности [18—21].

Титан существует в двух кристаллических модификациях — α и β . Титан α -модификации имеет гексагональную решетку с плотной упаковкой атомов. Титан β -модификации имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Модификация β существует при температуре до 883°C , при нагреве выше этой температуры α -модификация переходит в β -модификацию.

Параметры решетки α -титана, в особенности параметр C , увеличиваются при поглощении малых количеств кислорода или азота и при образовании твердых растворов этих газов в титане.

При $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении изменение объема составляет 5,5%. Физические свойства титана приведены в табл. 1.

Таблица 1 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА

Параметры	Показатели свойств	
	при комнатной температуре	при 900°C
Плотность, г/см^3	4,507	4,32
Коэффициент линейного расширения (20— 700°C)	$10,7 \cdot 10^{-6}$	—
Энтропия, $\text{кал/моль} \cdot ^\circ\text{C}$	7,3	—
Скрытая теплота плавления, ккал/моль	4,5	—
Скрытая теплота испарения, ккал/моль	102,2	—
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	—	—
Теплоемкость, $\text{ккал/моль} \cdot ^\circ\text{C}$	$5,28 + 2,4 T \cdot 10^{-3}$	$4,61 + 1,91 T \cdot 10^{-3}$
Точка кипения, $^\circ\text{C}$	—	3260
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	$42 \cdot 10^{-6}$	—

Титан, полученный из губки вакуумным переплавом последней и дополнительной обработки слитка давлением со степенью деформации до 50%, отличается довольно высокими показателями механических свойств (табл. 2).

Как уже отмечалось выше, титан стоек по отношению ко многим реагентам и, в частности, к ряду кислот, щелочей, солей, морской воде и многим другим реагентам. По распространению в земной коре титан занимает десятое место и более распространен, чем такие элементы, как C, Cl, S, P, F.

Таблица 2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА

Свойства	После отжига	После холодной деформации
HV , кгс/мм ²	180—185	260—270
σ_b , кгс/мм ²	57—58	88—89
$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	43—44	70—71
δ , %	27—28	4—5
ψ , %	—	—
E , кгс/мм ²	—	9800—10000
Удельная прочность (отношение прочности к плотности)	—	19—20

Среди металлов, используемых в качестве конструкционных материалов, титан уступает только алюминию, железу и магнию.

Основными титановыми рудами являются ильменит и рутил, а среди других, также имеющих промышленное значение, необходимо отметить титано-магnezит, лопарит, перовскит. Области применения титана являются довольно обширными. Титан находит применение в авиации, судостроении, химической и нефтяной промышленности, виноделии, гидрометаллургии, в производстве медицинского инструмента, медицинской аппаратуры и некоторых видов протезов; довольно широкое применение титан находит в качестве геттера для обеспечения высокого вакуума.

Необходимо отметить следующее обстоятельство, характерное для современного состояния производства титана и его сплавов.

В настоящее время выпуск различных полуфабрикатов и литых деталей из титана и его сплавов достиг в СССР, США и в ряде других стран довольно значительного объема. Однако на пути дальнейшего расширения производства титана и его сплавов имеется два довольно значительных препятствия: высокая себестоимость сырья и изделий и непрерывное накопление отходов.

При условии более или менее значительного снижения стоимости титан может найти довольно широкое применение в автомобильной промышленности и в строительстве. Можно ожидать, что в ближайшие годы будут созданы новые сплавы на основе титана с прочностью около 175—180 кгс/мм². В этом случае применение титана еще более расширится. Одним из весьма дейст-

венных путей упрощения и усовершенствования, а как следствие этого, удешевления технологии является порошковая металлургия, которая позволяет весьма рационально использовать отходы.

Порошковая металлургия титана не получила еще широкого промышленного применения. В СССР и в ряде других стран ее используют главным образом для изготовления фильтров и мелких, в основном приборных, деталей. Однако в СССР, США, ФРГ, Швеции, Японии и в ряде других стран проводятся широкие исследования по технологии изготовления различных изделий из титана и его сплавов, и результаты этих работ говорят о том, что в ближайшие годы порошковая металлургия титана получит широкое применение в промышленности.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

Первые работы по порошковой металлургии титана были выполнены в Англии в 1946 г. [22—23]. Примерно в этот же период были проведены первые испытания образцов, изготовленных методами порошковой металлургии [24—25].

С момента появления первых работ по порошковой металлургии титана в СССР и во многих странах было выполнено большое количество исследований в этой области [26—38].

В СССР первые работы по получению лент непосредственной прокаткой порошков выполнены в Горьковском политехническом институте им. А. А. Жданова¹.

За последние десять лет появилось много различных патентов по получению изделий из порошков титана и титановых сплавов.

В промышленности в настоящее время применяются титан и титановые сплавы, получаемые почти исключительно электроннолучевой плавкой титановой губки с добавками соответствующих легирующих элементов и обработкой давлением полученных слитков (ковка, прессование, прокатка, штамповка) в соответствующие полуфабрикаты или готовые изделия с доводочной механической обработкой последних. Применяется также

¹ Хромов В. Г. Исследование процесса прокатки порошка в термообработки при получении металллокерамической титановой ленты. Автореф. канд. дис. г. Горький, 1964.

в сравнительно небольшом объеме и прецизионная отливка готовых изделий в основном типа фитингов.

Такая технология имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются сложность процесса, дороговизна оборудования, низкий (менее 25%) выход годного и ряд других.

Метод порошковой металлургии в значительной мере свободен от этих недостатков и имеет значительные преимущества перед литейной технологией как в техническом, так и в экономическом отношениях. Он может быть использован в следующих основных вариантах.

Схема 1. Исходное сырье — титановый порошок; его подвергают формованию тем или иным способом (холодное прессование в прессформах, гидростатическое, взрывное формование и др.) в соответствующие заготовки и спеканию в вакууме или вакуумному горячему прессованию и далее обработке давлением в соответствующий полуфабрикат.

Схема 2. Исходный порошок титана прокатывают в ленту, которую далее подвергают спеканию. Эту схему применяют в основном для получения пористых полуфабрикатов, предназначенных для изготовления фильтров.

Схема 3. Исходный порошок формуют в изделия почти готовой формы и размеров, которые далее подвергают вакуумному спеканию и последующей обработке калиброванием (для изделий ответственного назначения) и доводочной механической обработке.

Такая схема применяется в основном для мелких изделий. Технология изготовления изделий из титановых сплавов более сложна, но в общем близка к рассматриваемым выше вариантам.

Схема 4. Исходный порошок титана или титановых сплавов получают в виде гранул путем распыления вращающегося электрода в гелиевой плазме. Далее его обрабатывают методом горячей экструзии в соответствующей герметически закрытой оболочке.

Особенности технологии изготовления изделий из титановых сплавов заключаются в методах изготовления исходного порошка.

Существуют два основных варианта: по одному из них используют порошок готового сплава, полученный различными методами, по второму варианту используют смесь порошков отдельных металлов. Сплав в дальней-

шем образуется за счет процессов диффузии при спекании.

В порошковой металлургии титана более приемлем первый вариант, так как при втором варианте появляется большая возможность для загрязнения металла газами. Кроме того, получение достаточно однородного сплава из смеси отдельных порошков путем спекания такого сплава затруднительно.

Все остальные операции изготовления изделий из титановых сплавов аналогичны операциям изготовления изделий из титана.

Технология, применяемая в настоящее время в металлургии титана, построена таким образом, что выплавляют крупные слитки массой в несколько тонн, а затем их разрезают на мелкие заготовки, которые далее подвергают обработке давлением с получением соответствующих полуфабрикатов. Такая технология недостаточно рациональна в технико-экономическом отношении. В то же время получение мелких слитков литьем практически сильно затруднено.

Преимущество метода порошковой металлургии заключается еще в том, что он позволяет получать заготовки небольших размеров, притом со значительно более дисперсной структурой, чем из мелких литых заготовок. Следует также отметить, что в настоящее время при изготовлении деталей из титана образуется значительное количество отходов, которые не всегда используют, и поэтому идет постепенный процесс их накопления. Порошковая металлургия обеспечивает возможность утилизации не окисленных отходов простыми и дешевыми методами, наиболее перспективным из которых является гидрирование отходов.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО ТИТАНА

В настоящее время существует несколько способов получения порошков титана, некоторые получили промышленное применение, остальные находятся в стадии экспериментальной обработки. К первой группе относятся восстановление двуокиси титана гидридом кальция, электролитическое рафинирование и гидрирование — дегидрирование. Эти методы нашли применение как в СССР, так и в ряде других стран.

Вторая группа включает электролиз, размол губки и отходов в среде жидкого аргона и распыление вращающихся электродов в атмосфере гелия. Последние два

метода применяют в опытным порядке пока только в США, перспективным методом получения титанового порошка является также натрийтермия.

Восстановление двуокиси титана гидридом кальция

Впервые сведения об этом методе были опубликованы за рубежом¹. Практическая технология изготовления титанового порошка восстановлением гидрида детально изучена и разработана в ЦНИИЧЕРМЕТе под руководством Б. А. Борока [30].

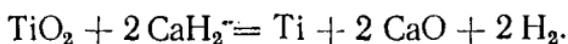
Исходным сырьем служит двуокись титана TiO_2 , а восстановителем — гидрид кальция CaH_2 . Последний получают путем обработки водородом при температуре 400—500°C твердого кальция. Этот процесс весьма экзотермичен с выделением 46,6 ккал/моль. Гидрид кальция очень хрупкий материал, легко поддающийся размолу в тонкий порошок. Восстановление титана из окислов относительно сложная задача, так как значительно убывает свободная энергия образования TiO_2 (205 ккал/моль кислорода). При уменьшении содержания кислорода в системе $Ti-O$ возрастает прочность его соединения с титаном вследствие образования твердого раствора. Поэтому для активного восстановления необходимо применять такой восстановитель, у которого величина убыли свободной энергии была бы больше, чем у твердого раствора кислорода в титане. К числу таких восстановителей относятся магний, кальций и некоторые другие материалы.

Преимущество отдается кальцию, так как, во-первых, равновесная концентрация кислорода в титане при контакте с кальцием и окисью кальция (900—1020°C) составляет всего лишь 0,007—0,12% O_2 , а для окиси магния соответственно 1,5—2,8%, и, во-вторых, магнийтермическое восстановление по сравнению с кальцийтермическим имеет ряд серьезных недостатков — неполнота восстановления, более легкое образование твердых растворов $MgO-TiO$, худшая растворимость MgO в кислотах и, как следствие, большие трудности, возникающие при очистке продукта восстановления.

Для получения порошка титана по этому методу в СССР используют только кальций (в виде гидрида).

¹ Пат. (Бельгия), № 62783, 1963. Пат. (США), № 3084042, 1963. Пат. (ФРГ), № 1029166, 1961. Пат. (Франция), № 19879, 1963.

Восстановление двуокиси титана гидридом кальция протекает по следующей реакции:



Восстановление осуществляют, как это показано в работе [39], металлическим кальцием и лишь частично атомарным водородом, который образуется в процессе восстановления за счет диссоциации гидрида кальция:



Поэтому процесс восстановления титана протекает следующим образом: $\text{TiO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Ti} + \text{CaO}$.

Процесс осуществляют в металлической колбе, в которую засыпают смесь TiO_2 и CaH_2 , при 1150—1200°C.

Для более полного протекания процесса требуется довольно большой (до 20%) избыток восстановителя сверх стехиометрического количества. В результате образуется спек, представляющий собой механическую смесь титана, окиси кальция и непрореагировавшего гидрида кальция. Для выделения чистого порошка титана спек подвергают ступенчатой обработке водой (гашение CaO) и гидроциклонированию для отделения основной массы образовавшегося Ca(OH)_2 ; дальнейшую обработку производят разбавленной (3—5%) соляной кислотой. Полученный порошок титана промывают дистиллированной водой и сушат в вакууме при 60—70°C.

Получение порошков титана электролизом

Есть два варианта этого метода. По одному из них (методу прямого электролиза) порошки получают в результате воздействия постоянного тока на расплав, содержащий хлористые или комплексные фтористые соли титана в смеси с хлоридами щелочных металлов; в качестве анода в этом случае применяют нерастворимый графитовый электрод. Единственный недостаток этого метода — трудность получения порошка титана с минимальным содержанием примесей кислорода.

Второй вариант (метод электролитического рафинирования) применяется на практике и обеспечивает получение очень чистого титанового порошка. Сущность его в том, что электролитом служит расплав, состоящий из солей MgCl_2 , NaCl и низших хлоридов титана, которые входят в состав электролита в количестве 0,5—5,0%.

В качестве анода применяют титан в виде губки или каких-либо отходов; исходное сырье укладывают обычно в корзину (анод) из нержавеющей стали. В результате электролиза порошок титана оседает на катоде.

В качестве катода применяют стержень из нержавеющей стали. В процессе электролиза происходит растворение черного (анодного) титана и выделение чистого титанового порошка на катоде. На степень дисперсности получаемого порошка титана основное влияние оказывают такие факторы, как концентрация титана в электролите и катодная плотность тока.

Формула, связывающая эти факторы, предложена А. Б. Сучковым [40]:

$$l_{\text{ср}} = 40 + 45 \frac{C}{d_{\text{к}}^{1/3}}, \quad (19)$$

здесь C — концентрация ионов титана, %;
 $d_{\text{к}}$ — катодная плотность тока, А/см^2 .

На чистоту и крупность получаемого порошка существенное влияние оказывают температура процесса, анодная и катодная плотность тока. Влияние катодной

плотности тока на крупность частиц порошка показано на рис. 5. Допустимая катодная плотность тока определяется концентрацией рас-

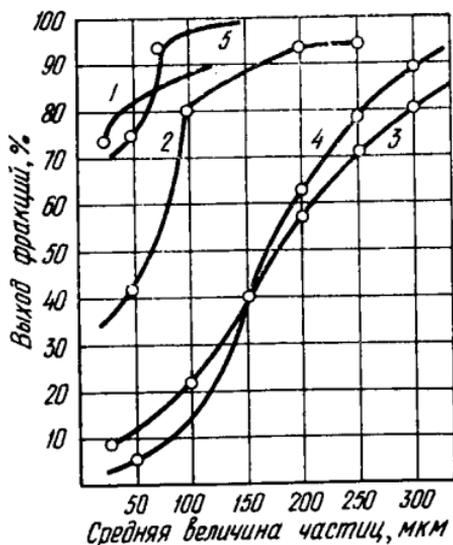


Рис. 5. График зависимости средней величины частиц порошка титана от катодной плотности тока: 1 — $d_{\text{к}} = 0,5 \text{ А/см}^2$, $C = 0,2\%$; 2 — $d_{\text{к}} = 0,5 \text{ А/см}^2$, $C = 0,7\%$; 3 — $d_{\text{к}} = 0,5 \text{ А/см}^2$, $C = 3\%$; 4 — $d_{\text{к}} = 3 \text{ А/см}^2$, $C = 3\%$; 5 — $d_{\text{к}} = 3 \text{ А/см}^2$, $C = 0,4\%$

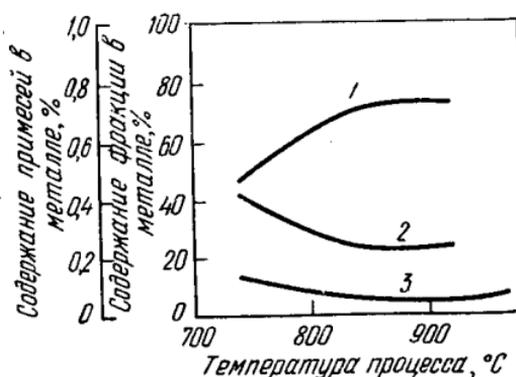


Рис. 6. Влияние температуры электролитического процесса получения порошка титана на его чистоту и дисперсность:

1 — фракция +1 мм; 2 — фракция -1+0,25 мм; 3 — фракция -0,25 мм

творимого титана в электролите. На рис. 6 показано влияние температуры процесса на качество и крупность получаемого порошка. На рис. 7 показана зависимость анодного выхода по току от анодной плотности.

На рис. 8 представлена схема аппарата, применяемого для получения низших хлоридов титана. Электролит необходимого состава приготавливают в специаль-

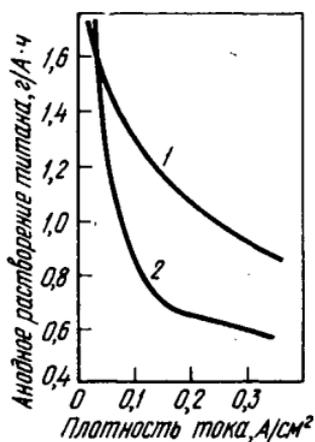


Рис. 7. График зависимости анодного выхода металла по току от плотности тока:
1 — расплав NaCl — MgCl₂;
2 — расплав NaCl — KCl

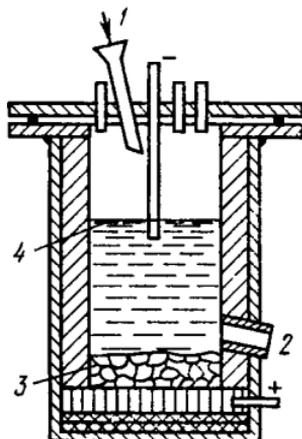


Рис. 8. Схема аппарата для получения низших хлоридов титана:
1 — NaCl; 2 — слив электролита; 3 — анодный материал; 4 — уровень электролита

ном миксере, куда вместе с расплавленными солями щелочных металлов подают расплавленные низшие хлориды титана. Основным сырьем для получения титанового порошка методом рафинирования служат различные отходы. Образующиеся в настоящее время в промышленности отходы титана могут быть разделены на группы по типам сплавов. Каждую из групп подвергают соответствующей подготовке и затем направляют на переработку. Подготовка заключается в измельчении отходов (на молотковых мельницах) до кусков размером не более 30—40 мм. Далее следует обезжиривание бензином, четыреххлористым углеродом, тетрахлорэтиленом и другими реактивами. После обезжиривания отходы промывают водой и подвергают сушке в электрощафах или в воздушных калориферах.

Если отходы сильно окислены, их подвергают травлению расплавами солей или щелочей или в кислотных растворах. Подготовительные отходы засыпают в соот-

ветствующую корзину из нержавеющей стали, служащую анодом. Далее, идет электролитическое измельчение и рафинирование.

Получаемый таким способом титановый порошок довольно чист, однако на содержание в нем кислорода существенное влияние оказывает степень дисперсности. Чем оно выше, тем больше содержится кислорода в порошке. Так, например, в порошке титана со средней величиной частиц 100—150 мкм содержание кислорода не превышает обычно 0,05%, а в порошке, средняя величина частиц которого менее 20—15 мкм, содержание его доходит до 0,5%.

В последние годы [41] в СССР создана промышленная технология изготовления титанового порошка. Электролитом служит эвтектическая смесь хлоридов калия и натрия, рабочая температура электролита 680—700°C. Растворимым анодом служат отходы титана, помещенные в сетку из нержавеющей стали. Выход по току достигает 0,60—0,65 г/А·ч, а производительность электролизера — до 80 кг в сутки. Часто на катоде образуются сростки кристаллов титана; чтобы этого избежать, применяют дезинтеграцию, т. е. тщательное измельчение в воде или в аргоне.

Повышение температуры электролита и применение дезинтеграции способствуют повышению дисперсности порошков. В то же время с увеличением дисперсности возрастает и содержание примесей (рис. 9). Этим способом можно получать не только порошки чистого титана, но и порошки бинарных (Ti—Al, Ti—Mo, Ti—V, Ti—Zn и др.) и тройных (Ti—Al—Mo, Ti—Al—V и др.) сплавов. Это достигается непрерывной подпиткой электролита хлоридами легирующих металлов или же путем анодного растворения соответствующих сплавов.

Необходимо, однако, отметить, что получение порошков титановых сплавов указанным способом находится в состоянии экспериментальной отработки.

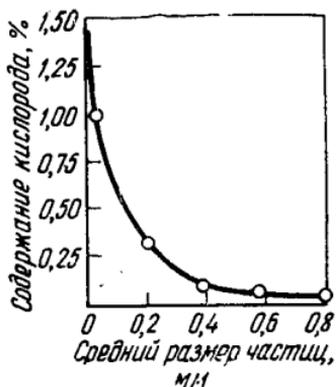


Рис. 9. Влияние дисперсности порошков титана на содержание кислорода

Получение порошков титана методом гидрирования и дегидрирования

Этот метод по своей простоте, производительности и универсальности весьма перспективен. Получение чистого порошка титана указанным методом достаточно детально изучено и освоено в промышленном масштабе.

Им можно также получать и порошки сплавов, однако такая технология еще не вышла из стадии исследований и отработки. Для гидрирования используют либо титановую губку, либо отходы титана: стружку, обрезки, литники и др.

Процесс поглощения водорода титаном протекает в две стадии [42]. На первой из них происходит интенсивная адсорбция водорода поверхностью металла и поглощение его через неплотности и другие нарушения структуры; на второй стадии идет медленная диффузия водорода в глубь металла, в результате чего концентрация водорода возрастает во всем объеме. Эта реакция является экзотермической и температура во время процесса поднимается до 750—900°C.

На рис. 10 представлена диаграмма состояния системы Ti—H. Равновесное давление в этой системе связано с температурой следующим соотношением:

$$\frac{\partial \lg p}{\partial T} = - \frac{a}{RT^2} \quad (20)$$

При больших концентрациях водорода появляется двухфазная область, в которой наряду с твердым раствором существует твердый раствор водорода в β -титане. При еще больших концентрациях водорода появляется новая фаза — гидрид титана.

Поскольку реакция образования гидроксида титана экзотермична, внешний нагрев нужен лишь для начала процесса. Полученный гидрид титана подвергают измельчению. Для облегчения этого процесса необходимо довести содержание водорода в продукте до 2,5—3,0%.

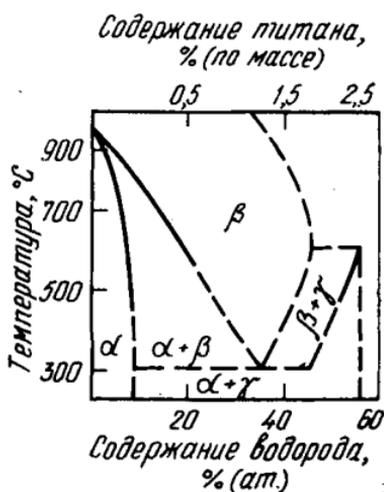


Рис. 10. Диаграмма состояния системы Ti—H

Измельченный продукт подвергают дегазации в вакууме при температуре 700—720°C.

В результате этой операции получается спек, который легко поддается размолу в шаровой мельнице. Этот размол проводят в среде спирта или воды во избежание самовозгорания.

Скорость процесса дегидрирования определяется перепадом давления у поверхности дегазации. Уравнение, которое характеризует с достаточной степенью точности процесс дегидрирования, имеет следующий вид:

$$\lg p = 2 \lg C + 7,343 - \frac{4720}{T}, \quad (21)$$

где p — парциальное давление;

C — концентрация водорода в титане;

T — температура.

На скорость процесса дегидрирования существенное влияние оказывает чистота исходного металла — с ее повышением процесс ускоряется; до стадии абсолютно отсутствия водорода в металле его не удается доводить. Минимальное содержание водорода составляет обычно не менее 0,008%. Характерной особенностью полученного продукта являются высокая спекаемость и вместе с тем пониженная прессуемость.

Для повышения прессуемости порошков необходимо осуществлять отжиг. Обычно это производится в конце процесса дегидрирования путем повышения температуры до 900—1000°C. Такое повышение температуры приводит к тому, что образовавшийся порошок титана сильно спекается. Измельчение такого спека практически невозможно. Поэтому в исходную шихту, подлежащую дегидрированию, вводят наполнители, препятствующие контактированию металлических частиц титана. Одним из наилучших наполнителей является NaCl. После окончания процесса дегидрирования полученный спек подвергают размолу и далее обработке дистиллированной водой, при которой NaCl переходит в раствор. Полученный порошок титана подвергают вакуумной сушке.

В начале пятидесятых годов фирмой Дегусса в ФРГ были проведены первые эксперименты по исследованию и отработке технологии изготовления порошка титана методом натрийтермического восстановления $TiCl_4$. Этот способ получил практическое применение в Англии.

В 1965 г. в США началось производство титанового порошка по этой технологии. Получил этот метод применения также и в Японии.

В табл. 3 и 4 приведена характеристика титановых порошков, полученных рассмотренными методами.

Таблица 3 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, % [41]

Метод получения	Ti	N	O	H	C
Гидридно-кальциевый	98,5— 99,0	0,06— 0,07	0,26— 0,30	0,30— 0,40	0,03— 0,05
Гидрирование — дегидрирование	98,9— 99,5	0,06— 0,07	0,09— 0,11	0,02— 0,03	—
Электролитическое рафинирование	99,85— 99,92	0,01— 0,02	0,005— 0,01	0,01— 0,02	0,012— 0,013

Продолжение

Метод получения	Ca	Fe	Ni	S	Cl
Гидридно-кальциевый	0,05— 0,08	0,12— 0,20	0,005— 0,15	0,05— 0,07	0,003— 0,005
Гидрирование — дегидрирование	—	0,045— 0,083	0,013— 0,015	—	—
Электролитическое рафинирование	—	0,006— 0,007	—	Сл.	Сл.

Таблица 4 НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

Порошки титана	Размер частиц мкм	Удельная поверхность (по Товарову), м ² /г	Насыпная масса, г/см ³	Объем утряски, см ³ /г	Текучесть, г/с	Микротвердость, кгс/мм ²
Гидридно-кальциевый	12—15	0,012— 0,15	1,15— 1,18	0,67— 0,70	0,27— 0,28	125—130
Гидридный	48—50	0,10— 0,11	1,50— 1,55	0,48— 0,50	0,30— 0,32	120—135
Электролитический	150—200	0,08— 0,09	1,20— 1,25	0,70— 0,74	0,35— 0,40	75—80

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Производство порошков титановых сплавов еще не получило промышленного применения, но в опытном масштабе такие порошки изготавливают в СССР, США и некоторых других странах.

Рассмотренные выше методы получения порошков титана пригодны и для получения порошков титановых сплавов, причем применение этих методов связано с некоторыми особенностями, приведенными ниже.

Гидридно-кальциевый метод. Для получения порошков сплавов этим методом исходным сырьем служит смесь соответствующих окислов, например TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 и др. Здесь идут два процесса — восстановление окислов до соответствующих металлов и образование сплавов путем взаимной диффузии и растворения образовавшихся металлов. В настоящее время этим способом в опытном масштабе получают двойные ($Ti-Al$, $Ti-Mo$, $Ti-V$, $Ti-Zr$) и тройные ($Ti-Al-Mo$, $Ti-Al-Zr$, $Ti-Al-V$), а также другие сплавы.

Необходимо, однако, отметить, что физико-химические основы и механизм процесса исследованы пока менее полно, чем процесс получения порошка титана.

Электролитический метод. Получение порошков сплавов титана мало отличается от получения порошка титана. Отличие состоит в том, что здесь в электролит непрерывно подают соответствующие соли легирующих элементов или же применяют растворимые аноды из сплавов. Второй вариант более приемлем, так как обеспечивает более высокое качество получаемого порошка.

Следует отметить, что технология получения порошков сплавов этим методом еще мало исследована и в промышленности пока не применяется.

Распыление. В последние годы большое внимание уделяют получению порошков сплавов, в том числе титановых, методом распыления быстровращающегося электрода (до 15000 об/мин) в гелиевой плазме. Размер частиц в зависимости от скорости вращения электрода, его диаметра и ряда других факторов колеблется в пределах 50—500 мкм.

Особенностями порошков, полученных этим методом, следует считать плохую прессуемость в обычных условиях, т. е. на холоду в стальных прессформах. Такие порошки поддаются компактированию только методом горячей экструзии в стальных оболочках. Основной при-

чиной такой особенностью порошков является то, что они получают в закаленном состоянии, их структура весьма дисперсна и упрочняющие фазы сильно препятствуют деформации.

Этот метод весьма перспективен для получения порошков, предназначенных для изготовления полуфабрикатов методом горячей экструзии. Деформация частиц порошка в процессе горячей экструзии протекает за счет вакансионного механизма. Компактный титановый сплав, полученный таким способом, обладает, как правило, более высокими прочностными показателями, чем литой деформированный сплав того же состава, за счет более дисперсной структуры.

Механическое измельчение. В литературе имеются указания [43] на то, что если отходы титановых сплавов поместить в среду жидкого аргона, то они становятся хрупкими и сравнительно легко поддаются измельчению механическим размолотом, однако этот метод не получил применения в производстве и вряд ли его можно считать перспективным.

Спеченные сплавы получают также из механической смеси, состоящей из отдельных порошков (Cr, Zr, V, Mo и др.). Однако почти во всех сплавах на основе титана в качестве легирующего элемента применяют алюминий.

Введение в исходную порошкообразную шихту алюминия в виде порошка нецелесообразно, так как он содержит значительное количество Al_2O_3 , что весьма отрицательно отражается на качестве конечного продукта. Поэтому при использовании метода смешивания отдельных порошков алюминий все же необходимо вводить в виде титаноалюминиевой порошкообразной лигатуры. Последнюю получают либо электролизом, либо механическим измельчением плавной лигатуры, отвечающей по своему составу химическому соединению $TiAl_3$. Такая лигатура очень хрупка и легко поддается измельчению в шаровой мельнице. Во избежание загрязнения шихты железом размол следует осуществлять в мельницах, футерованных твердыми сплавами, и с шарами, изготовленными из твердых сплавов.

4. ПРОЦЕССЫ ФОРМОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

Для формования порошков титана и титановых сплавов практическое применение получили формование в стальных прессформах, гидростатическое формование,

гидроэкструзия, непосредственная прокатка порошков в ленту и горячее формование в защитной оболочке (горячая экструзия).

Первый способ, т. е. формование в стальных пресс-формах, наиболее подробно исследован в работах [44, 45].

Все титановые порошки и их смеси с порошками других металлов хорошо поддаются холодному прессованию и достаточно активно уплотняются. На рис. 11 приведены графики $\gamma = f(p)$ для различных титановых порошков.

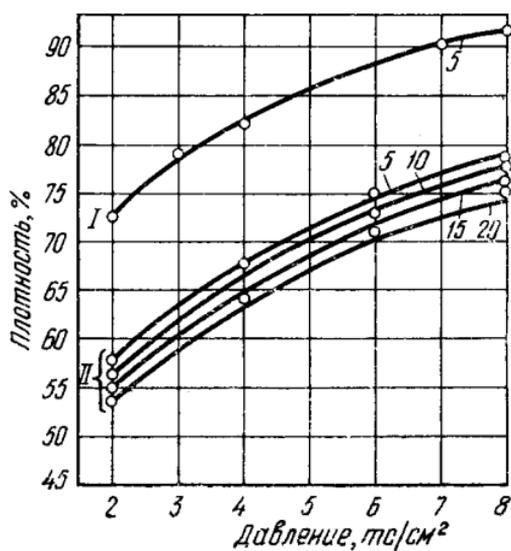


Рис. 11. Графики уплотнения титанового порошка. Цифры у кривых — навеска; 1 — электролитический порошок; II — гидридно-кальциевый порошок

Как видно из графиков, различные порошки ведут себя по-разному. Это различие обуславливается раз-

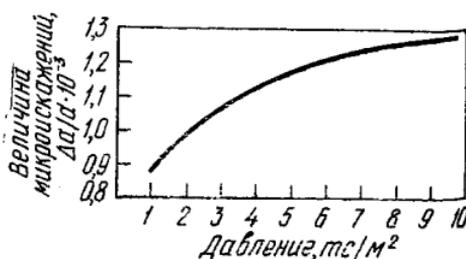


Рис. 12. Влияние давления прессования порошка титана на величину микроискажений решетки титана

личной степенью чистоты порошков и как следствие — различной степенью пластичности и, кроме того, различной степенью дисперсности.

В работе [45] была исследована зависимость величины микроискажений кристаллической решетки от давления прессования.

На рис. 12 показана эта зависимость для титанового порошка.

Спрессованные брикеты из титановых порошков обладают довольно значительным упругим последствием. На рис. 13 показаны графики зависимости этой величины от давления прессования.

Гидростатическое формование обеспечивает значительно более равномерное распределение плотности, чем

При прессовании порошков в прессформах, но это не является специфической чертой титанового порошка и характерно вообще для всех порошков.

Порошки титана и в особенности титановых сплавов значительно менее пластичны, чем порошки многих других металлов (например, меди или никеля), и поэтому получение компактного титана и тем более его сплавов непосредственной прокаткой порошка практически невозможно. Этот метод формования применяют для получения пористой ленты, предназначенной для изготовления фильтров.

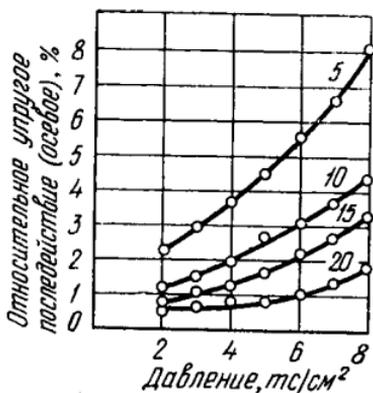


Рис. 13. Влияние давления прессования на величину упругого последействия титанового брикета. Цифры у кривых — навеска, г

5. ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ

Спекание титана и титановых сплавов осуществляют в достаточно высоком вакууме. Спекание в какой-либо защитной газовой атмосфере, например в среде аргона или водорода, сопровождается активной адсорбцией газов и даже образованием химических соединений, например гидрида титана (при спекании в водороде). Изделия, спеченные в газовой атмосфере, необходимо подвергать отжигу в вакууме с целью удаления поглощенных газов, поэтому значительно целесообразнее осуществлять спекание сразу в вакууме. Чистый порошок титана спекается до высокой плотности несколько активнее, чем смеси порошков или чем порошки готовых титановых сплавов.

На рис. 14 приведены графики, на которых показаны зависимости некоторых свойств спеченного титана от температуры и продолжительности спекания.

В процессе спекания титана происходит объемная усадка, величина которой зависит от давления прессования, температуры и продолжительности спекания. На рис. 15 приведены графики, показывающие эти зависимости.

Существенное влияние на свойства спеченного титана оказывает содержание в нем газов (кислорода, азота и водорода). Содержание водорода в спеченном титане

не превышает обычно 0,001%, содержание азота колеблется в пределах 0,05—0,07, а содержание кислорода — в пределах 0,08—0,15%. Содержание кислорода и азота в спеченном титане в значительной мере обуславливает

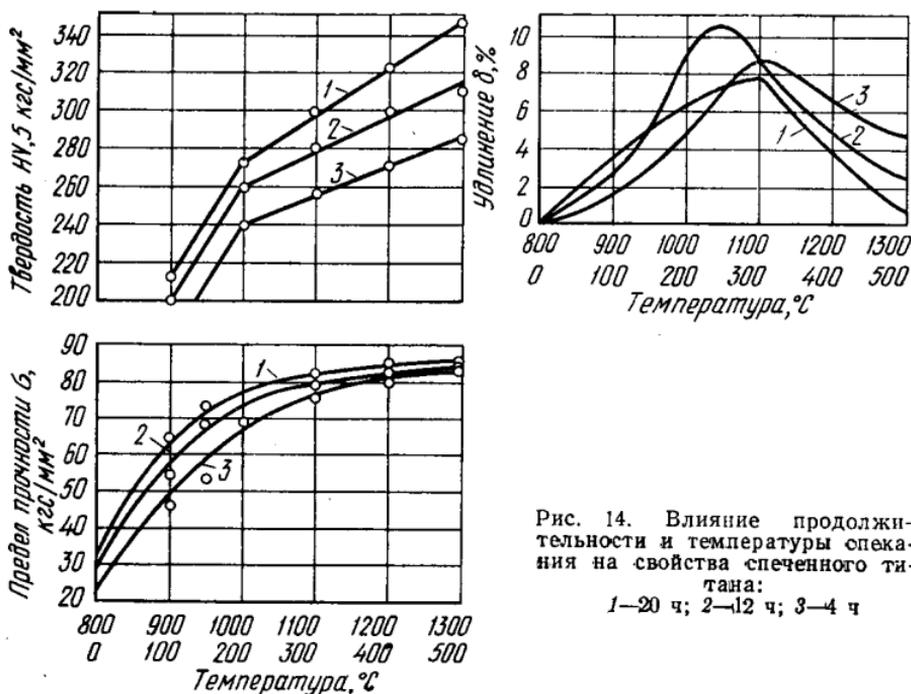


Рис. 14. Влияние продолжительности и температуры спекания на свойства спеченного титана:
1—20 ч; 2—12 ч; 3—4 ч

ся состоянием печи, в которой происходит спекание; при надлежащем вакууме и отсутствии натекания содержание газов в спеченном металле падает до минимума.

Спеченный титан довольно хорошо поддается деформации осадкой; так, при комнатной температуре он деформируется без образования трещин при степени деформации до 35%, при 400°—до 60%, а при 1200°—свыше 80%.

Проведенные различными авторами исследования позволяют сделать вывод о том, что наиболее благоприятными условиями (режимами) технологического процесса изготовления спеченного титана являются следующие.

Давление прессования, тс/см ²	4—5
Температура спекания, °С	1200—1250
Продолжительность спекания, ч	4—6

В табл. 5 приведены некоторые свойства спеченного титана.

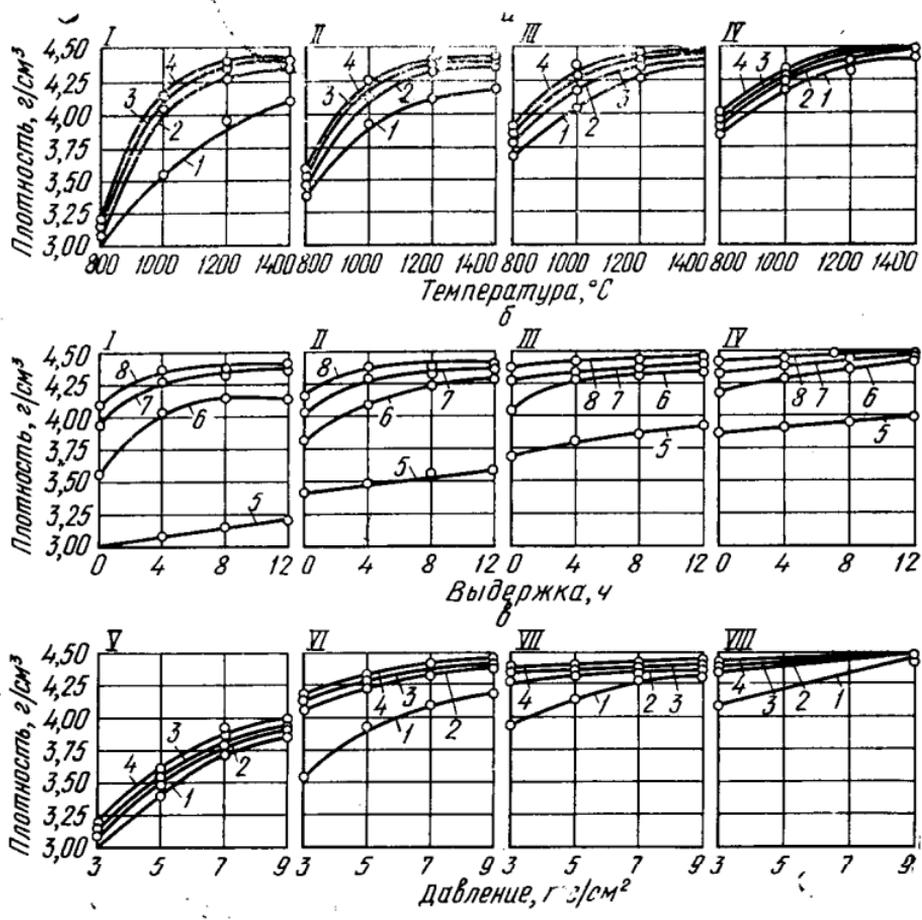


Рис. 15. Влияние условий прессования и спекания на усадку титана: а — влияние температуры; б — влияние выдержки при спекании; в — влияние давления; I — $p=3$ тс/см²; II — $p=5$ тс/см²; III — $p=7$ тс/см²; IV — $p=9$ тс/см²; V — $t=800^{\circ}\text{C}$; VI — $t=1000^{\circ}\text{C}$; VII — $t=1200^{\circ}\text{C}$; VIII — $t=1400^{\circ}\text{C}$; 1 — 0 ч; 2 — 4 ч; 3 — 8 ч; 4 — 12 ч; 5 — 800°C ; 6 — 1000°C ; 7 — 1200°C ; 8 — 1400°C

Таблица 5 СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНА

Свойства	Гидриднокальциевый порошок		Электролитический порошок	
	спекенный	деформированный	спекенный	деформированный
Плотность, г/см ³	4,0—4,2	4,3—4,35	3,8—4,0	4,2—4,3
Твердость, кгс/мм ²	235—240	275—280	135—140	150—160
Предел прочности, кгс/мм ²	65—70	85—90	35—40	45—50
Относительное сужение, %	3—4	8—10	8—10	18—22
Ударная вязкость, кгс·м/см ²	1,5—2	5—6	3—4	9—8

Титановый порошок хорошо поддается горячему прессованию в вакууме. Уже при давлении 0,3—0,35 тс/см², температуре 1200°С и продолжительности выдержки под давлением в течение 5—10 мин получается совершенно плотный материал. Показатели свойств такого материала получаются несколько более высокими, чем у материала, полученного спеканием.

Спеченный титан, подвергнутый после спекания деформации и, следовательно, практически не содержащий пор, отличается высокой коррозионной устойчивостью. В работе [46] провели исследование коррозионной устойчивости металлокерамического титана в различных минеральных кислотах. На рис. 16 приведены графики стойкости металлокерамического титана в серной кислоте.

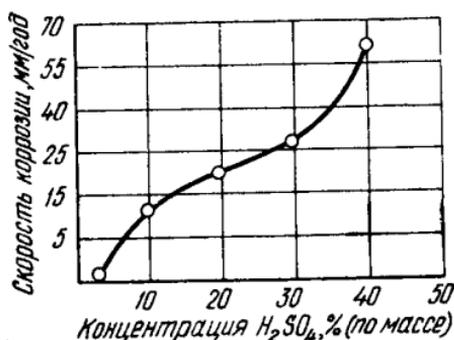


Рис. 16. Коррозионная устойчивость спеченного титана в серной кислоте

Изготовление титановых сплавов спеканием возможно, как это отмечено выше, либо из порошков готовых сплавов, либо из механической смеси отдельных порошков. Вопросы спекания титановых сплавов еще мало исследованы и пока нет каких-либо количественных данных, характеризующих эти процессы.

Можно дать лишь общую характеристику, заключающуюся в том, что спекание в применении к титану и его сплавам идет в основном за счет диффузионных процессов, причем эти процессы протекают сравнительно медленно, в особенности в многокомпонентных системах.

Тот небольшой опыт, который имеется по спеканию титановых сплавов, позволяет сделать вывод о том, что процесс спекания порошка готового сплава протекает более активно, чем смеси отдельных порошков того же состава; спекание сформованных брикетов из порошков готовых сплавов обеспечивает получение более равномерной структуры, чем при спекании смеси отдельных порошков.

6. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНОГО ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Обычное горячее прессование, т. е. прессование в воздушной атмосфере в графитовых прессформах, для тита-

на неприемлемо, так как в этом случае прессуемый порошок титана или его сплава активно реагирует с углеродом и кислородом. Поэтому порошки из титана и его сплавов можно подвергать горячему прессованию только в достаточно высоком вакууме (не менее $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.).

При горячем прессовании можно применять графитовые прессформы, однако даже самые прочные графиты не выдерживают в условиях горячего прессования давления выше 0,7—0,8 тс/см². Поэтому при более высоком давлении следует применять для прессформ более прочный материал, например молибден или жаропрочный никелевый сплав.

Графитовые прессформы являются, как правило, одноразовыми, в лучшем случае они могут быть использованы два-три раза. Металлические формы могут служить значительно дольше.

На качество титана, полученного методом горячего прессования, существенное влияние оказывают температура, давление и время выдержки при максимальной температуре. С повышением этих показателей свойства компактного титана повышаются. По данным работы [45], оптимальные режимы горячего прессования следующие: температура 1100—1200°C, время выдержки 15—20 мин; давление 0,3—0,4 тс/см².

При этих режимах можно получать компактный титан плотностью около 100% (99,7—99,8) при следующих показателях свойств: $HV=160—180$ кгс/мм²; $\sigma_b=43—45$ кгс/мм²; $\delta=27\%$; $\psi=39—42\%$.

Такими свойствами обладает титан, изготовленный из порошка, полученного электролитическим рафинированием отходов. Гидриднокальциевый порошок образует компактный титан с более высокой прочностью (σ_b до 85 кгс/мм²) и меньшей пластичностью ($\delta \approx 12\%$).

Существенное влияние на содержание газов оказывает температура процесса. Так, при повышении температуры горячего прессования с 900 до 1200°C содержание кислорода возрастает с 0,06 до 0,12%, оставаясь, однако, в норме. Содержание водорода и азота в титане, полученном методом горячего прессования, не превышает обычно 0,01—0,02%.

Этим способом можно получать компактные титановые сплавы. На рис. 17 представлена типичная микроструктура титанового сплава ВТ-9, полученного способом вакуумного горячего прессования.

К числу преимуществ метода горячего прессования относится возможность получения за одну операцию готовых изделий, не требующих или почти не требующих последующей механической обработки. Так, при изготов-



Рис. 17. Типичная микроструктура сплава ВТ-9, полученного горячим прессованием в вакууме. $\times 300$

лении компрессорных колец из сплава ВТ-9 обычным методом, т. е. из литого сплава к. и. м. (коэффициент использования металла) составляет не более 0,20—0,25, тогда как при изготовлении их из порошков методом горячего прессования к. и. м. повышается до 0,85—0,90.

Вместе с тем указанный способ обладает тем недостатком, что процесс стационарный, т. е. непрерывный процесс пока еще не создан.

7. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЕЧЕННОГО ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Спеченные титановые сплавы пока еще не получили практического применения и технология изготовления из них соответствующих изделий находится в стадии исследования и отработки.

Технологию изготовления изделий из порошка титана применяют в настоящее время в промышленном и опытном масштабе. К числу изделий из титанового порошка

относятся детали приборов для различных судов и самолетов, фильтры, неплавочные и сварочные электроды, геттеры, лист для облицовки пищевой аппаратуры. Рассмотрим кратко эти основные области применения спеченного титана.

Детали приборов и агрегатов [45]¹

Различные детали приборов и агрегатов изготавливают в настоящее время почти исключительно механической обработкой заготовок из литого титана, прошедшего соответствующую обработку давлением. Такой метод позволяет получать детали с большой степенью точности, однако он страдает рядом недостатков, важнейшими из которых является малый к. и. м. и большая затрата станко-часов на обработку. В зависимости от степени сложности деталей к. и. м. при изготовлении деталей обычным способом может колебаться в пределах 0,18—0,25 и, таким образом, в лучшем случае уходит в стружку до 75% металла. Затрата станко-часов на обработку также в зависимости от сложности деталей колеблется в пределах 10—30 ч на 1000 шт. деталей.

Порошковая металлургия позволяет в значительной мере ликвидировать эти недостатки. Методом порошковой металлургии можно изготавливать детали без применения механической обработки или с применением ее в минимальном объеме.

Технология изготовления деталей методом порошковой металлургии состоит из операций прессования, спекания, калибрования и доводочной обработки.

Если необходима большая прочность и высокая твердость деталей при второстепенном значении пластичности, то используют порошок титана, получаемый методом восстановления двуокиси титана гидридом кальция. Если же по прочностным характеристикам не предъявляют высоких требований и более важны высокие показатели пластичности, то используют порошки титана, полученные либо электролизом, либо методом гидрирования — дегидрирования.

Формование деталей осуществляют в стальных прессформах под давлением 5—6 тс/см² по двум вариантам: либо получают готовые детали, полностью отвечающие требованиям чертежа по геометрии, либо получают заготовки, приближающиеся по геометрии к готовой детали. Для первого варианта необходимы более сложные по конструкции прессформы; кроме того, выбор варианта зависит от ряда факторов и в основном от масштаба серии. Часто бывает экономически выгоднее сформовать деталь, приближающуюся по своей геометрии к готовой, с последующей механической обработкой, чем использовать сложные по конструкции прессформы.

Сформованные детали или их заготовки спекают в вакууме при температуре 1200—1250°C с выдержкой в течение 5—6 ч. Вакуум должен быть не менее 10⁻³ мм рт. ст. Спеченные изделия имеют, как правило, остаточную пористость до 10% и отличаются по своим размерам от заданных.

¹ Геворкян Р. А. Исследование и разработка технологии изготовления приборных деталей из титана. Автореф. канд. дис., М., 1969.

Для ликвидации пористости и получения точных размеров спеченные детали подвергают калиброванию. В этой операции спеченную деталь обжимают на холоду в калибровочной прессформе под давлением, несколько превышающем предел текучести титана, что приводит к ликвидации остаточной пористости. В зависимости от степени точности калибровочной прессформы полученные после калибрования детали либо идут на склад, либо их подвергают доводочной обработке (шлифованию, полировке и др.). Метод порошковой металлургии обеспечивает повышение к. и. м. в 3—4 раза и доведение этого показателя до 0,80—0,95 и снижение себестоимости деталей в 1,5—2,0 раза.

Производство деталей приборов и агрегатов из титана методом порошковой металлургии дает значительную экономию за счет резкого увеличения к. и. м. и сокращения объема механической обработки по сравнению с технологией изготовления таких деталей резанием.

Так, например, элементарные расчеты показывают, что экономия при изготовлении крышек гидромоторов методом порошковой металлургии составляет около 1000 руб. на 1000 шт. деталей.

Фильтры [47]

Технологию изготовления фильтров из титана применяют в двух вариантах. По первому из них порошок титана подвергают непосредственной прокатке в ленту, которая далее проходит спекание в вакууме при температуре 1150—1200°C. Прокатку осуществляют в горизонтальных валках диаметром 180—350 мм. В таких валках можно получать ленту толщиной до 1 мм. Остаточная пористость после спекания составляет 8—20% в зависимости от технологических режимов и характеристик исходных порошков титана.

Из спеченной пористой ленты изготавливают фильтрующие элементы в виде труб путем их продольной сварки, втулки, пластины и другие изделия. Для изготовления пористой ленты применяют любые исходные титановые порошки, кроме полученного распылением вращающегося электрода, поскольку такие порошки плохо прессуются. В работе [46] дано описание технологии изготовления и свойств фильтрующих изделий из спеченных титановых сплавов, используемых для фильтрования кислот.

По второму варианту фильтрующие изделия изготавливают прессованием в стальных прессформах под давлением 3,5—4,0 тс/см² и спеканием при температуре около 1200°C в вакууме.

Изготовление фильтрующих элементов из титана методом спекания в свободном состоянии, как это применяется на практике для бронзовых фильтров, для титановых фильтров практически невозможно, поскольку в этом случае необходимо использовать порошок со сферическими частицами, а последние без применения давления спекаются очень плохо, и получение более или менее прочного фильтрующего элемента в этом случае невозможно.

Для пористой титановой ленты, полученной по описанной выше технологии характерны следующие показатели свойств:

Пористость, %	25—35
Плотность, г/см ³	3,5—3,0
Твердость <i>HV</i> , кгс/мм ²	50—60
σ_b , кгс/мм ²	28—45
δ , %	3,0—8,0

В ряде стран, в том числе и в СССР, широкое применение получила титановая проволока. В настоящее время ее изготавливают почти исключительно из прокованных заготовок литого титана путем их многократного волочения.

Результаты выполненных в последнее время в СССР, США и в ряде других стран экспериментальных работ показали, что методом порошковой металлургии можно успешно получать стержни и электроды для наплавочной и сварочной техники. В исходную шихту входит в основном титан и различные тугоплавкие соединения (WC , B_4C , TiB_2 и др.) в количестве до 15%. Шихту прессуют в брикеты под давлением до 4 тс/см², которые далее подвергают спеканию при температуре 1000—1100°C в течение 4 ч в вакууме. Наплавленный из этих электродов слой отличается высокой износоустойчивостью, благодаря чему значительно повышается срок службы деталей.

Гайки

В настоящее время применение в ряде отраслей техники нашли гайки из титана и его сплавов. Есть области, где такие изделия еще не нашли применения, но где их использование весьма перспективно. Так, например, в хлорной промышленности эксплуатируют большое количество электролизеров, крепеж для которых изготавливают из нержавеющей стали; ее стойкость из-за коррозии довольно низка. На один электролизер в среднем приходится 400—500 болтов с гайками, поэтому весьма перспективна замена крепежа из нержавеющей стали на крепеж из титана, срок службы которого во много раз выше.

Титановые болты изготавливают в настоящее время из круглого прутка; при этом шляпку болта формируют горячей осадкой. Гайки из титана или его сплавов изготавливают механической обработкой шестигранного прутка, что связано с большим расходом металла.

Порошковая металлургия позволяет получать гайки высокого качества формованием порошка на автоматах, спеканием и последующим нарезанием резьбы. Результаты элементарных расчетов показывают, что метод порошковой металлургии позволяет снизить себестоимость гаек более чем вдвое по сравнению с методом механической обработки калиброванного прутка.

Высоконагруженные детали из титановых сплавов

Для примера здесь можно назвать шатуны автомобильных двигателей, лопатки газовых турбин и ряд других деталей. Они не получили еще промышленного применения, но результаты испытания, например, шатунов автомобильных двигателей, изготовленных методом порошковой металлургии, показали большую их перспективность.

Компрессорные кольца из титановых сплавов

Качество таких колец вполне удовлетворительное при использовании метода горячего вакуумного прессования. Этот метод обеспечивает значительную экономическую эффективность по сравнению с существующими промышленными методами.

В современной технике требуются титановые сплавы с высокими показателями длительной жаропрочности. Такие показатели достигнуты в многокомпонентных сложнoleгированных сплавах. Из советских сплавов здесь можно назвать ВТ18, ВТ22. В принципе возможно и дальнейшее легирование титановых сплавов, однако такой путь чреват неприятными последствиями, которые заключаются в том, что по мере повышения степени легирования резко ухудшается пластичность (обрабатываемость) сплавов.

Возможен и другой путь создания жаропрочных сплавов на основе титана, в частности путь дисперсного упрочнения. В этом случае в качестве матрицы используют либо титан, либо титан с небольшим количеством легирующих добавок. Особенностью дисперсного упрочнения титана по сравнению с другими металлами, например никелем, следует считать то, что окислы в качестве дисперсноупрочняющих добавок здесь непригодны, так как титан активно взаимодействует с кислородом с образованием соответствующих окислов и, как следствие этого, с потерей пластичности матрицы. В качестве дисперсноупрочняющих компонентов титановой матрицы наиболее пригодны различные бориды или силициды титана или же интерметаллиды редких земель, например хромиты лантана или самария.

Второй особенностью дисперсноупрочненных материалов на основе титана является то, что в отличие, например, от никелевых сплавов, введение дисперсноупрочняющих компонентов методом соосаждения из водных растворов солей с последующими операциями выпаривания, сушки, прокаливания и восстановления не приемлемо, так как при таком методе матрица получается не из металлического титана, а из его окислов.

Поэтому введение дисперсноупрочняющих компонентов возможно здесь практически только путем механического перемешивания, что в свою очередь предъявляет повышенные требования к дисперсноупрочняющим компонентам в части их гранулометрического состава. Для получения надлежащего упрочняющего эффекта необходимо, чтобы средняя величина частиц дисперсноупрочняющего компонента было бы меньше средней величины частиц матрицы (титан или титановый сплав) минимум в 50—60 раз.

Дисперсноупрочненные титановые сплавы промышленного применения пока не получили, но как в СССР, так и в ряде других стран проводятся довольно обширные работы по исследованию этих материалов. По-видимому, более перспективны композиционные материалы на основе титана волокнистого типа.

8. ПОСЛЕДУЮЩАЯ ОБРАБОТКА СПЕЧЕННЫХ ЗАГОТОВОК

Под последующей обработкой понимают обработку давлением спеченных заготовок и их обработку резанием. Горячей обработкой давлением спеченных заготовок титана или сплавов на его основе можно получать прутки, проволоку, профили сложного сечения с плотностью, практически не отличающейся от плотности монолитного металла.

Особенностью горячего деформирования спеченных заготовок и, в частности, из титана, является то, что плотность исходного брикета ниже плотности заготовки из монолитного металла. Это приводит к тому, что на первой фазе обработки давлением (в нестационарной области) не соблюдается условие постоянства объема, которое характерно для монолитного металла. Зависимость усилия прессования от величины рабочего хода пуансона показана [49] на рис. 18.

На рисунке обозначено следующее:

H_p — величина рабочего хода пуансона, Δh_y — величина упругой деформации, $\Delta h_{упл}$ — величина хода уплотнения брикета, p_{max} — величина максимального давления, $p_{ср}$ — средняя величина давления. Отрезок CC_1 — усилия деформации CC_1DD_1 — работа деформации в идеальном случае, ab — ход пуансона при средней величине давления.

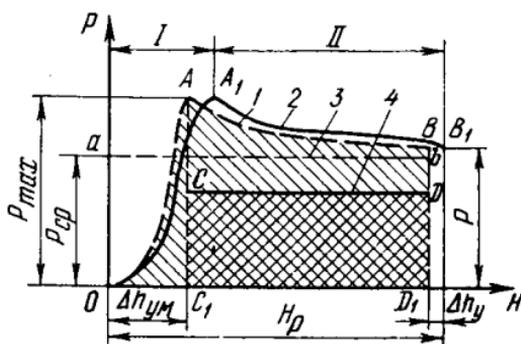


Рис. 18. Зависимость усилия прессования спеченного титана от рабочего хода пуансона:

1 — усилия деформации; 2 — нагрузка; 3 — среднее значение; 4 — идеальный случай

Спеченные заготовки из титана легче обрабатывать, чем спеченные заготовки из сплавов, причем на поведение последних в процессе обработки весьма существенное влияние оказывает остаточная пористость. Для нормальной обработки остаточная пористость в заготовках не должна превышать 5%. При большей пористости обработка давлением протекает с образованием трещин и других дефектов.

Вместе с тем необходимо отметить определенное преимущество спеченных заготовок из титана и его сплавов перед заготовками, полученными литьем. Это преимущество заключается в более дисперсной и равномерной структуре и, как следствие, в меньшей анизотропии свойств. Практические приемы и режимы обработки давлением спеченных заготовок мало отличаются от таковых при обработке литых заготовок.

Одним из наиболее приемлемых видов обработки спеченных заготовок давлением, получивших за последнее время довольно широкое применение, является гидроэк-

струзия, которую осуществляют как в холодном состоянии, так и при нагреве. Недостатком этого вида обработки является склонность титана и его сплавов к налипанию на стенки инструмента, что приводит к повышению требуемого давления жидкости на 40—50%; при больших степенях деформации процесс вообще становится невозможным.

Для избежания таких явлений необходимо применять смазку. В настоящее время разработано и применяется много различных видов смазок. Лучшими из них являются медноникелевые гальванические покрытия, некоторые эмали. Смазки предохраняют от налипания и значительно снижают требуемое давление. Основным преимуществом гидроэкструзии перед другими видами обработки давлением является максимальное повышение свойств изделий.

Если исходные порошки титана или его сплавов получены методом распыления быстровращающихся электродов и имеют сферическую форму частиц, то для компактирования таких порошков метод гидроэкструзии практически единственно возможный, причем в этом случае этот процесс осуществляется в оболочке, которую далее отделяют либо механическим путем, либо вытравливанием. Обработка давлением спеченного титана и тем более его сплавов изучена мало и в промышленном масштабе пока не применяется. В настоящее время происходит экспериментальная отработка этих процессов.

Что касается обработки резанием титана и его сплавов, полученных методом порошковой металлургии, то этот вопрос, как и обработка давлением, изучен еще недостаточно и пока что здесь можно сформулировать лишь некоторые общие положения.

Титан обрабатывается резанием значительно лучше, чем его сплавы, причем обрабатываемость сплавов тем хуже, чем выше степень легирования. Затрудняет обработку титана и его сплавов также низкая теплопроводность этих материалов, что создает неблагоприятный баланс тепла и высокую температуру в зоне резания.

Ухудшению обработки резанием способствует повышение пористости. Вместе с тем необходимо отметить, что обрабатываемость спеченного титана и спеченных сплавов титана лучше, чем литых материалов из-за более дисперсной и равномерной структуры спеченных материалов. Стружка при обработке титана, и в особеннос-

ти его сплавов, получается в основном элементного типа, стружка сливного типа получается при обработке чистого титана. При минимальной остаточной пористости в спеченном титане можно нарезать достаточно качественную резьбу.

Для обработки титана и его сплавов лучше всего применять инструменты из твердых сплавов вольфрамкобальтового типа (ВК6, ВК8). Титанвольфрамкобальтовые сплавы менее пригодны из-за большого сродства титана и его сплавов к таким твердым сплавам; это приводит к налипанию обрабатываемого материала на инструмент, образованию лунки на передней поверхности инструмента и, как следствие, к поломке последнего.

Глава III

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам был открыт в 1783 г. братьями Эльжкор. Этот металл располагается в VI группе периодической таблицы элементов и является типично переходным. Рудные запасы вольфрама распределены неравномерно и сосредоточены в основном в Китае, Бирме, Боливии, США, Южной Корее.

Основными видами руд являются вольфрамит (Fe, O, MnO, WO_3) и шеелит ($\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$). Для целей порошковой металлургии руды перерабатывают либо на вольфрамовый ангидрид WO_3 , либо на паровольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2 \text{WO}_4$. Последний обеспечивает получение более дисперсного порошка вольфрама.

Основное применение вольфрама находят при легировании сталей и изготовлении спеченных твердых сплавов; небольшая часть вольфрама идет на изготовление контактов и различных деталей. Кроме того, из вольфрама изготавливают различные полуфабрикаты — жести, проволоку, трубки, стержни и другие изделия, которые находят применение в электроламповой, электропечной, приборной и других отраслях промышленности. В последние годы интерес к вольфраму усилился в связи с развитием некоторых специальных отраслей техники.

Широкому использованию вольфрама как конструкционного материала препятствовало до последнего вре-

мени его резко выраженная склонность к охрупчиванию. В последние годы этот недостаток в результате ряда работ удалось в значительной мере преодолеть, о чем будет сказано ниже. Основным методом изготовления полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама является порошковая металлургия.

1. ПОЛУЧЕНИЕ И МАРКИ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА

Существует несколько технологических вариантов получения порошка вольфрама; важнейшие из них следующие: восстановление водородом или термическим разложением соединений WF_6 , WCl_6 , $W(CO)_6$, восстановление ангидрида вольфрама (WO_3) или паровольфрамата аммония $(NH_4)_2WO_4$ водородом или углеродом (сажей). Первый метод имеет ограниченное применение для получения чистых и дисперсных порошков вольфрама. Наиболее широкое распространение в промышленности получил второй метод, осуществляемый восстановлением (WO_3) чистым водородом в многотрубных (9, 11) электропечах. Схематически процесс восстановления вольфрама из оксидных фаз можно изобразить в следующей последовательности: $WO_3 + H_2 \rightarrow W_4O_{11} \rightarrow WO_2 \rightarrow W + H_2O$. Наиболее полное восстановление вольфрама достигается при избытке водорода в связи с обратимостью реакций и непрерывного удаления из зоны реакций паров воды, а также при стабильном температурном режиме.

Промышленные порошки вольфрама не имеют строгой классификации по определенному свойству, например, по чистоте или дисперсности. Обычно порошки вольфрама разграничивают по их целевому назначению. Согласно ЦМТУ 4786—56 для производства сплавов специального назначения применяют порошок и спеченные

Таблица 6 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ
В ПОРОШКАХ ВОЛЬФРАМА МАРКИ ВЧДК, %

Фракции	R_2O_3	SiO_2	CaO	Ni	Mo	D	S	O_2
А, Б, В	0,01	0,01	0,01	0,005	0,03	0,003	0,003	0,2
Г, Д	0,02	0,01	0,1	0,005	0,05	—	—	—

штабики вольфрама высокой чистоты, химический состав которого приведен в табл. 6.

Порошок вольфрама высокой чистоты может быть использован как исходный материал для плазменной обработки при получении порошка со сферической формой частиц. Для изготовления катодов электровакуумной промышленности и различных спеченных полуфабрикатов согласно ТУ001—63 используют порошки вольфрама марки ВЧДК пяти фракций: А, Б, В, Г, Д.

Для получения карбида вольфрама, применяемого при производстве твердых сплавов, используют порошки вольфрама марок В, Г, С, А и М по ТУ002—67 (табл. 7).

Таблица 7 МАРКИ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Марка порошка	Получение	Марки твердых сплавов
В (высокотемпературный)	Из вольфрамового ангидрида	ВКВ
Г (грубозернистый)	Из паравольфрамата аммония	Т5К-10, ВК-15 и ВК-4
С (среднезернистый)	То же	ВК-3, ВК-6, ВК-8
А (мелкозернистый)	»	Т15К-6, Т14К-8,
М	Из вольфрамового ангидрида	товарный ВКМ, ВК-8, ВК

Таблица 8 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПОРОШКАХ ВОЛЬФРАМА МАРОК В, Г, С, А и М (ТУ 002—67)

Марка порошка	Содержание примесей, %					Насыпная плотность, г/см ³	
	O ₂	SiO ₂	As + P	S	Fe	до размола	после размола
В	0,20	—	—	—	0,2	5,5	9,0
Г	0,25	0,02	—	—	0,05	—	—
С	0,25	0,02	—	—	0,05	—	—
А	0,50	0,02	0,012	0,01	0,05	—	—
М	0,25	0,02	0,012	0,01	0,05	—	—

Допустимое количество примесей в порошках вольфрама показано в табл. 8.

Для нанесения вольфрамовых покрытий плазменным напылением и другими методами на различные изделия с целью повышения их работоспособности и ресурса

службы применяют порошки вольфрама двух марок, содержание примесей в которых приведено в табл. 9.

Для изготовления катодов, применяемых в электровакуумной технике и для изготовления пористых эмиттеров, применяемых в космической технике, используют

Таблица 9 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПОРОШКАХ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ НАПЛАВЛЕНИЯ (148ВТУВ, 1965)

Марка порошка	Получение	Содержание примесей, %		
		Fe	O ₂	Mo
В	Из паравольфрамата аммония	0,2	0,2	0,3
В-1	Из вольфрамового ангидрида	0,2	0,2	0,3

Таблица 10 ПОРОШКИ ВОЛЬФРАМА СО СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ И ИХ ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ [146]

Марки порошка	Фракционный состав порошка различных марок с различными размерами частиц				
М	2—3	3—3,7	3,7—6,3	6,3—6,8	6,8—7
	2	10	78	9	1
Л	4—4,5	4,5—5,5	5,5—8,3	8,3—9,0	9—9,5
	2	13	74	10	1
К	6—6,5	6,5—7,5	7,5—10,5	10,5—11,5	11,5—12,0
	2	15	70	12	1

Примечание. В числителе размеры частиц (мкм), в знаменателе — выход фракции (%).

порошки вольфрама со сферической формой частиц, марки и фракционный состав которых приведены в табл. 10.

Кроме приведенных порошков вольфрама, промышленность выпускает отдельными партиями также порошок марки ВА, содержащий антирекристаллизационные добавки.

2. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО ВОЛЬФРАМА ИЗ ПОРОШКА

Порошки вольфрама формуют в соответствующие заготовки или детали различными способами, в том числе в прессформах при обычной температуре и в гидростате, а также газостатическим и другими методами. Для получения крупногабаритных заготовок с высокой плотностью наиболее приемлемым является метод газостатического формования.

Результаты экспериментального изучения уплотнения порошков тугоплавких металлов при статическом прессовании (рис. 19) указывают на идентичный характер

уплотнения порошков W, Mo, Cr и Nb. Незначительное различие углов наклона кривых объясняется различными значениями микрорискажений кристаллической решетки указанных металлов. Согласно рентгенографическим исследованиям насыщение микрорискажений решетки для W, Mo, Cr соответственно достигается при давлении прессова-

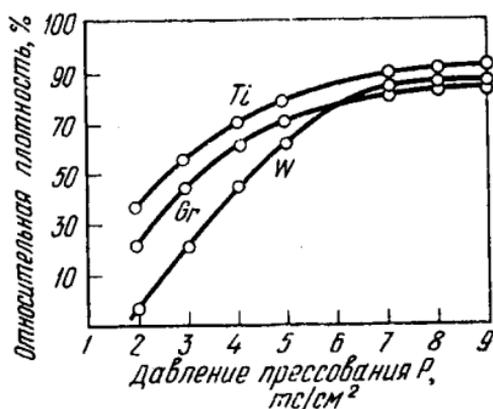


Рис. 19. Кривые уплотнения порошков тугоплавких металлов при статическом прессовании

ния порошков соответственно 80, 70 и 60 кгс/мм². Затухающий характер нарастания микрорискажений II рода и плотности дислокаций при давлениях прессования, близких к указанным значениям, свидетельствуют об исчерпании ресурса уплотнения порошков тугоплавких металлов за счет деформации. Дальнейшее уплотнение брикетов может быть связано с уменьшением межчастичных пор, с приближением схемы уплотнения к всестороннему сжатию. Уплотненные брикеты вольфрама, характеризующиеся максимальными значениями микрорискажений II рода, плотностью дислокаций и минимальной пористостью, спекаются более интенсивно и до более высокой плотности. Следовательно, интенсификация процесса спекания брикетов зависит не только от морфологии исходных порошков, но и от энергетического состояния и пористости прессовок. Изделия или заго-

товки высокой плотности технологически выгодно получать из прессовок с минимальной пористостью, большой плотностью дислокаций и максимальными микрорискажениями решетки кристаллитов вольфрама. Использование порошков вольфрама с оптимальной морфологией частиц и получение брикетов с минимальной пористостью и большой накопленной внутренней энергией являются необходимыми условиями изготовления изделий или заготовок высокой плотности.

Статический метод прессования может быть применен для серийного изготовления заготовок и деталей небольших размеров. Прессовки или детали лучше всего спекать в две стадии: при низкой температуре в токе водорода для снятия напряжений, являющихся причиной образования трещин, и при высокой температуре в вакуумной печи.

Метод гидростатического или газостатического уплотнения порошков в оболочках, особенно вольфрама, является более прогрессивным для получения изделий сложных конфигураций и больших размеров в условиях оптимального распределения внешних давлений.

Современные гидростатические прессы мультипликаторного типа, например ВНИИМЕТМАШ-80/8Х, позволяют достигать весьма высоких удельных давлений при уплотнении порошков в оболочках, превышающих 200 кгс/мм^2 . Уплотнение порошков вольфрама различного происхождения, с различными морфологией частиц и удельным давлением прессования показано, на рис. 20.

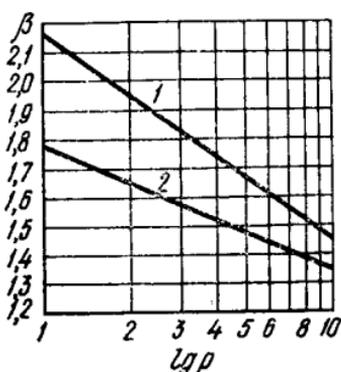


Рис. 20. Кривые уплотнения порошков вольфрама с частицами сферической (1) и несферической (2) формы

Графические зависимости $\lg p - \lg \beta$ свидетельствуют об идентичности процесса уплотнения порошков вольфрама с несферической и сферической формой частиц. Более высокая плотность брикетов, спрессованных из порошка со сферической формой частиц, объясняется их плотной упаковкой в исходном состоянии. Брикеты с минимальной пористостью и большой внутренней энергией, т. е. спрессованные при давлениях свыше 200 кгс/мм^2 , после высокотемпературного спека-

ния имели плотность, составляющую 97% от теоретической.

Дифференциация технологических операций, прессование брикетов с последующим высокотемпературным длительным спеканием нерационально при изготовлении деталей из порошков тугоплавких металлов. Совмещение указанных операций путем горячего прессования в графитовых прессформах обеспечивает резкое сокращение технологического цикла в связи с ускорением пластического и диффузионного течения металла, являющегося основным механизмом процесса уплотнения брикетов. Течение металла уплотняемых порошков при постоянном давлении можно описать экспоненциальным уравнением скорости ползучести:

$$\omega = \omega_0 e^{-\tau/T} \quad (22)$$

или
$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \omega_0 e^{-\tau/T}, \quad (23)$$

где ω — скорость ползучести;

ω_0 — начальная скорость ползучести;

γ — плотность брикета;

τ — время изотермической выдержки;

T — температура горячего прессования.

Однако применимость экспоненциального уравнения для описания кинетики уплотнения порошков тугоплавких металлов горячим прессованием требует еще тщательной проверки. Согласно последним исследованиям кинетика уплотнения порошка вольфрама в зависимости от изотермической выдержки подчиняется закону гиперболической кривой.

Интенсивное нарастание плотности брикета вольфрама наблюдается в течение 30—60 мин изотермической выдержки, далее темп нарастания плотности резко замедляется. Аналогичными гиперболическими кривыми описывается кинетика уплотнения смеси порошков вольфрама с другими относительно легкоплавкими металлическими порошками (медь, серебро и др.), образующими псевдосплавы с вольфрамом. Отличие заключается в более ускоренном уплотнении в начальной стадии изотермической выдержки, что, по-видимому, обуславливается процессом вязкого течения зерен вольфрама в присутствии жидкой фазы и их более плотной и равномерной упаковке. Семейство гиперболических

кривых, описывающих кинетику уплотнения брикетов вольфрама, располагается в соответствии с температурными уровнями горячего прессования. Более высокому уровню расположения кривой соответствует и более высокая температура горячего прессования. Верхний предел температуры при уплотнении порошка вольфрама ограничен прочностью прессформы и обычно не превышает 2500°C ; при уплотнении смеси порошков этот предел определяется значениями парциального давления паров легкоплавкого компонента.

Процесс горячего прессования как порошка вольфрама, так и смеси порошков вольфрама и других металлов вызывает и структурные изменения. Наблюдается рост зерен, обусловливаемый рекристаллизационными процессами. Величина зерна растет как с повышением температуры горячего прессования, так и с удлинением изотермической выдержки, а также с повышением давления. Более интенсивный рост зерна вольфрама от указанных технологических факторов наблюдается при уплотнении смеси порошков в присутствии жидкой фазы. Весьма перспективен также газостатический метод горячего прессования вольфрамовых заготовок в молибденовых оболочках.

Брикеты вольфрама, полученные любым из описанных методов, подвергают в зависимости от назначения деформированию (например, прокатке, ковке или горячей экструзии). Наиболее эффективная деформация брикетов вольфрама, обеспечивающая плотность, близкую к теоретической (не менее $17,5 \text{ г/см}^3$), наблюдается при горячей экструзии, осуществляемой на гидравлических прессах.

При горячей экструзии брикетов вольфрама, осуществляемой при $1650\text{--}1700^{\circ}\text{C}$, достигается большая вытяжка. Коэффициент вытяжки ($D:d$) брикетов вольфрама при прессовании с 1700°C и при максимальном давлении на прессинструмент может достигать 10. Более высокие значения недостижимы из-за недостаточной прочности прессинструмента. Скорости деформации в зависимости от температуры процесса и качества смазки (чаще всего жидкое стекло) составляют $50\text{--}60 \text{ мм/с}$. При больших скоростях образуются поперечные надрывы. Структура прутков вольфрама зависит от технологических параметров. При более высоких коэффициентах вытяжки и низких температурах процесса зерна вольфрама имеют

текстурованный вид. При температурах процесса свыше 1325°C и небольших скоростях деформации (30—40 мм/с) зерна вольфрама рекристаллизуются.

3. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ СПЕКАНИИ

Как известно температура рекристаллизационного процесса и величина зерна зависят от степени холодной деформации. Критическая степень деформации для всех металлов находится в пределах 5—20%. Для тугоплавких металлов, в том числе и для литого и спеченного вольфрама, характерны малые значения критических

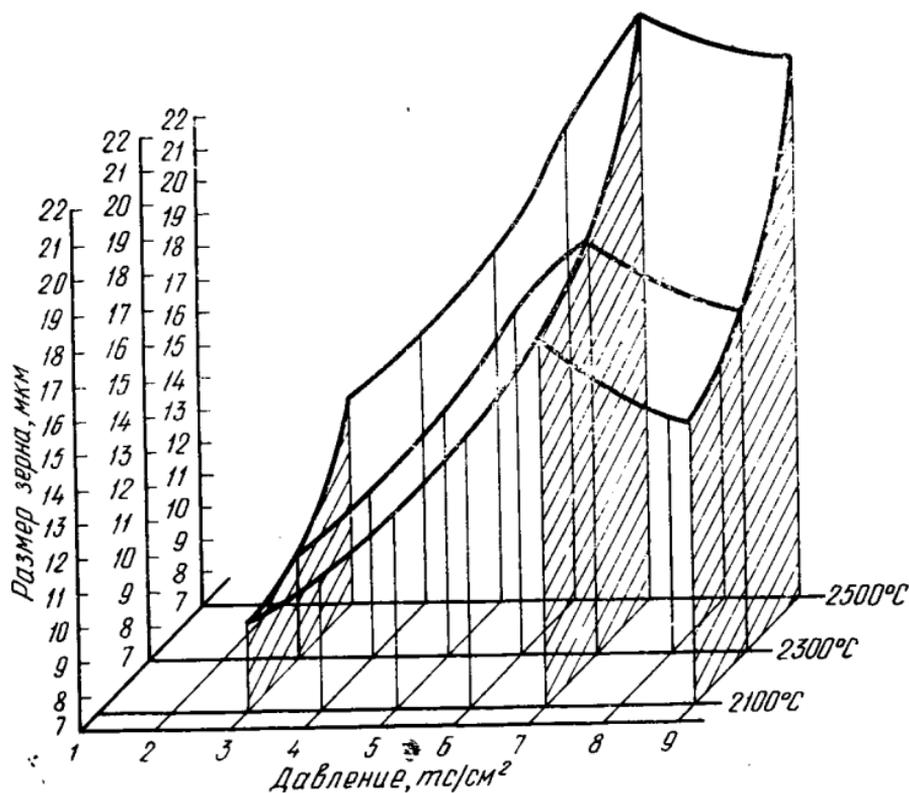


Рис. 21. Диаграмма рекристаллизации спеченного вольфрама

степеней деформации (5—12%). Характер диаграммы рекристаллизации для литого и спеченного вольфрама с одинаковой степенью деформации идентичен. Типичная диаграмма рекристаллизации спеченного вольфрама представлена на рис. 21. Температура рекристаллизации технически чистого вольфрама, как и других тугоплав-

ких металлов с критической степенью деформации, равна $0,3-0,4 T_{пл}$.

Большой интерес представляет рекристаллизационный процесс в прессовках вольфрама при спекании, который определяется не только морфологией частиц порошка, но и степенью их уплотнения, температурой спекания и временем выдержки. Рекристаллизационный процесс при спекании брикетов вольфрама высокой плотности, так же как и при нагреве деформированного вольфрама выше температуры рекристаллизации, протекает в две стадии. В первой снимаются искажения решетки II рода, т. е. восстанавливается нормальная решетка зерен вольфрама (первичная рекристаллизация), а во второй происходит рост одних ненапряженных зерен за счет других (собирательная рекристаллизация). Процесс роста при собирательной рекристаллизации идет за счет групповой миграции атомов одних зерен в решетку других с образованием новых укрупненных зерен. На кинетику процесса рекристаллизации при спекании и на величину зерен оказывают влияние многие факторы: искажения решетки II рода, вызванные прессованием, температура спекания, выдержка, характер примесей (активирующие — никель, кобальт; неактивные тугоплавкие — карбиды, оксиды, нитриды, бориды, интерметаллиды), пористость. Знать, как влияют основные факторы на величину зерна, необходимо для разработки оптимальной технологии изготовления деталей из вольфрама с заданной структурой.

При рекристаллизации происходит значительный рост зерен как с увеличением микроискажений решетки II рода, вызываемых прессованием брикетов, так и с повышением температуры спекания. Наибольший рост зерен с повышением температуры спекания наблюдается у брикетов, спрессованных при давлениях $60-70$ кгс/мм². При указанных давлениях наступает стабилизация микроискажений решетки вольфрама. Роль микроискажений решетки II рода в рекристаллизации зерен вольфрама при спекании брикетов значительная. В процессе спекания брикетов с различными значениями $\Delta d/d$ снятие искажений начинается в локальных зонах с наибольшей термодинамической неустойчивостью, с наибольшим уплотнением. Эти локальные зоны являются центрами рекристаллизации, представляющими собой обычно небольшие участки решетки, в пределах нескольких сотен или тысяч межатомных расстояний. В зависимости от напряженного состояния объекта зародышами могут служить и целые исходные зерна и микроблоки с наибольшими искажениями решетки. Изменением параметров прессования и спекания брикетов можно регулировать размеры зерен, механические свойства и в какой-то степени термостойкость заготовок вольфрама. Необходимо отметить, что на характер и интенсивность процесса рекристаллизации при спекании оказывает влияние пористость брикетов. В брикетах, приближающихся по плотности к теоретической, процессы рекристаллизации при спекании протекают более интенсивно, чем в брикетах с большой пористостью. Характерно, что наибольший рост зерна при спекании наблюдается у брикетов, спрессованных при 70 кгс/мм², т. е. при насыщении микроискажениями II рода. У брикетов, спрессованных при давлении выше 70 кгс/мм² и спеченных при температурах $2100, 2300$ и 2500°C , рост рекристаллизованного зерна практически стабилизируется.

4. АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ

Методы активированного спекания позволяют резко понизить температуру спекания брикетов и значительно упростить и удешевить технологию изготовления спеченных деталей из вольфрама. Детально механизм влияния малых активных примесей на интенсификацию процессов спекания вольфрамовых брикетов еще не изучен. Несомненно, что введение малых добавок, образующих промежуточные фазы (твердые растворы, жидкие эвтектики и др.), ускоряют диффузионные обменные процессы между частицами тугоплавких металлов, сплавов и соединений. Согласно данным работы [50], механизм интенсификации спекания присадкой малых доз активного металла заключается в образовании на поверхности частиц основного металла твердого раствора и искажений решетки II рода вследствие преимущественной диффузии вещества присадки в матрицу. Интенсификация процессов спекания происходит за счет ускорения диффузионного поверхностного течения твердого раствора, образуемого в местах контакта частиц активного металла (сплава) и последующего ускорения миграции атомов во внутренние слои частиц. В работе [51] активированное спекание брикетов с добавками небольших доз активных примесей объясняется резкими изменениями микроструктуры и тонкой структуры (плотности дислокаций, блочности, микроискажений решетки) вследствие протекания диффузионных процессов. Никель оказывает сильное влияние на элементы тонкой структуры.

Так, например, по сравнению с чистым вольфрамом при спекании брикетов с малыми дозами никеля размер мозаичной структуры увеличивается на один порядок. При этом интенсивный рост блоков протекает в течение 20—30 мин после нагрева брикетов до температуры спекания. Одной из причин активирующего эффекта малых присадок никеля является процесс обмена электронами между атомами вольфрама и никеля. Процесс спекания любой системы компонентов сопровождается ее стабилизацией. Для систем $W - Ni$, $W - Co$, $W - Fe$ максимальная стабилизация возможна при максимальных соотношениях статистических весов атомов с d^5 - и d^{10} -конфигурациями локализованной части валентных электронов атомов вольфрама. Например, в случае малых присадок железа ($d^6 S^6$) к вольфраму достройка в процессе спекания до d^{10} -конфигурации менее выгодна, чем у кобаль-

та ($d^{17} S^2$) и особенно никеля ($d^8 S^2$). В связи с этим никель — более активная малая присадка, чем кобальт и особенно железо. Несмотря на различие во взглядах различных исследователей на механизм активированного спекания порошковых тел, несомненно, что все они основываются на диффузионных явлениях, ведущих к микроструктурным изменениям в пограничных тонких слоях основного металла.

Процесс спекания порошковых тел активируют не только малые дозы металлов, но и их окислы, соли металлов, сложные химические соединения типа резинатов и другие. Малые дозы металлов применяют не только для получения спеченных заготовок с высокой плотностью и прочностью, но и с целью снижения температуры спекания пористых тугоплавких металлов.

Малые дозы металлов вводят или механическим смешиванием или осаждением на поверхности частиц вольфрама активирующего вещества в виде пленки малоустойчивых окислов или солей металлов, диссоциирующих при относительно невысоких температурах. Последние два метода обеспечивают лучшее распределение активирующего вещества в матрице.

Как известно, вольфрам с никелем образуют ограниченные твердые растворы, растворимость никеля в вольфраме при температуре 1495°C не превышает 0,3—0,4% (по массе), а растворимость вольфрама в никеле составляет 38,0%. В работе [50] изучали влияние никеля на спекаемость вольфрама в концентрациях, значительно превышающих предел растворимости (до 2,0%) и при невысоких температурах спекания (около 1300°C). Необходимость сохранения основных специфических свойств вольфрама — тугоплавкости, высокой прочности (межатомных связей), высокой температуры рекристаллизации и др. — исключает повышенные концентрации никеля. Введение в шихту никеля в виде окиси никеля и водного раствора нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ не оказывает заметного влияния на характер уплотнения при спекании брикетов W—Ni. Эти результаты исследований приведены, в частности, в работе [52]. Наиболее эффективны малые добавки никеля (соответствующие предельной концентрации растворимости никеля в вольфраме 0,3—0,4%), которые обеспечивают получение заготовок вольфрама, спеченных при 1400 — 1600°C , с оптимальной плотностью. Температуры спекания, превы-

шающие 1600°C , вызывают испарение никеля и, следовательно, понижение плотности вольфрамовых заготовок. Склонность никеля к испарению можно определить по формуле для расчета упругости пара:

$$\lg p = 11,396 - \frac{1881}{T}, \quad (24)$$

где p — упругость пара;

T — температура ведения процесса (плавки, спекания и др.).

При температуре 1600°C упругость пара никеля составляет $3,95 \cdot 10^2 \text{ кгс/см}^2$. При температурах спекания выше 1800°C практически испаряется весь избыточный никель. Поэтому спекание вольфрама при наличии жидкой фазы даже с малыми добавками никеля не имеет практического смысла.

На рис. 22 показано влияние никеля на уплотнение вольфрама при спекании. Максимальная плотность ($18,0 \text{ г/см}^3$) вольфрамовых образцов практически не зависит от концентрации никеля в пределах $0,25\text{—}1,0\%$ и достигается при температурах спекания $1200\text{—}1300^{\circ}\text{C}$.

Менее эффективное влияние никеля с содержанием его $>0,4\%$ на интенсификацию процесса уплотнения при спекании образцов вольфрама, по видимому, связано с торможением диффузионных процессов в поверхностных слоях, что в свою очередь объясняется локальными утолщениями прослоек твердого и испарениями избыточного никеля.

При избыточных концентрациях никеля идет преимущественно объемная диффузия вольфрама в никель, но внутри зерен вольфрама никель не был обнаружен. Повышенные концентрации никеля снижают также температуру плавления сплава W—Ni , а следовательно, жаропрочные и эрозионные

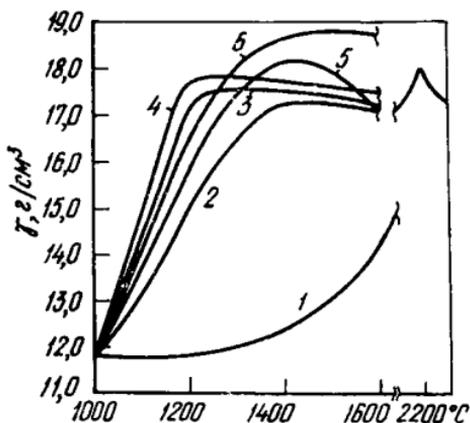


Рис. 22. Влияния малых добавок никеля на плотность вольфрамовых брикетов:

- 1 — только вольфрам; 2 — добавка $0,05\%$ Ni; 3 — добавка $0,10\%$ Ni; 4 — добавка $0,2\%$ Ni; 5 — добавка $0,4\%$ Ni; 6 — добавка $0,8\%$ Ni

свойства. Вольфрамовые детали, работающие в условиях высокотемпературной эрозии, не должны содержать никеля более 0,1 %.

Происхождение никеля и метод его введения в порошок вольфрама не оказывают практически заметного влияния на интенсификацию процесса спекания вольфрамовых образцов и их плотность. Большое значение имеет однородность шихты и дисперсность компонентов вольфрама и никеля.

Другим эффективным элементом, интенсифицирующим процесс спекания вольфрама, является иттрий.

Как следует из графиков $\gamma = f(T_{\text{сп}})$, иттрий весьма существенно влияет на повышение пластичности спеченных брикетов вольфрама. Разновидностью улучшения брикетов вольфрама является метод добавок веществ, удаляемых при спекании. Такие вещества получили название «жертвенных». Удаление летучей составляющей из сплава сопровождается уменьшением массы и объема спекаемого брикета, а также выходом из брикета дополнительных вакансий, возникающих при удалении атомов летучей компоненты. Возникающие вакансии на ранней стадии процесса спекания практически все выходят из брикета. Диффузионная миграция вакансий активизирует процесс спекания брикетов вольфрама. В качестве «жертвенных» веществ применяют цинк или кадмий в количествах не более 5% (по массе). Последующим нагревом до 1400°C достигается полное удаление цинка или кадмия из брикетов вольфрама.

Прочность спеченного вольфрама зависит от концентраций никеля и температуры спекания. Максимальная прочность наблюдается у образцов, содержащих никель в пределах его растворимости в вольфраме и спеченных в интервале температур 1400—1600°C. Структурно свободный никель понижает прочность и твердость спеченных образцов вольфрама, но повышает пластичность. Образцы, не содержащие в структуре свободного никеля, имеют, как правило, хрупкий характер разрушения, а образцы, содержащие свободный никель, разрушаются пластично.

Присутствие структурно свободного никеля улучшает механическую обработку вольфрама. С увеличением количества структурно свободного никеля в поле шлифа его твердость повышается, что связано с миграцией атомов вольфрама в никель. Для деталей, работающих при относительно невысоких температурах и в условиях, не

вызывающих сильного эрозионного износа, предпочтительнее микроструктура с наличием свободного никеля.

Размеры зерна спеченных брикетов вольфрама могут регулироваться в широких пределах. В табл. 11 приведены размеры зерна вольфрама в зависимости от концентрации никеля и температуры спекания [50].

Таблица 11 РАЗМЕРЫ ЗЕРНА ВОЛЬФРАМА
С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НИКЕЛЯ, МКМ

Содержание никеля в образцах вольфрама, %	Температура спекания, °С			
	1200	1300	1400	1500
0	1—4	1—4	3—4	3—4
0,05	6—8	8—10	10—16	16—20
0,20	6—8	8—12	20—25	40—50
0,40	6—8	8—15	25—30	45—55
0,80	8—12	12—20	25—30	50—60

Никель, являющийся более сильным активатором процесса спекания, чем иттрий, кобальт и железо, оказывает и более сильное влияние на величину рекристал-

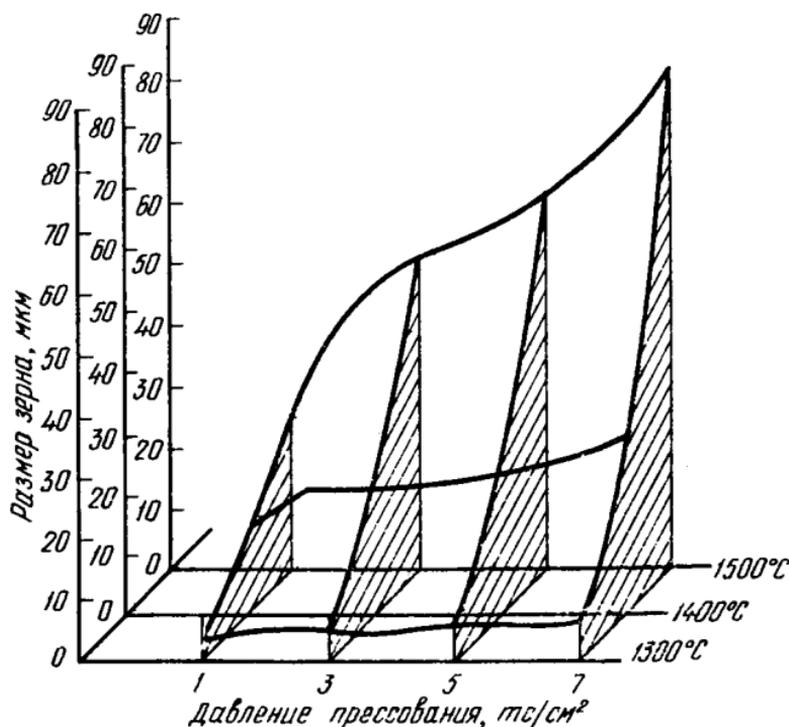


Рис. 23. Влияние температуры спекания на изменение величины рекристаллизованного зерна вольфрама с добавкой никеля

лизированного зерна. На эту величину оказывает влияние напряженное или энергетическое состояние брикета вольфрама. На рис. 23 приведены графические зависимости изменения величины рекристаллизованного зерна от напряженного состояния образцов вольфрама с 0,25% Ni и температуры спекания. До температуры спекания 1400°C заметного роста зерна в зависимости от напряженного состояния образцов не наблюдается. Значительный рост зерен наблюдается у образцов, спеченных при температурах выше 1400°C. Выявленные зависимости роста рекристаллизованных зерен от напряженного состояния образцов и температуры их спекания свидетельствуют о том, что рост зерен не обусловлен единым механизмом спекания. Энергия активации роста зерна при спекании вольфрама снижается с повышением напряженного состояния образца. Известно, что значение энергии активации роста зерна при спекании образцов вольфрама близко к значениям энергии и активации, рекристаллизации процесса граничной самодиффузии вольфрама и равно 94 ккал/моль. Малые концентрации никеля и высокие давления прессования образцов снижают значение энергии активации собирательной рекристаллизации и процесса граничной самодиффузии вольфрама. С увеличением времени выдержки при спекании коэффициент роста зерна неодинаков.

По данным Коттари [53], увеличение скорости роста зерна (v_{τ}) в зависимости от времени спекания τ подчиняется закону:

$$v_{\tau} = (v_{\tau_0} \tau)^u, \quad (25)$$

где v_{τ_0} — постоянная величина скорости роста зерна, зависящая от температуры;

u — показатель, равный 0,22 (1425°C); 0,24 (1450°C); 0,26 (1500°C); 0,38 (1600°C); 0,39 (1650°C).

5. ПРАКТИКА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО ВОЛЬФРАМА

Компактный вольфрам производят по технологии, которая на практике осуществляется в двух вариантах.

Первый вариант — изготовление сравнительно мелких штабиков квадратного сечения. Максимальный размер таких штабиков, принятый в настоящее время на практике, составляет 36×30×800 мм. Формование таких штабиков осуществляется в стальных прессформах обыч-

ным холодным прессованием. Сформованные штабики подвергают далее предварительному спеканию, которое осуществляется в атмосфере водорода при температуре 1150—1300°C в электрических трубчатых печах. В процессе этой операции происходит довосстановление остаточных окислов.

Спеченные штабики подвергают далее высокотемпературному спеканию, получившему название сварки. Эта стадия спекания осуществляется в сварочных аппаратах путем непосредственного пропускания электрического тока через штабик, который при этом нагревается до 3000°C в атмосфере хорошо осушенного водорода. Полученные по этой технологии штабики подвергают дальнейшему переделу на прутки и проволоку путемковки в ротационных машинах и протяжки на волочильных станах.

Спеченные и прошедшие сварку штабики применяют так же, как присадочный материал при выплавке легированных сталей и жаропрочных сплавов. Технология изготовления вольфрама с использованием методов порошковой металлургии рассматривается в работах [54, 55].

Второй вариант применяют при изготовлении сравнительно крупных заготовок для последующей их переработки в лист или другие полуфабрикаты или при изготовлении готовых деталей.

Сущность варианта заключается в том, что заготовки или готовые детали формуют в холодную в стальных прессформах или гидростатическим методом и далее подвергают высокотемпературному спеканию (2000—2200°C) в глубоком вакууме в течение длительного времени (10—12 ч). При этом происходит активное удаление из матрицы примесей внедрения (С, N, O), что способствует повышению технологической пластичности вольфрама. Как показали результаты работы [56], такая технология обеспечивает возможность получения тонкого листа из вольфрама и других полуфабрикатов достаточно высокого качества, а также различных готовых деталей.

К особенностям обработки вольфрама давлением относится то, что как литой, так и спеченный вольфрам является относительно хрупким и его разрушение при деформации происходит в основном по границам зерен. Комнатная температура составляет всего 8% от абсо-

лутной температуры плавления вольфрама, и при этом кристаллы вольфрама настолько прочны, что не поддаются разрушению и последнее происходит по границам зерен. Поэтому первоначальные операции обработки вольфрама давлением (ротационная ковка, волочение грубой проволоки, прокатка толстого листа и др.) осуществляются при высоких температурах (1400°C и выше).

6. ХЛАДНОЛОМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА

Как уже отмечено выше, для вольфрама характерна его хладноломкость. Из всех теорий, объясняющих явление хладноломкости, наибольшее признание получила физико-химическая теория, представленная, в частности, в работах [57, 58]. Согласно этой теории, хладноломкость металлов связана не только с примесями внедрения, но и зависит от характера межатомной связи и электронного строения атомов.

Как известно, хрупкие материалы (вольфрам, интерметаллиды, силициды и другие) обладают и наиболее прочной ковалентной связью.

Аналогичная зависимость наблюдается и у кристаллов с ионной связью, к которым относятся кристаллы окислов металлов.

Кристаллические тела, характеризующиеся металлической межатомной связью, т. е. менее прочной, чем ковалентная связь, обладают и большей пластичностью. У тугоплавких металлов преобладает металлическая связь, и по своей природе чистый вольфрам при всех температурах испытания должен быть пластичным. Например, вольфрам с весьма малым содержанием углерода деформируется в жидком азоте, а при отсутствии углерода и других примесей не проявляет хладноломкости в жидком гелии [59].

Хрупкое или пластичное состояние тугоплавких металлов прежде всего зависит от количества и структурной топографии примесей внедрения. Хрупкость вольфрама обуславливается межкристаллитной внутренней адсорбцией примесей внедрения и других, не выделившихся в избыточные фазы веществ, ослабляющих межатомную связь. Температурный порог хладноломкости зависит также от технологии процесса получения и структурного состояния вольфрама. Следовательно, критическая температура (T_x) перехода из пластичного со-

стояния в хрупкое не является постоянной физической характеристикой металла и зависит от содержания примесей, типа, вида, характера распределения их, структуры металла, схемы и скорости деформации и окружающей среды.

Возможно также, что роль ковалентной связи сказывается в повышении чувствительности к хрупкому разрушению вольфрама, содержащего примеси. В зависимости от различного сочетания указанных причин T_x для вольфрама (и других металлов) будет иметь разные значения. Поэтому более правильно T_x рассматривать как переменную величину, имеющую различные пределы ограничений для каждого металла. Температура хладноломкости определяется по графическим температурным зависимостям в координатах $d_u - T$. Этот метод оценки хрупкости металлов (на ненадрезанных образцах) является более точным, чем другие.

Примеси внедрения. Предельное содержание примесей внедрения в вольфраме (С, O_2 , N_2) по расчетным данным не должно превышать 0,0001%. Эти величины значительно ниже пределов растворимости примесей в вольфраме. Растворимость углерода и азота в вольфраме характеризуется цифровыми данными, представленными ниже:

Температура, °С	1200	1600	2000	2400
Растворимость, % (по массе)	0,013	0,19	1,1	3,8

Растворимость углерода в вольфраме:

Температура, °С	2000	2300
Растворимость, % (по массе)	0,328	1,0—2,0
Температура, °С	2400	2600
Растворимость, % (по массе)	1,96—4,0	4,62—4,80

Из результатов сравнения предельно допустимых значений со значениями примесей внедрения, содержащихся в чистом вольфраме и в вольфраме, выпускаемом промышленностью, следует, что последний содержит примесей внедрения значительно больше допустимых пределов (табл. 12).

Примеси внедрения оказывают значительное влияние на температуру T_x . По степени этого влияния примеси внедрения располагаются в следующий ряд: углерод, кислород, азот и водород.

Таблица 12 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ В ЧИСТОМ ВОЛЬФРАМЕ И ВЫПУСКАЕМОМ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ [64]

Вид и метод получения вольфрама	Содержание примесей			
	H ₂	C	N ₂	O ₂
Порошковый	1—3	2—50	5—30	1—50
Порошковый после зонной очистки	0,3—0,6	Н. о.	0,4—0,6	2,0—2,6
Монокристаллический (после зонной очистки в вакууме)	0,1	Н. о	0,3	0,5
Монокристаллический (дуговая плавка)	0,7—0,15	17—30	1—20	4—30
Поликристаллический (электроннолучевая плавка)	1,0	6—8	10—12	5—7
Поликристаллический (электроннолучевая плавка)	1,0	6—9	6—7	3—4

Металлические примеси. Металлические примеси оказывают весьма существенное влияние на хрупкость вольфрама только при содержании примесей внедрения порядка $10 \times 10^{-4}\%$ [60]. Суммарное количество примесей в спеченном вольфраме равно $150—400 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе). Данных по удалению примесей обработкой спеченного вольфрама нет, но известно, что вакуумный отжиг при 2000°C понижает в вольфраме содержание титана, кремния и алюминия, а отжиг при 2485°C — содержание углерода, кислорода и азота, т. е. основных примесей, понижающих пластичность. Эффективное снижение примесей достигается только при тщательном соблюдении режимов обработки вольфрама.

Границы зерен. Исследованиями [61, 62] установлено резкое падение пластичности вольфрама при переходе от монокристаллического состояния к поликристаллическому при одинаковом содержании примесей. Следовательно, повышенную пластичность монокристаллов вольфрама нельзя объяснять только высокой чистотой по примесям. Очевидно, при образовании границ механизм скольжения при деформировании вольфрама значительно усложняется. Характер влияния размера зерна на порог хладноломкости вольфрама, по данным работы [63], показано на рис. 24. Снижение T_x вольфрама с уменьшением зерна связано с увеличением протяженности границ зерен, что обеспечивает лучшее распределение примесей (рассредоточенное). Однако в некоторых

работах отрицается положительная роль мелкого зерна и существование корреляции между размером зерна и T_x .

Электронное строение и легирование. Резкое повышение предела текучести металлов с ОЦК решеткой при понижении температуры испытания некоторые исследователи связывают с электронным строением атомов этих металлов. По данным работы [64], у некоторых металлов с ОЦК решеткой растворимость примесей внедрения понижается при увеличении отношения l/a (l — число валентных элементов, a — число атомов); примерно при $l/a=6$ растворимость примесей равна нулю. В реальных поликристаллических металлах, кроме геометрической сегрегации, существует «электронная» сегрегация примесей внедрения, дефектов кристаллов (дислокаций, границ зерен), повышающая хрупкость металлов. Снижение предела текучести при уменьшении энергии дефекта упаковки нашло математическое подтверждение в работе [64]:

$$\sigma_{\tau} = \frac{1}{b} \frac{\gamma \gamma}{d C} C, \quad (26)$$

где σ_{τ} — критическое напряжение;
 b — вектор Бюргерса;
 γ — энергия дефекта упаковки;
 C — концентрация примеси.

Из зависимости (26) следует, что понижением энергии упаковки или сил Пайерлса можно повысить пластичность вольфрама, что достигается понижением концентрации примесей и соответствующим легированием. При получении вольфрама как литого, так и спеченного, легированного некоторыми элементами замещения, наблюдается определенная закономерность. Так, например, на графических зависимостях состав — твердость легированного вольфрама обнаруживаются минимумы твердости. Положительное влияние легирующих элемен-

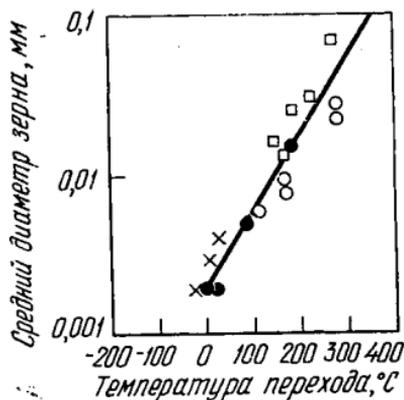


Рис. 24. Влияние размера зерна на порог хладноломкости вольфрама

тов замещения на повышение пластичности литого и спеченного вольфрама объясняется по-разному. Например, авторы работы [64] считают, что если содержание легирующих элементов замещения меньше предела растворимости, то они способствуют очистке твердого раствора от примесей внедрения. Если при легировании будет превзойден предел растворимости указанных элементов в вольфраме, то элементы, образующие вторые фазы, отрицательно повлияют на пластичность. Другие авторы положительное влияние элементов замещения на пластичность вольфрама объясняют образованием неоднородной электронной плотности из-за локализации электронов легирующих элементов. В последнее время отмечается также положительное влияние на пластичность вольфрама легирования его углеродом в количествах, не превышающих 0,1 %.

7. ОКИСЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ [146]

Проблема повышения окалинстойкости и защиты вольфрама от окисления при рабочих температурах, достигающих 3200°C , является чрезвычайно важной и очень сложной. Вольфрам относится к термодинамически неустойчивым металлам и сравнительно легко окисляется в воздушной среде. Нагрев свыше 1100°C , т. е. до температур значительно ниже тех, при которых применение вольфрама оправдано, как самого жаропрочного металла, вызывает весьма высокие скорости окисления вследствие большой летучести окисла WO_3 . Скорость окисления вольфрама при 1100°C в шесть раз меньше, чем у молибдена, и в три раза больше, чем у ниобия и тантала. Следовательно, из «большой четверки» тугоплавких металлов, характеризующихся высокими жаропрочными свойствами, ни один не может быть применен для работы без защитных покрытий.

Согласно диаграмме состояния $\text{W}-\text{O}$, вольфрам образует с кислородом тринадцать оксидных фаз, из которых достоверно обнаружено четыре: $\delta\text{-WO}_2$; $\gamma\text{-W}_{20}\text{O}_{49}$; $\beta\text{-W}_{20}\text{O}_{58}$ и WO_3 .

Структуры, параметры решеток и свойства окисных фаз вольфрама приведены в табл. 13.

Как видно, температура начала испарения окислов вольфрама примерно в два раза ниже температуры их плавления. Поэтому при температурах выше 1100°C ско-

Таблица 13 ОБНАРУЖЕННЫЕ ОКСИДНЫЕ ФАЗЫ ВОЛЬФРАМА

Оксидные фазы	Структурный тип	Плотность, г/см ³		Температура плавления, °С	Температура испарения, °С
		$\gamma_{\text{изм}}$	$\gamma_{\text{расч}}$		
$\delta\text{-WO}_2$	Моноклиная	11,05	10,88	1700	800
$\gamma\text{-W}_{18}\text{O}_{49}$	»	7,72	8,01	—	—
$\beta\text{-W}_{20}\text{O}_{58}$	»	7,15	7,17	—	—
WO_3 , до 350°C	Моноклиная псевдоромбическая	7,16	7,55	1470	800
WO_3 , 350—735°C	Ромбическая	7,16	7,33	—	—
WO_3 , 735°C	Искаженная	—	7,45	—	—

рость испарения окислов достигает больших значений, сравнимых со скоростями образования WO_3 .

В связи с этим важное значение приобретает скорость транспортирования продуктов окисления вольфрама из реакционной зоны, которая в деталях соплового блока, изготовляемых из спеченного вольфрама и его сплавов, весьма велика. Ускорение процесса окисления связано с удалением продуктов окисления вольфрама и углерода, которые являлись бы барьером для диффузии кислорода к поверхности деталей.

Вольфрам окисляется в газах NO_2 , CO_2 и CO при температуре выше 1200°C с образованием окисла WO_2 , а в средах, содержащих H_2O , — с образованием гидроокиси вольфрама [$\text{WO}_2(\text{OH})_2$]. В присутствии паров воды скорость улетучивания WO_3 вследствие образования гидроокиси вольфрама увеличивается. Следовательно, скорость окисления вольфрама в присутствии паров воды возрастает.

Вследствие увеличения активных реакционных центров скорость окисления деформированного вольфрама более чем в два раза выше, чем у рекристаллизованного. Анализ данных по кинетике окисления вольфрама в зависимости от температуры и парциальных давлений кислорода, а также NO_2 , CO_2 , CO и в средах, содержащих пары воды, свидетельствуют о высокой скорости окисления вольфрама и невозможности его использования как конструкционного материала в современных объектах без защитных покрытий. Легирование вольфрама с целью повышения его окалинстойкости и введение

термодинамически устойчивых окислов (ThO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , MgO , Al_2O_3 и др.) не обеспечивает нужного эффекта. Поэтому вольфрам и сплавы на его основе (литые, спеченные) нельзя применять без защитных покрытий как конструкционный материал для работы при высоких температурах.

Наряду с повышением пластичности тугоплавких металлов высокотемпературная защита вольфрама и его сплавов от окисления является одной из важных задач современного металловедения. По разработке высокотемпературных защитных покрытий ведутся широкие исследования во многих странах, особенно в США, где изучением комплексных покрытий занято более 100 фирм [146].

К защитным высокотемпературным покрытиям предъявляют самые различные требования, в том числе такие как тугоплавкость, высокая окислостойкость, термодинамическая стабильность, химическая инертность компонентов покрытия к вольфраму, образование эвктик и интерметаллидов, малые коэффициенты диффузии компонентов покрытия в вольфрам, идентичность коэффициентов термического расширения покрытия и вольфрама, термостойкость, высокая прочность сцепления с вольфрамом и жаропрочность, термоэрозионная стойкость к сопротивлению ударным нагрузкам. Весьма важное значение имеет влияние покрытия на жаропрочные свойства системы вольфрам — покрытие.

Результаты испытаний, хотя и не многочисленных, свидетельствуют о снижении механических свойств, в том числе длительной прочности, а также ползучести вольфрама и его сплавов после нанесения защитного покрытия.

Из покрытий, подразделяемых на такие группы, как металлические, окисные, в том числе и эмалевые, тугоплавкие соединения, керамикометаллические (керметы) или комплексные, наиболее перспективны комплексные жаростойкие покрытия. Из металлических покрытий наиболее перспективны сплавы Ni—20\% Ta ; Ni—27\% Ta ; Ni—20\% Ta—2\% Mo , которые могут работать в окислительных средах при температурах выше 2000°C , но не длительное время. Покрытия Ni—Ta обладают высокой пластичностью (24°C) при всех способах нанесения на вольфрам: плакированием, плазменным напылением, одновременным осаждением из парогазовой фазы и обмазкой шликером с последующим спеканием и оплавлением.

Окисные или эмалевые покрытия являются наиболее жаростойкими, при разработке которых необходимо учитывать значения летучести окислов, термического расширения и их химическую активность с вольфрамом.

К наиболее перспективным относятся окисные покрытия из ThO_2 и HfO_2 , нанесенные плазменным напылением и обеспечивающие надежную работу вольфрама при температуре 2200°C в течение 20 мин. Основные недостатки окисных покрытий — повышенная чувствительность к трещинообразованию, обусловленная низкой пластичностью, относительно высокая пористость (более 15%) и недостаточная прочность сцепления с воль-

В табл. 14 приведены значения термического расширения наиболее применяемых окислов.

Таблица 14 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ

Материал	Температурный интервал, °C	Термическое расширение, %	Материал	Температурный интервал, °C	Термическое расширение, %
ZrO ₂ (моноклинная)	25—500	0,31	ZrO ₂ ·SiO ₂	25—500	0,18
	25—1000	0,74		25—1000	0,45
	25—1050	0,79		25—1500	0,78
HfO ₂ (моноклинная)	25—500	0,26	Вольфрам	25—500	0,215
	25—1000	0,57		25—1000	0,465
	25—1500	0,93		25—1500	0,750
	25—1700	1,08			
ThO ₂	25—500	0,41		25—2000	1,070
	25—1000	0,92		25—2500	1,45
	25—1500	1,50			
	25—1700	1,75			

фрамом. Однофазные и многофазные карбидные и боридные покрытия, получаемые диффузионным насыщением, не представляют практического интереса из-за их быстрого разрушения. Большим преимуществом боридных покрытий перед другими является их высокая износостойкость. Микротвердость внутреннего слоя (W₂B) достигает 2460 кгс/мм², а внешнего (WB+W₂B₅) — превышает 2000 кгс/мм².

Из жаростойких покрытий рассматриваемой группы наиболее перспективными и нашедшими применение для защиты молибдена и ниобия являются силицидные покрытия. Силициды вольфрама, в отличие от его карбидных, боридных и диборидных фаз, образующихся по схеме внедрения, относятся к фазам замещения, что согласуется с правилом Хэгга (соотношение атомных радиусов $2s_T/2W=0,84$, т. е. больше числа Хэгга, равного 0,59).

Согласно диаграмме состояния W—Si вольфрам с кремнием образует несколько интерметаллидных соединений, основные свойства которых приведены в табл. 15.

Вакуумный метод получения силицидных покрытий считается оптимальным при температуре 1250—1350°C и давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. Процесс силицирования осу-

Таблица 15 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ВОЛЬФРАМА [146]

Параметры	Вид силицида	
	W_5Si_3	WSi_2
Содержание Si, % (по массе)	10,1	23,4
Структура	Тетрагональная	Тетрагональная
Периоды решетки:		
a , Å	9,605	3,218
c , Å	4,964	7,896
c/a	0,52	2,454
Температура плавления, °C	2320	2165
Плотность, г/см ³	12,1	4,25
Теплота образования, ккал/моль	46,5	22,4
Предел прочности при сжатии, кгс/мм ² :		
при 20°C	—	126,9
при 1000°C	—	59,5
Микротвердость (нагрузка 50 г), кгс/мм ²	770	1074
Взаимодействие с минеральными кислотами	Взаимодействует только с плавиковой кислотой	Взаимодействует только с плавиковой кислотой
Взаимодействие с расплавленными щелочами	Разлагается	Разлагается

ществляется в порошке чистого кремния, но диффузионное насыщение идет через газовую фазу. Схематически механизм образования силицидных фаз, образующихся последовательно в процессе диффузионного отжига, можно изобразить так:



При длительном процессе в основном образуется высший силицид вольфрама, т. е. дисилицид. Дисилицид вольфрама обладает высокой жаростойкостью и способностью к самозалечиванию дефектов в защитной пленке SiO_2 , что имеет большое практическое значение. Однако хрупкость $WSiO_2$ и перманентный диффузионный процесс перехода дисилицида в менее жаростойкий силицид вольфрама ограничивают сферы применения дисилицидного покрытия. Под пленкой твердого раствора окислов идет реакция разложения дисилицида вольфрама ($WSi_2 \rightarrow W_5Si_3 + Si$) с образованием низшего силицида

и жаростойкость покрытия резко снижается. Легирование бором, хромом и алюминием не повышает работоспособность дисилицидных покрытий.

Для нанесения защитного дисилицидного покрытия на изделия из вольфрама и его сплавов широко применяется метод силицирования в псевдоожигенном слое.

8. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТОГО И СПЕЧЕННОГО ВОЛЬФРАМА

В связи с разработкой и развитием новых прогрессивных металлургических процессов выплавки тугоплавких металлов (вакуумного дугового, электроннолучевого, плазменного) метод порошковой металлургии получения деталей из вольфрама и сплавов на его основе утратил монополюность.

К перспективным методам получения заготовок и деталей из вольфрама относится метод осаждения вольфрама из парогазовой фазы восстановлением водородом или термической диссоциацией соединений вольфрама: WF_6 , WCl_6 , $W(Co)_6$. Однако и до настоящего времени более 70% (от общего производства) заготовок и деталей из вольфрама и его сплавов получают методом порошковой металлургии. Это объясняется сохранением главных преимуществ технологии порошковой металлургии в сравнении с методом выплавки вольфрама, к которым относятся высокая структурная однородность и мелкозернистость, возможность управления структурой, отсутствие пороков кристаллизации, высокий коэффициент использования металла и экономичность. Главным недостатком метода порошковой металлургии является повышенное содержание примесей внедрения O_2 , N_2 , H_2 , C и др. по сравнению с вольфрамом электроннолучевой выплавки, в связи с чем наблюдается нестабильность механических свойств спеченного вольфрама.

Колебания в свойствах спеченного вольфрама и отсутствие систематических исследований по качеству литого и спеченного вольфрама являются причиной противоречивых выводов в оценке перспективности метода порошковой металлургии. В работе [64] ошибочно утверждается, что предел прочности спеченного вольфрама в интервале температур 293—2000 К в два раза ниже, чем литого. Тщательно проведенные исследования [65] и со-

поставление полученных результатов с другими данными показывают, что предел прочности спеченного вольфрама в интервале температур спекания 2000—2200°C на 10—12% выше, чем у вольфрама электроннолучевой выплавки, и на 5—6% выше, чем у вольфрама электродуговой выплавки. Вопреки утвердившимся представлениям оказалось, что температурный порог хладноломкости у спеченного вольфрама ниже, чем у вольфрама электроннолучевой выплавки.

По данным последних исследований метод получения вольфрама и исходные материалы не оказывают существенного влияния на прочность и температурный порог хладноломкости. Спеченный вольфрам имеет максимальную прочность в интервале температур 24—2500°C; минимальной прочностью обладает вольфрам электроннолучевой выплавки.

Близкие к спеченному вольфраму значения по пределу прочности имеет вольфрам электродуговой вакуумной выплавки, который содержит меньше примесей, чем спеченный, и больше, чем вольфрам электроннолучевой выплавки. Вольфрам, полученный осаждением из газовой фазы [WF₆, WCl₆, W(CO₂)₆], по прочности занимает промежуточное значение между спеченным и полученным электроннолучевой выплавкой. Различие в содержании примесей не так значительно и его трудно обнаружить, так как большинство примесей в вольфраме присутствует в количествах, не превышающих разрешающей способности современных методов определения. В спеченном вольфраме обнаружено повышенное содержание углерода.

Характеристики пластичности δ и ψ у спеченного вольфрама меняются по-разному в зависимости от температуры испытания. Относительное удлинение при всех температурах испытания у спеченного вольфрама выше, чем у вольфрама электроннолучевой выплавки, а также осажденного из газовой фазы, и достигает максимального значения при температурах 1400—1500°C. Относительное сужение ψ , которое является более чувствительной характеристикой пластичности спеченного вольфрама, резко снижается в интервале температур 1400—2500°C, тогда как сужение ψ у вольфрама электроннолучевой и электродуговой выплавки стабильно.

Температурный порог хладноломкости у спеченного вольфрама соответствует 250—305°C и примерно на 100—120°C ниже, чем у вольфрама электроннолучевой

выплавки. Объяснение этим неожиданным экспериментальным данным еще не дано; по-видимому, такое различие связано со структурой и субструктурой, составом исходной шихты и процессом выплавки. Отсутствие систематических исследований не позволяет дать сравнительную оценку по длительной прочности спеченного вольфрама и вольфрама электроннолучевой и дуговой выплавки. Однако анализ имеющихся данных позволяет сделать вывод о том, что длительная прочность у спеченного вольфрама выше, чем у литого. На рис. 25 приведены сравнительные данные по длительной прочности спеченного вольфрама и длительной прочности вольфрама вакуумной дуговой выплавки [64].

Параллельность кривых свидетельствует об идентичности разупрочнения с повышением температуры как у спеченного вольфрама, так и у вольфрама вакуумной дуговой выплавки. Более высокий уровень дли-

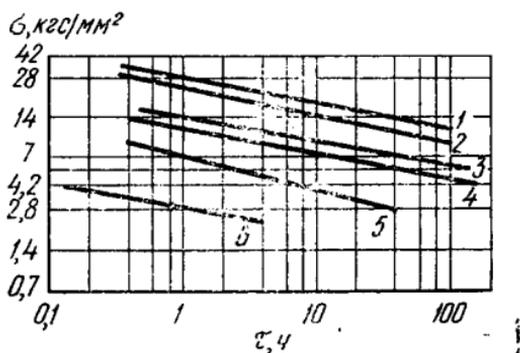


Рис. 25. Длительная прочность спеченного и литого вольфрама:
 1 — сплав W + 0,33% TaC; 2 — сплав W + 2% ThO₂; 3 — спеченный вольфрам, 1480°C; 4 — литой вольфрам, 1480°C; 5 — то же, 1650°C; 6 — то же, 2250°C.

тельной прочности спеченного вольфрама на 8—10% сохраняется и в сопоставлении с данными по длительной прочности вольфрама электроннолучевой выплавки. Следовательно, метод порошковой металлургии, применяемый для получения спеченного вольфрама, вполне конкурентоспособен с современными методами получения литого вольфрама: он более универсален, менее трудоемок и дешевле. Загрязненность спеченного вольфрама примесями внедрения и др., а также вольфрама, полученного плавлением, находятся на одном уровне.

9. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА С ОРГАНИЗОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

Термоэмиссионные свойства вольфрама, характеризующиеся высокой работой выхода электронов, составляющей 4,51 эВ, и большой плотностью тока, сочетающиеся с высокой тепловой стабильностью структуры при

длительной работе, обеспечили вольфраму широкое применение в электронной и специальных отраслях промышленности. Работа выхода электронов у вольфрама незначительно меньше, чем у платины (5,3 эВ), придия (5,3 эВ), осмия (4,7 эВ) и рения (4,99 эВ).

Плотность тока термоэлектронной или термоионной эмиссии

$$i = AT^2 e^{-\varphi/kT}, \quad (27)$$

где i — плотность термоэлектронного или термоионного тока, А/см²;

T — абсолютная температура, К;

A — константа Ричардсона, кал/см²·°С;

φ — работа выхода электронов, эВ;

k — постоянная Больцмана.

В связи с анизотропией эмиссионные свойства монокристаллов тугоплавких металлов по различным кристаллографическим направлениям различны. Максимальная работа выхода ионов при высокотемпературной эмиссии в парах цезия наблюдается на наиболее плотно упакованной плоскости (110) монокристалла вольфрама. Однако во многих случаях изготовить термоэмиссионные элементы с оптимально ориентированными кристаллографически плоскостями невозможно. Повышение электрических характеристик термоэмиссионных элементов достигается за счет использования пористых эмиттеров, имеющих организованную структуру и развитую рабочую поверхность. Такая структура достигается при идеальной упаковке сферических монокристаллических частиц с гладкой поверхностью, сформированной в несколько слоев. В случае прессования порошков со сферической формой частиц такой упаковкой является кубическая с диаметром пор $d=0,414D$, а при прокатке упаковка ромбическая с диаметром пор $d=0,155D$. Следовательно, размер пор и их плотность будут определяться исходным размером частиц D и схемой их упаковки при уплотнении прессованием.

Результаты исследования миграции цезия в спеченный пористый вольфрам позволили обнаружить интересные явления и закономерности. Характер и закономерности миграции цезия в спеченном вольфраме зависят от величины пористости и температуры процесса. Для спеченных образцов с пористостью 10% механизм миграции цезия описывается диффузионным законом. Полученные математической обработкой по методу, предложенному в работе [66], коэффициенты поверхностной миграции цезия в пористые образцы близки по своим значениям к коэффициентам диффузии. Вели-

чины предэкспоненциального множителя и энергии активации характерны для поверхностной диффузии. При миграции металлического цезия его атомы ионизируются на поверхности вольфрама. Процесс насыщения пористого вольфрама цезием до 900°C описывается закономерностями диффузии из постоянного источника. При температуре 1100°C миграция цезия в тонкий слой пористого вольфрама описывается законами, характерными для диффузии из мономолекулярного слоя; по-видимому, это связано с более интенсивной объемной химической реакцией атомов цезия с вольфрамом, в результате чего на вольфраме осаждается мономолекулярный слой цезия.

Практически концентрация цезия не зависит от толщины образца слеченного вольфрама с пористостью свыше 15%. По-видимому, в этом случае преобладают процессы молекулярного течения, молекулярная диффузия цезия и молекулярный поток по Кнудсену [67].

Исследованиями, выполненными в последние годы в СССР, установлено, что изделия с пористостью более 30%, изготовленные из стандартных порошков, не имеют закрытых пор. Размеры пор, их форма и плотность в образцах и изделиях отличаются большой неоднородностью. Для катодов, элементов ионизаторов и других изделий с организованной пористой структурой необходимо применять порошки вольфрама с узким размерным спектром и со сферической формой частиц. Эффективность применения сферических порошков вольфрама и его сплавов для изготовления катодов электровакуумных приборов и ионизаторов различного назначения показана в работе [68]. Получение порошков вольфрама и его сплавов со сферической формой частиц осуществляется методом оплавления стандартных порошков в дуговой низкотемпературной плазме. Такая плазма обладает оптимальными для процесса сферондизации тугоплавких порошковых тел тепловыми и газодинамическими характеристиками. Разновидностью метода является использование высокочастотной плазменной низкотемпературной струи, обеспечивающей получение порошков, менее загрязненных примесями.

Одним из примеров получения сферических частиц порошкового вольфрама является технология, предложенная Институтом металлургии им. Байкова [145]. В установке этого института плазмообразующим рабочим газом при сферондизации частиц порошка является технический аргон. Исходный стандартный порошок вольфрама вводят в плазменную струю транспортирующим газом. Равномерная транспортировка порошка обеспечивается при помощи специального сосуда двухкамерного типа, а удельный расход порошка регулируется изменением площади кольцевого зазора, через который порошок поступает в плазменную струю. Длина плазменной струи равна 100—150, а диаметр 14—15 мм. Среднестатистическая температура на срезе сола генератора при выбранных режимах его работы подсчитывается по энтальпии газа и составляет $9000\text{—}11000^{\circ}\text{C}$. На степень сферичности частиц и их количественный выход, в связи с неоднородностью распределения температурных полей в плазменной струе, большое влияние оказывает выбор зоны ввода порошка в струю.

Характер распределения температур по длине и в поперечных сечениях плазменной струи, определенный спектральным методом, показан на рис. 26. В зависимости от зоны ввода порошка в плазменную струю изменяются температурные условия его обработки и,

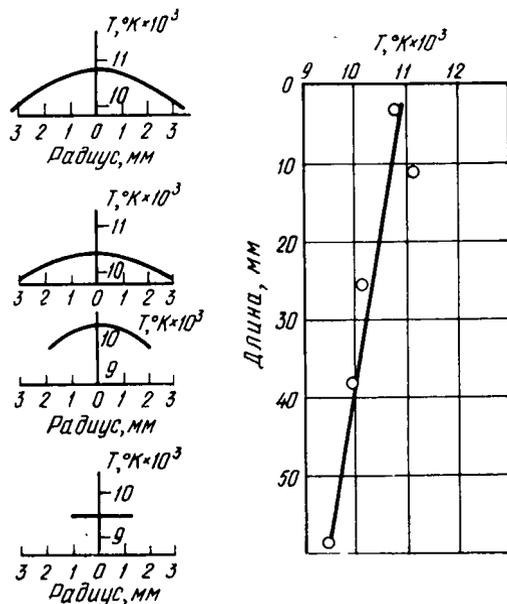


Рис. 26. Характер распределения температур по длине и в поперечных сечениях плазменной струи

следовательно, условия сфероидизации частиц. Такие условия связаны не только с различием толщин и температурных полей плазменной струи, через зоны которой будет проходить порошок, но и с различием температур переохладения поверхностей сфероиди-

Таблица 16 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПОРОШКЕ ВОЛЬФРАМА,

Вид порошка вольфрама	Si	Ca	Mn	Ni	Mo
Исходный	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Со стенок сборника	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Со стенок колонки	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
С фильтра	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Отмученный в абсолютном спирте	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Сл.	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Отмученный в гидрозольном спирте	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	»	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Отмученный в дистиллированной воде	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	»	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$

зируемых частиц. При больших переохладениях кристаллизующаяся поверхность частиц будет гладкой.

В невыгодных температурных условиях находятся частицы порошка, транспортируемые в периферийных зонах плазменной струи. За критерий оценки оптимальности выбора основных параметров режима плазменной обработки (мощности генератора, и расхода газа, образующего плазменную струю транспорта порошка) принимается коэффициент сфероидизации частиц порошка. К сферическим относятся частицы со степенью сферичности по Уздулу не менее 0,95; подсчет осуществляют под микроскопом в полях, содержащих не менее 150 частиц.

Порошок вольфрама для повышения степени сферичности частиц и увеличения их количественного выхода необходимо вводить непосредственно под срез плазменной струи, что повышало ее к. п. д.

Увеличение расхода рабочего газа до оптимальных значений повышает тепловую мощность плазменной струи при одинаковом токе. Расход рабочего газа необходимо выбирать из условий обеспечения высокой стабильности плазменной струи. В этом случае при относительно небольших расходах транспортирующего газа достигается оптимальное использование плазмы и увеличение выхода сфероидизированных частиц. Небольшие расходы транспортирующего газа не обеспечивают полного внедрения частиц порошка в центральную зону плазменной струи и поэтому не достигаются оптимальные условия сфероидизации частиц. Большие расходы транспортирующего газа снижают энтальпию рабочей струи и ухудшают теплообмен, при этом выход сферических частиц понижается.

Значительный рост выхода сферических частиц достигается повышением температуры плазменной струи, увеличением ее геометрических размеров и мощности. Однако нужно учитывать, что с повышением параметров плазменной струи увеличиваются безвозвратные потери вследствие интенсивного испарения вольфрама.

ОБРАБОТАННОГО В ПЛАЗМЕ, % [145]

	Mg	Fe	Cu	Zn	Ti	Al	Pb
	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

На сфероидизацию порошка и его фракционный состав существенное влияние оказывают удельный расход порошка и его склонность к образованию конгломератов (комкованию). Применение порошка, не склонного к комкованию и отвечающего требованиям ВТУ по насыпной массе, текучести, проницаемости, адсорбции, повышает к. п. д. плазменной обработки и выход сфероидизированных частиц.

Размерный спектр сферических частиц конечного продукта определяется фракционным составом исходного стандартного порошка вольфрама. Ниже приведены экспериментальные результаты распределения сферических частиц порошка, полученные металлографическим методом исследования.

Диаметр частиц, мкм . . .	1—3	3—5	5—8	8—10	10—12	12—15
Количество частиц, % . . .	92,0	3,6	2,0	1,4	0,9	0,9

В приведенном примере в общей массе конечного продукта количество сферических частиц рабочей фракции порошка составляло 92,0%. Определенный спектральным методом химической состав конечного продукта, взятого с различных элементов колонки плазменной установки, приведен в табл. 16.

Большое влияние на эксплуатационные свойства изделий из вольфрама с организованной пористой структурой оказывают примеси углерода и окислов. В табл. 17 приведены типичные характе-

Таблица 17 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И ОКИСЛОВ В ИСХОДНОМ ПОРОШКЕ ВОЛЬФРАМА И В КОНЕЧНОМ ПРОДУКТЕ [145]

Порошок	Примеси, %	
	C	WO ₂
Исходный	0,14	2,65
Со стенок колонки и сборника	0,10	3,40
С фильтра	—	5,67
Отмученный в гидролизном спирте	0,10	2,40
Восстановленный	—	1,01
Восстановленный после 2,5-месячного хранения в сосуде с аргоном	—	1,45
Восстановленный после 2,5-месячного хранения в закрытом сосуде	—	1,83
Восстановленный после 2,5-месячного хранения на воздухе	—	2,09

ристики содержания примесей в вольфраме при его сфероидизации по описанному выше методу.

Результаты спектрального анализа свидетельствуют о том, что в процессе плазменной обработки исходного порошка вольфрама конечный продукт не загрязняется примесями, а от некоторых из них (Si, Mn, Zn, C и др.) даже очищается. Наблюдается некоторое окисление вольфрама кислородом, содержащимся в небольших количествах в аргоне, и воздухом, подсосываемом в камеру. Максимальное количество кислорода содержится в ультрадисперсных фракциях порошка вольфрама (2 мкм), осаждаемого на фильтре.

Содержание кислорода в конечном продукте в зависимости от размера сферических частиц составляет: 4,74% при размере частиц 5 мкм, 2,20% при 7—10 мкм и 0,14% при 12—15 мкм. В порошке вольфрама, отмученном в гидролизном спирте, содержится минимальное количество кислорода. Наиболее полное удаление кислорода достигается восстановлением порошка вольфрама в водороде при температуре 800°C в течение 2 ч. В процессе восстановления из-за высокой упругости диссоциации окислов вольфрама при 800°C происходит их сублимация.

Легированные порошки. В связи со стремлением повысить электрические характеристики катодных эмиссионных материалов с организованной структурой возникла необходимость получения порошков вольфрама, легированных рением, осмием, иттрием и другими элементами, повышающими работу выхода вольфрама и температуру его рекристаллизации.

Для сфероидизации целесообразно применять стандартные порошки вольфрама, но легированные указанными элементами с использованием методов порошковой металлургии. Размеры частиц исходного порошка должны несколько превышать требуемые с учетом степени несферичности исходных порошков и условий их сфероидизации.

Приготавливаемые методом порошковой металлургии легированные порошки W—Re, W—Os и другие должны иметь равновесные структуры.

Сфероидизацию исходных легированных порошков вольфрама, химический состав которых приведен в табл. 23, можно осуществлять на рассмотренной выше установке.

Плазменная сфероидизация порошков многокомпонентных сплавов на основе вольфрама с различным содержанием легирующих элементов практически осуществима, но требует более детальных исследований.

Принципиально отличным от рассмотренного метода является метод получения легированных порошков вольфрама вымораживанием соответствующих солей с последующим восстановлением твердого порошкообразного осадка водородом при температурах 300—800°C. Размеры частиц регулируют режимом процесса вымораживания. Кроме того, размеры частиц и их распределение по фракциям регулируют в широком диапазоне не только подбором соответствующих исходных порошков, но и условиями сфероидизации [145].

Как пример в табл. 18 приведены данные по фракционному составу легированных порошков вольфрама.

Таблица 18 ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СПЕРОИДИЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ, % [145]

Сплав	Фракции, мкм				Насыпная масса, г/см ³
	>10	2-6	1-2	1	
W — 15% Re	51,5	5,0	3,5	40,5	3,0
W — 30% Re	63,5	6,9	7,1	22,5	2,7
W — 45% Re	61,5	11,4	3,4	23,7	2,4
W — 15% Os	59,0	10,7	4,3	26,5	—

Разделение сфероидизированных порошков на фракции

Изделия с организованной пористой структурой, характеризующейся заданными размерами пор и их формой, плотностью, однородностью и направленностью пор или капиллярных каналов, можно изготавливать из порошков с очень узким пределом изменения размеров.

Существует несколько способов разделения порошков на фракции с узким диапазоном размеров частиц. В лабораторных условиях для разделения порошков в небольших количествах обычно используют жидкостный, седиментационный метод, основанный на законе Стокса. Согласно закону Стокса, скорость осаждения частиц, взвешенных в жидкости, зависит от их плотности, размера, плотности и вязкости жидкой среды и может быть определена по формуле

$$v = \frac{1}{18} \frac{\gamma - \gamma_1}{\eta} d^2, \quad (28)$$

где γ — плотность частиц, г/см³;
 γ_1 — плотность жидкости, г/см³;
 η — кинематическая вязкость жидкости, г·с/см²;
 d — диаметр частицы, см.

Величина частиц (радиус r) может быть определена по следующей формуле:

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2 (\gamma_{\text{п}} - \gamma_{\text{ж}}) g}}, \quad (29)$$

где r — радиус частиц, см;
 v — скорость оседания частиц в жидкой среде, см/с;
 $\gamma_{\text{п}}$ — плотность материала порошка, г/см³;

$\gamma_{ж}$ — плотность жидкой среды, г/см³;

g — ускорение силы тяжести;

η — вязкость жидкой среды, г/см·с.

Процесс осаждения частиц в высокоплотных суспензиях идет достаточно активно. Многократные операции по отмучиванию и осаждению из суспензий в свежих порциях спирта обеспечивают разделение порошка вольфрама на фракции с очень узкими пределами изменения размеров. Так, например, в табл. 19 приведен фракционный состав порошка вольфрама, полученный в результате 10-кратного отмучивания и осаждения 1000 г сфероидизированного порошка.

Таблица 19 ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА, РАЗДЕЛЕННОГО СЕДИМЕНТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ [145]

Размер частиц, мкм	Масса частиц, г	Фракционный состав, %	Насыпная масса, г/см ³
10	173	17,3	5,13
8—10	34	3,4	5,06
6—8	48	4,8	5,20
4—6	132	13,2	6,53
2—4	414	41,4	4,90
2	199	19,9	—

В экспериментах по разделению сфероидизированного порошка легированного вольфрама значения γ_1 , γ_2 , h_1 составляли соответственно 19,3 и 0,7895 г/см³ и $1,2 \times 10^{-5}$ г·с/см².

Рассчитанные по формуле Стокса значения времени осаждения для сфероидизированных частиц порошка вольфрама различного размера и с разных уровней столба спирта приведены на рис. 27.

Метод седиментации обеспечивает вполне удовлетворительное разделение порошков вольфрама и его сплавов W—Re, W—Os, но низкая производительность ограничивает область его применения. Из разнообразных методов и схем разделения порошков на фракции, имеющих промышленное значение, наиболее тщательно экспериментально проверена схема противоточной сепарации [69].

Установка, работающая на принципе противоточной сепарации, позволяет фракционировать стандартные и сфероидизированные порошки вольфрама и его сплавов

в промышленных масштабах. Фракционный состав порошка вольфрама промышленной партии, разделенного на воздушном сепараторе, приведен в табл. 20.

Таблица 20 ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ПОРОШКА, РАЗДЕЛЕННОГО НА ВОЗДУШНОМ СЕПАРАТОРЕ

Исходный порошок (фракция), мкм	Сепарированный порошок	
	размер частиц, мкм	выход, %
1—10	1	5
	2	58
	4	20
	6	10
	8	3
	>10	4

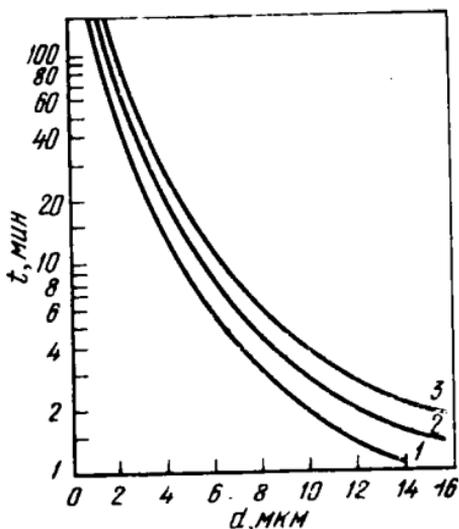


Рис. 27. Длительность осаждения сферических частиц вольфрама с разных уровней столба спирта: 1 — $h=10$ см; 2 — $h=15$ см; 3 — $h=20$ см

Разновидностью схемы противоточной сепарации является схема поточно-поперечного фракционирования порошков, основными преимуществами которой являются хорошая декоагуляция порошка, более точное разделение порошков и высокая производительность.

Метод непосредственного изучения организованной пористой структуры. Метод непосредственного наблюдения пор значительно облегчает получение и контроль изделий с пористой организованной структурой. Существует несколько методов, позволяющих качественно оценить пористость в спеченных материалах. Однако такие методы, как металлографический, рентгенографический и метод продавливания жидкости позволяют весьма приблизительно определить размер пор и их поверхностную плотность. Исследования такого рода затруднены, так как количество, форма и величина пор определяются множеством неконтролируемых процессов.

Предложенный метод непосредственного наблюдения пор дает возможность изучать величину формы и распределение пор, исключая недостатки, присущие металлографическому методу, при котором нарушается структура пор.

Сущность метода заключается в том, что поры исследуемого материала заполняют жидким веществом. После отвердевания вещества и удаления основного материала (травлением, растворением) остается твердая губка, точно воспроизводящая всю систему распределения пор в исследуемом образце. Визуальный, микроскопический, электронномикроскопический и другие методы исследования губки позволяют определить форму пор и их взаимное расположение. Например, при заполнении пористого тела жидким стиролом с последующей его полимеризацией и удалением химическими способами основного материала получают точный отпечаток пропитанного мономером объема. Слпок позволяет непосредственно изучить конфигурацию и расположение пор под микроскопом в продольных и поперечных тонких срезах и в толстых подкрашенных срезах.

Качество отпечатка, а именно пластичность при достаточной твердости, определяется длиной полимерной цепочки стирола и в большой мере зависит от количества катализатора (перекиси бензоила) и температурного режима полимеризации. При количествах катализатора более 0,1% и при температуре выше 100°C образуются короткие полимерные цепочки и стирол становится твердым и хрупким.

В соответствии с приведенным принципом исследования образцы, спрессованные и спеченные по режимам, идентичным режимам изготовления деталей, пропитывают стиролом с растворенными в нем предварительно 0,05% перекиси бензоила. Образец помещают на часовое стекло и заливают стиролом. Часовое стекло с образцами в бюксе помещают в термостат и выдерживают в течение 6 ч при температуре 90—100°C. По истечении времени полимеризации образец остывает в термостате до 60°C. Далее вольфрамовые образцы травят в смеси, состоящей из одной части HF и трех частей H₂O или в царской водке. Предпочтительны медленно действующие травители, так как такие реакции экзотермичны и, кроме того, идут с выделением газа, что может привести к оплавлению и повреждению отпечатка.

При исследовании на просвет можно наблюдать перемещение как отдельных частиц, так и конгломератов частиц, плохо скрепленных с остальной массой губки, и интерференционные эффекты при большом увеличении.

При больших увеличениях исчезает объемность исследуемого объекта, что связано с глубиной резкости микроскопа и фотоаппарата. Этот недостаток устраняется, если рассматривать образцы на сканирующем электронном микроскопе, который позволяет увеличить глубину резкости на несколько порядков; при этом интерференционные эффекты практически не наблюдаются.

Описанный метод применим для изучения дислокаций пор в объеме образцов, спрессованных из ультрадисперсных порошков. Для образцов с крупными порами рекомендуется пропитывание губки резко окрашенной жидкостью. Пористая масса быстро заполняется красителем, выявляя границы между отдельными частицами и конгломератами частиц и в меньшей степени рассеивает свет. Такие образцы исследуют при помощи бинокулярного микроскопа, который при малом увеличении позволяет сохранить объемную картину, фиксируемую на пленку с помощью микрофотонасадки (например, типа МФН-5М), позволяющей получать стереоснимки. На стереофотографиях хорошо просматривается структура пор и текстурованные поры в случаях, когда спеченные образцы подвергали обработке давлением, например прокатке.

Эмиссионные материалы. Все эффективные характеристики электростатического ионного двигателя (к. п. д., сила тяги, ресурс работы) непосредственно зависят и предопределяются электрическими и другими свойствами пористых ионизаторов, играющих роль ионных генераторов. Работа выхода, плотность ионного тока, нейтральная компонента, температура ионизации и стабильность пористой структуры при длительной высокотемпературной эксплуатации являются основными критериями качества пористых ионизаторов. Наиболее полно отвечают указанным требованиям пористые материалы на основе вольфрама или его сплавов с минимальным размером пор и максимальной их концентрацией.

По данным исследований, широко проводимых в США [70], для изготовления цезиевых эмиттеров применяют порошок вольфрама высокой чистоты со сферической формой частиц. Характеристики порошков вольфрама со сферической формой частиц по размерам и чистоте, по примесям, приведены соответственно в табл. 21 и 22.

Результаты экспериментальных исследований различ-

ных способов прессования выявили эффективность полуизостатического способа прессования, т. е. прессования с применением обычных прессформ в эластичной оболочке. В этом случае обеспечиваются равномерное

Таблица 21 РАЗМЕРЫ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА

Партия порошка	Средний диаметр частиц, мкм	Стандартное отклонение, мкм
А	3,6	1,1
В	3,9	1,0
С	4,3	1,2
Д	5,1	1,1
Е	5,8	1,4
	6,9	1,5

Таблица 22 СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПОРОШКЕ ВОЛЬФРАМА

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O ₂	0,030	Al	>10
N ₂	0,003	Ed	20
С	<20	Si	>10
Ti	>>10	Mn	>>10
Fe	>>10	Cr	>>10
Cu	10	Mg	>>10
Ni	>10	Mo	>10

Примечание. Содержание O₂, N₂, С определяли объемным методом, остальные примеси спектрографическим.

распределение давлений на прессуемый объект и его изоляция от стенок прессформы. Зависимости $\gamma=f(p)$ свидетельствуют об идентичном характере уплотнения порошков всех партий. Прессуемость сферических порошков вольфрама улучшают отжигом в водороде при 1150—1200°C или введением добавок поверхностно активных веществ, не содержащих углеродных соединений. Предпочтительнее первый способ. Образцы спекают в печах сопротивления при давлении 1×10^{-4} — 1×10^{-5} мм рт. ст. После вакуумирования камеры осуществляют медленный подъем температуры до 800°C с целью удаления летучих компонентов, затем быстрый нагрев до температур изотермической выдержки 1800—2100°C. Кинетические кривые уплотнения прессовок вольфрама при спекании приведены на рис. 28.

Наибольшая интенсивность уплотнений прессовок наблюдается в течение первого часа выдержки при всех температурах спекания. При более длительных выдержках интенсивность уплотнения прессовок снижается, а при выдержках свыше 4 ч эффект влияния температуры на уплотнение прессовок незначителен. Решающее значение при выборе режима спекания имеют оптимальная плотность и форма пор, предопределяющие рабочие ха-

Таблица 23 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННЫХ ЭМИТТЕРОВ [70]

Средний диаметр частиц, мкм	Среднее количество пор на 1 см ² $n \cdot 10^{-6}$	Средний диаметр пор, мкм	Суммарная площадь пор, см ² /см ² общей поверхности	Коэффициент удельной проницаемости, $K \cdot 10^{-11}$
3,6	$6,6 \pm 0,5$	1,9	0,19	4,6
3,9	$5,9 \pm 0,3$	—	—	4,7
4,3	$5,1 \pm 0,5$	2,2	0,19	4,9
5,1	$4,4 \pm 0,3$	2,4	0,20	5,7
5,8	$3,9 \pm 0,3$	2,7	0,22	7,0
6,9	$3,1 \pm 0,3$	3,0	0,22	—

характеристики ионизаторов цезия. В табл. 23 приведены результаты анализа пористой структуры спеченных эмиттеров, имеющих общую (открытую) пористость 19—22%.

На рабочие характеристики пористого вольфрамового ионизатора большое влияние оказывает форма пор. В идеально сформированном пористом спеченном эмиттере поры должны быть сообщающимися, округлой формы. Такая форма пор, вследствие развитой рабочей поверхности, более эффективна в процессе ионизации цезия. Отмечается, что визуально определенный диаметр пор отличается от «эффективного» на один порядок [71]. Согласно данным табл. 24, средний диаметр пор в спеченном эмиттере составляет примерно 50% от среднего диаметра частиц исходного порошка.

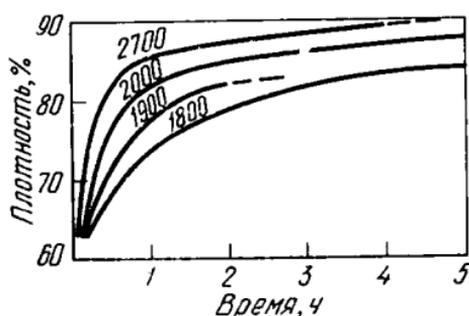


Рис. 28. Кинетические кривые уплотнения при спекании брикетов вольфрама из порошка со сферическими частицами. Цифры у кривых — температура обжига, °C

Составляет примерно 50% от среднего диаметра частиц исходного порошка.

На рабочие характеристики при длительной работе ионизатора в условиях высоких температур (1200°C) большое влияние оказывает стабильность пористой организованной структуры. За критерий стабильности пористой структуры принята величина потери проницаемости за проектное время работы (10 тыс. ч), равная 50% от первоначальной проницаемости. Нестабильность проницаемости ионизатора связана с изменением его по-

ристой структуры («эффективного» диаметра пор, уменьшением общей пористости, а также переносом массы це- зием и кислородом, явлением рекристаллизации и дру- гим).

Ведутся исследования [72] по повышению эффектив- ности пористых эмиттеров путем легирования вольфрама рением, осмием, иттрием, иридием и другими элемен- тами, повышающими работу выхода вольфрама и темпе- ратуру его рекристаллизации. Особенно тщательно изу- чается сплав W—Re в широком диапазоне concentra- ций рения от 1,0 до 27%, соответствующий согласно диа- грамме состояния σ -фазе. Для получения сферических порошков сплава W—Re используют как метод порош- ковой металлургии, так и метод выплавки, с последую- щим получением порошка из слитка (дробление, снятие стружки, центробежное распыление в аргоне). В случае получения порошков дроблением или снятием стружки последние подвергают обработ- ке в плазменной струе с целью их сфероидизации. Принципи- ально отличным от металлоке- рамического является метод изготовления ионизаторов из сплава W—Re металлургичес- ким процессом. Процесс за- ключается в расплавлении по- рошковой смеси W—Re (25— 37%) и быстрой кристаллиза- ции сплава. Полученный двух- фазный сплав, состоящий из твердого раствора рения в вольфраме и σ -фазы, нагрева- ют выше линии солидуса и за- каливают со скоростью, обес- печивающей равномерное вы- деление и распределение ча- тич σ -фазы. После селективно- го вытравливания σ -фазы по- лучается пористый сплав W— Re (твердый раствор) с сооб- щающими порами [73]. Рабо- чие характеристики эмиттеров с такой микроструктурой и строением пор не сообщаются.

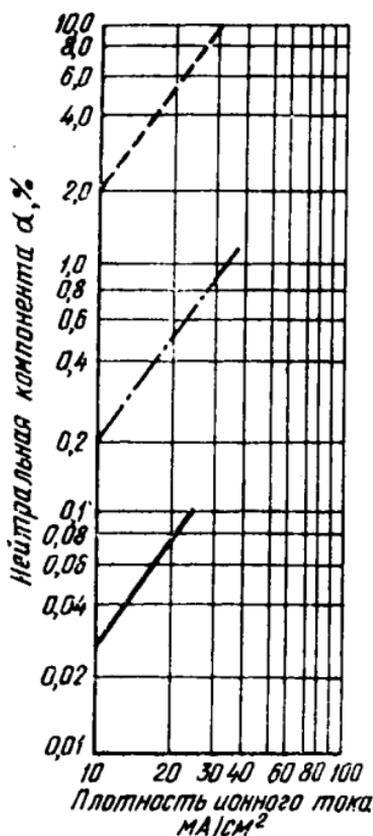


Рис. 29. Выход нейтрально-й компоненты в зависимости от состояния пористой поверхности образцов вольфрама

Экспериментальные данные по выходу нейтральной компоненты (доля неионизированных атомов цезия) в зависимости от состояния пористой структуры ионизаторов в виде графиков приведены на рис. 29.

Выход нейтральной компоненты при одинаковых плотностях ионного тока у ионизаторов с неорганизованной пористой структурой на один порядок больше, чем у ионизаторов с организованной пористой структурой. На выход нейтральной компоненты, работу выхода и другие характеристики ионизатора оказывает влияние не только характер пористой структуры, но и микроструктура, а также примеси. Наибольшее влияние оказывает примесь углерода, содержащаяся в вольфраме в виде карбидов WC , W_2C . По данным Беккера и др. [71], коэффициент диффузии углерода в вольфраме определяется соотношением $D = 1,6 \cdot 10^6 \cdot 10^{-11000/T}$. Энергия активации диффузии углерода через вольфрам равна от 2,33 до 2,5 эВ. Более 99% углерода удаляется за время $\tau = (5h^2/\pi^2D)$ с. Следовательно, при температуре ионизации, составляющей 1600 К, и $h = 0,1$ см время для очистки ионизатора от углерода будет составлять 762 ч. Вполне очевидно, что очистку порошка вольфрама от примесей углерода необходимо осуществлять до изготовления ионизаторов. Необходимость очистки порошка вольфрама от углерода вытекает из сопоставления данных по работе выхода вольфрама (4,55 эВ) и карбидов, которые приведены ниже:

Тип карбида	Работа выхода, эВ
W_2C	3,85—4,80
WC	2,24—3,60

Обезуглероживание порошка вольфрама можно осуществлять тепловой обработкой в среде кислорода или водяного пара, а также испарением при температурах выше 2450°C. Легирование вольфрама рением также способствует улучшению рабочих характеристик ионизаторов из-за инертности рения к углеводородам и меньшей чувствительности к остаточной атмосфере.

Согласно исследованиям Дайбна [73], кислород не оказывает влияния на работу выхода вольфрама. Нежелательными являются примеси, которые имеют работу выхода ниже работы выхода вольфрама и активно реагируют с углеводородами. Наиболее трудноудаляемыми примесями из вольфрама являются никель, алюминий и

углерод. Поэтому при изготовлении ионизаторов необходимо особо тщательно осуществлять технологические операции прессования и спекания, чтобы исключить загрязнения нежелательными примесями.

10. ПОРИСТЫЙ ВОЛЬФРАМ

В связи с большой эффективностью охлаждения теплонагруженных деталей выпотеванием (проникающее охлаждение) ведутся широкие исследования материалов с организованной пористой структурой для камер сгорания (ЖРД), стенок и электродов МГД генераторов, вставок критического сечения двигателя с параметрами: $T_2 \geq 3500$ К, $p \geq 60$ кгс/мм², $\tau = 100$ с [74].

При оптимальной организованной пористой структуре материала с плотностью пор 10^4 — 10^7 на 1 см² и применением хладагента с высокой энтальпией съём температуры с теплонагруженной детали (узла) может превышать 2000 К. Эффективность охлаждения определяется в основном высокой проницаемостью пористого материала, которая зависит от общей пористости, размера пор, их плотности, формы порового канала (капилляра) и др. Обобщенные результаты обширных экспериментальных исследований по определению среднего размера пор по методу Баруса — Бехгольда, полученные на образцах, изготовленных по различным технологическим режимам, приведены в табл. 24.

Таблица 24 СРЕДНИЙ РАЗМЕР ПОР В ОБРАЗЦАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Номер образца	Общая пористость, %	Средний размер пор, мкм	Номер образца	Общая пористость, %	Средний размер пор, мкм
1	10	0,212	5	30	5,350
2	15	0,530	6	35	6,540
3	20	2,088	7	40	7,880
4	25	3,840	8	45	9,230

Данные табл. 24 свидетельствуют о нелинейном увеличении размера пор с повышением общей пористости образцов. Следует отметить, что экспериментально определенные средние размеры пор и расчетные имеют незначительное различие (в пределах до 10%). Однако определением средних размеров пор и общей пористости не достигается полная оценка пористой структуры «потею-

щего» материала. Необходимо знать картину объемного распределения пор и форму поровых каналов. Размеры, поверхностная плотность, объемное распределение и форма пор и поровых каналов оцениваются по совокупности данных, полученных различными методами: электронномикроскопическим, рентгеновским (по рассеиванию лучей под малыми углами) вдавливанием ртути, пропиткой мономером и другими. Равномерность распределения пор в объеме оценивается по проницаемости материала. В качестве объектов для изучения проницаемости могут служить образцы-свидетели или непосредственно изделия. Проницаемость определяется на специальных промывочных стендах и рассчитывается по формуле

$$K = \frac{G_{\tau} h}{F \Delta p \tau}, \quad (30)$$

где K — проницаемость;

G_{τ} — расход жидкости;

h — толщина образца;

F — площадь образца;

τ — время истечения жидкости определенного объема;

p — давление.

Формула применима для расчета проницаемости образцов с любой пористостью. На рис. 30 показаны графические зависимости удельного расхода жидко-

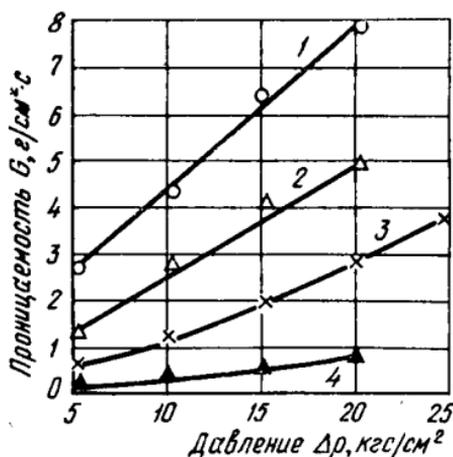


Рис. 30. Влияние перепада давления на расход жидкости при ее прохождении через пористый вольфрам с толщиной стенки 5 мм: 1 — $\eta=40\%$; 2 — $\eta=35\%$; 3 — $\eta=30\%$; 4 — $\eta=20\%$

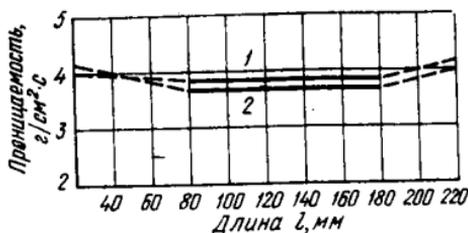


Рис. 31. Проницаемость образца пористого вольфрама трубчатого типа ($\eta=35\%$; $\Delta p=15$ кгс/см²): 1 — толщина 5,5 мм; 2 — то же, 8,5 мм

сти от перепада давлений для образцов, пористость которых колеблется в широких пределах. Удельный расход

жидкости или проницаемость в зависимости от перепада давлений для образцов с различными толщинами (1—5 мм) и пористостью (20—50%) растет линейно. При этом интенсивность роста удельного расхода жидкости с повышением пористости образцов увеличивается. Равномерность проницаемости по длине трубы толщиной стенок 3,5 и 5,5 мм, полученной газостатическим прессованием с последующим спеканием, показана на рис. 31.

Расчетные результаты по проницаемости хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на проливочных специальных стендах.

Экспериментальные данные, характеризующие равномерность проницаемости по длине труб толщиной стенки 3,5 мм с общей пористостью 46%, приведены в табл. 25.

Таблица 25 ВРЕМЯ ИСТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПО РАЗЛИЧНЫМ ЗОНАМ ТРУБЫ, С

Зоны					
I	II	III	IV	V	VI
16,2	15,0	15,4	16,2	15,8	17,0
15,2	14,8	14,0	15,2	15,2	16,2
15,0	14,8	14,4	14,2	14,4	15,0
13,2	12,6	13,8	13,4	13,8	14,0
14,2	12,8	12,2	12,8	13,4	14,0
14,2	13,2	12,8	13,2	13,8	14,2
13,0	12,4	12,2	13,0	13,4	13,4
13,6	13,2	13,0	12,2	13,4	14,0
14,2	13,0	13,0	13,0	14,2	14,0
14,0	14,0	13,0	13,2	14,4	14,8
16,2	14,2	14,0	14,8	15,0	15,8

Пониженная пористость и, следовательно, проницаемость на концах труб объясняются эффектом торцового уплотнения. Для решения некоторых задач газодинамики требуется обеспечить равномерный отток газа от стенки цилиндрического канала. В этих случаях расход газа, пропускаемого через пористую поверхность цилиндра, определяется по формуле

$$G_{\tau} = \gamma F v, \quad (31)$$

где G_{τ} — секундный расход газа;

v — скорость газа;

γ — плотность газа;

F — площадь поверхности фильтра.

Большие технологические возможности по получению деталей с организованной пористостью обеспечивает пористый материал, который находит широкое применение в ракетной, авиационной и других отраслях техники.

11. ИНФИЛЬТРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

Инфильтрованные материалы на основе вольфрама применяют для изготовления ракетных сопел, роторов высокоскоростных гироскопов и электрических контактов с малым износом [75]. К материалам ракетных сопел предъявляют весьма жесткие требования. При работе в условиях горения смесового топлива вследствие эрозии, окисления, термического удара, сложноподвижного состояния рабочего слоя сопла за короткое время (секунды) утрачивает первоначальные размеры. Наиболее перспективными материалами для ракетных сопел являются пирографит, содержащий 0,5—3% В, листовой и литой вольфрам и пористый вольфрам, инфильтрованный (пропитанный) высокоэнтальпийным металлом. Проникая через лабиринт сообщающихся капиллярных пор на рабочую поверхность, инфильтрат вследствие эндотермических превращений не только поглощает тепло, но и снижает тепловое воздействие рабочего газа на материал сопла в результате образования газовой рубашки из паров инфильтрата. Отмеченные явления обеспечивают поддержание рабочей температуры газа на безопасном пределе и стабильность размеров в критическом сечении сопла. Следовательно, работоспособность сопла зависит как от теплопоглощающей способности материала, так и от энтальпийных свойств инфильтрата. На работоспособность сопла, кроме физических свойств материала и инфильтрата, оказывает большое влияние основа материала: его прочность, размеры пор, их форма, однородность и плотность. В США для изготовления основы инфильтрованного материала используют порошок вольфрама, характеристики которого по содержанию в нем примесей приведены в табл. 26.

Исходный порошок вольфрама оказывает решающее влияние не только на характер пористой структуры, но и на прочность основы материала. При этом нужно учитывать морфологию частиц и удельную поверхность порошка вольфрама, так как уже незначительные изменения приводят к изменению прочности основы. Поэтому

паспорт на порошок вольфрама для изготовления деталей ответственного назначения должен содержать данные по химическому и фракционному составам, удельной поверхности и морфологии частиц.

Таблица 26 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА КРУПНОСТЬЮ ЧАСТИЦ 3–5 МКМ (УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ПОРОШКА 0,095% М²Г)

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O ₂	0,040	Cu	<10	Si	40
N ₂	0,003	Fe	80	V	40
C	20	Mg	40	Zr	10
Ag	10	Mn	40		
Al	<40	Mo	40		
Ca	100	Ni	40		

Оптимальной технологией изготовления таких деталей является газостатическое горячее прессование, которое обеспечивает хорошую воспроизводимость свойств заготовок по плотности и однородности пор. Плотность заготовок является одной из важных характеристик, так как предопределяет самоохлаждающую способность ракетного сопла. Эффективная плотность заготовок деталей

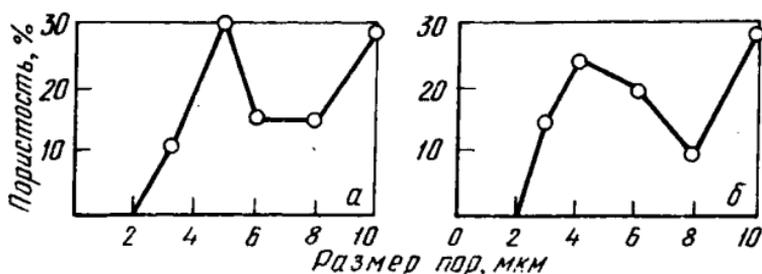


Рис. 32. Распределение пор в вольфрамовых заготовках различной плотности:
а — плотность 0,78; б — плотность 0,72

соответствует примерно 0,78—0,75 теоретической. При такой плотности практически исключается образование закрытых пор, которые резко снижают эрозионную стойкость материала. Размерный спектр пор практически не зависит от плотности заготовок сопла, наблюдается только количественное перераспределение пор по размерам. На рис. 32 приведены данные по распределению пор в

заготовках сопла с плотностью 0,72 и 0,78. Характерно, что размеры пор как в первой, так и во второй заготовках имеют одинаковые пределы колебания (от 3 до 10 мкм), различие наблюдается в их количественном распределении. Если для более плотной заготовки максимальное количество пор приходится на размер в 5 мкм, то в менее плотной заготовке — на размер в 8 мкм. Такая разница в размерах пор является одной из основных причин неоднородности заготовок по проницаемости и их воспроизводимости по качеству. Плотность вольфрамовых заготовок контролируют индивидуально вычислением, а неоднородность плотности оценивают рентгенографическим и ультразвуковым методами по скорости распространения звуковой волны в пористой матрице, определяемой по следующей формуле:

$$v = \frac{H}{\tau}, \quad (32)$$

где v — скорость распространения волны;
 H — толщина образца;
 τ — время.

Контроль неоднородности плотности основан на прямолинейной зависимости скорости распространения звука в заготовке. Поперешность в измерении скорости распространения звука при стабильной плотности матрицы составляет примерно 10% и зависит от морфологии частиц. Ультразвуковой метод контроля плотности заготовок весьма чувствителен к изменениям пористой структуры. Сопоставление результатов оценки неоднородности плотности матрицы ультразвуковым методом и рентгеновским имеет важное значение и для оценки полноты инфильтрации вольфрамовых заготовок.

Рентгеновским методом можно с достаточной точностью определять пористость любого участка изделия без нарушения его целостности, а также изучать равномерность распределения пор в любом направлении. Этот метод основан на законе ослабления интенсивности проходящих через материал рентгеновских лучей:

$$I = I_0 e^{-M d \rho}, \quad (33)$$

где I — интенсивность рентгеновских лучей, выходящих из облучаемого изделия;
 I_0 — интенсивность рентгеновских лучей, направленных на изделие;

e — толщина слоя;
 M — коэффициент поглощения;
 d — толщина изделия;
 ρ — плотность материала.

Пористость выявляется косвенно, с допущением того, что все поры контролируемого изделия толщиной $d_{\text{изд}}$ сосредоточены в одном месте (например, в верхней части) и образовали воздушную прослойку толщиной $d_{\text{пор}}$. Другая часть изделия (например, нижняя) с эффективной толщиной $d_{\text{эф}}$ представляет собой сплошной материал, не имеющий пор. Тогда $d_{\text{пор}} = d_{\text{изд}} - d_{\text{эф}}$, а общая пористость участка, подвергнутого просвечиванию рентгеновскими лучами, определяется по формуле

$$h = \frac{d_{\text{пор}}}{d_{\text{изд}}} 100 = \frac{d_{\text{изд}} - d_{\text{эф}}}{d_{\text{изд}}} 100, \quad (34)$$

из которой следует, что для определения общей пористости необходимо знать толщину изделия и эффективную толщину. Для нахождения эффективной толщины изделия используют эталонный клин, изготовленный из компактного вольфрама. Для локального определения пористости исследуемое изделие устанавливают на пути рентгеновских лучей так, чтобы они проходили сквозь интересующую зону. Затем в течение времени τ определяют число импульсов излучения $N_{\text{изд}}$, прошедшего через изделие. Далее вместо изделия устанавливают клин, положение которого подбирают так, чтобы число импульсов излучения, прошедших через клин за время τ , было бы равно $N_{\text{изд}}$. При помощи визира отсчитывают толщину клина, т. е. время, затраченное на измерение. Это время зависит от соотношения импульсов, обуславливаемых фоном, и импульсов от излучения, прошедшего через изделие, и определяется по формуле

$$\tau = \frac{N_{\text{изд}} - N_{\text{ф}}}{N_{\text{изд}}^2 \delta^2}, \quad (35)$$

где $N_{\text{изд}}$ — число импульсов излучения, прошедшего через изделие за 1 мин (без фона);

$N_{\text{ф}}$ — число импульсов фона за 1 мин;

τ — время, затраченное на определение числа импульсов;

δ — допустимая относительная ошибка измерения излучения (2%).

Рентгеновский метод может быть использован и для

исследования равномерности распределения пор в изделии.

Инфильтрация вольфрамовых заготовок. Существуют разнообразные технологические способы инфильтрации пористых матриц. Однако сущность инфильтрации пористой матрицы заключается в самопроизвольном заполнении металлическим расплавом открытых сообщающихся поровых каналов за счет сил капиллярности. Матрицы с низкой плотностью (0,6—0,65 теоретической) вследствие малых сил капиллярности самопроизвольно не инфильтруются расплавом при любых температурах его перегрева. При выборе режимов инфильтрации необходимо учитывать локальную неоднородность плотности и, следовательно, лабиринтную неоднородность поровых каналов. Поэтому режимы инфильтрации разрабатывают исходя из минимальных значений сил капиллярности. Большое влияние на капиллярное течение инфильтрата в матрице оказывают окислы вольфрама и металла инфильтрата, которые значительно уменьшают краевой угол смачивания и капиллярное течение инфильтрата. В связи с этим инфильтрация вольфрамовых заготовок производится в защитной среде водорода или аргона. Ниже приведены основные параметры технологического процесса инфильтрации вольфрамовых заготовок со средней плотностью 0,75 теоретической (среда — водород с точкой росы не ниже —50°C):

Инфильтрат Температура инфильтра- ции, °C	Ag	Cu	Pb	Sn
	1050—1100	1200—1220	325—330	700—725

Время инфильтрации устанавливают экспериментально в зависимости от размеров заготовки, ее толщины и физических свойств инфильтрата. Отклонение от режима инфильтрации или требований по плотности и пористости заготовок неизбежно приводит к преждевременному прекращению процесса. Возможны и аномалии прекращения процесса, связанные с морфологией порошка вольфрама и сильно развитой локальной неоднородностью плотности заготовок. При инфильтрации заготовок, полученных из порошка вольфрама со сферической формой частиц, аномалий не наблюдается.

Вакуумирование заготовок или инфильтрация при небольшом вакууме ускоряет процесс и повышает степень полноты пропитки. Инфильтрация заготовок, по-

лученных горячим прессованием, осложняется двумя операциями — удалением карбидного слоя (WC , W_2C) и последующим восстановлением нарушенной открытой пористости. Введение в инфильтрат малых добавок веществ, повышающих краевой угол смачивания, и, следовательно, капиллярное течение не допускается из-за возможного взаимодействия инфильтрата с вольфрамом и ухудшения теплоэрозионных свойств сопла. Неоднородность инфильтрации приводит к образованию трещин, серых пятен и подлежит контролю ультразвуковым, весовым и другими методами. Степень инфильтрации вольфрамовых заготовок зависит также и от физико-химических свойств инфильтрата, который выбирают по его энтальпийным свойствам и химической активности с матрицей. В табл. 27 приведены основные термофизические свойства наиболее применяемых инфильтратов.

Таблица 27 ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ ИНФИЛЬТРАТОВ [76]

Инфильтрат	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Теплота плавления, кал/г	Температура кипения, °С	Теплота испарения, кал/г
Серебро	10,5	960	26,0	2177	622
Медь	8,95	1083	51,0	2595	1290
Магний	1,75	650	88,0	1107	2341
Цинк	7,13	419	24,0	906	424
Олово	7,31	231	15,5	2271	8318
Свинец	4,34	327	5,5	1750	220

Коэффициент K , характеризующий удельную теплоту испарения, является важной характеристикой оценки самоохлаждающей способности инфильтрата, которая определяется не только его термопоглощающей способностью при фазовом переходе из жидкого в парообразное состояние, но и теплопоглощением на единицу объема инфильтрата.

В США для пропитки пористых вольфрамовых заготовок с плотностью 0,7—0,8 в качестве инфильтрата применяют серебро. Вольфрамовые инфильтрованные заготовки хорошо обрабатываются резанием и меньше склонны к хрупкому разрушению.

Инфильтрация серебром и медью повышает тепло- и электропроводность вольфрамовой матрицы, и этот материал применяется в электротехнической и электронной

отраслях техники, а также для подшипников в космических летательных аппаратах и в ядерных реакторах. Теплопроводность композиционного сплава W—Ag и W—Cu может достигать 0,6 кал/см·с·°С.

Материал W—Ag применяется в США для сопел ракет Поларис, работающих на твердом смесевом топливе и с температурой горения свыше 3000°С. Размеры сопел в критическом сечении превышают 500 мм.

Микроструктура вольфрамовых заготовок. Микроструктура инфильтрованного материала состоит из зерен вольфрама, твердого раствора никеля в вольфраме, свободного инфильтрата и незаполненных пор. Ширина зоны твердого раствора достигает в локальных местах до 15 мкм. Структура пор открытая, капиллярная, сообщающаяся. Форма пор вытянутая с пережимами, ориентированная. Размеры зерен основы материала не превышают 12 мкм и совпадают с размерами частиц исходного порошка вольфрама, что видно из данных табл. 28.

Таблица 28 ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ
ВОЛЬФРАМОВЫХ ЗАГОТОВОК

Средний размер частиц порошка, мкм	Средний размер зерна, мкм	Плотность, %	Проницаемость, единиц по Дарси
5,6	6,7	78,5	0,281
5,9	7,1	73,6	0,384
11,2	12,8	68,6	0,641
11,8	12,1	65,3	—

Прочность и эрозионные свойства. Прочность спеченных вольфрамовых заготовок изменяется линейно в зависимости от плотности заготовок, но уровень прочности зависит от характеристики исходных порошков и их морфологии. Заготовки, полученные из порошка со сферической формой частиц, обладают более низкой прочностью, чем заготовки, полученные из стандартного порошка вольфрама. После инфильтрации прочность заготовок повышается и значительно превосходит прочность, вычисленную на основе соотношения компонентов, составляющих композиционный материал. Такое аномальное повышение прочности может быть связано с эффектом упрочнения инфильтрата, вызываемого его взаимодействием с вольфрамовой матрицей. Сопла с большой прочностью при равнозначном охлаждающем

эффекте дольше сохраняют стабильность размеров критического сечения сопловой вставки в условиях высокотемпературного эрозионного износа. С повышением температуры инфильтрованные материалы на основе вольфрама разупрочняются. Прочность материала W—Ni—Cu при температуре 2800°C составляет $\sigma_b = 2,5$ кгс/мм².

Термоэрозионный износ инфильтрованных материалов на основе вольфрама определяется в основном длительностью периода стабилизации температуры перепада на рабочих поверхностях инфильтрованного и неинфильтрованного образцов (сопел). Продолжительность периода стабилизации температуры перепада и ее значение зависят от скорости испарения инфильтрата из

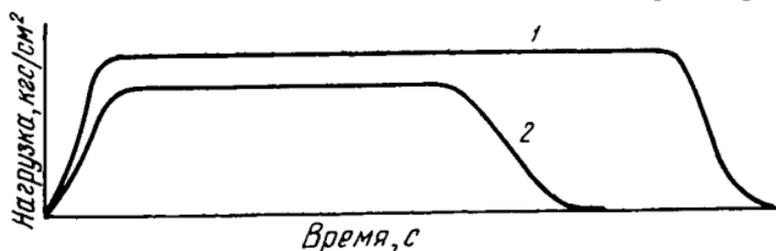


Рис. 33. Теплоэрозионный износ вольфрама при температуре 2800°C: 1 — инфильтрованные матрицы; 2 — неинфильтрованные матрицы

матрицы. Чем выше пористость и больше размеры пор, тем интенсивнее испаряется инфильтрат из матрицы и матрица более длительное время работает без испарительного охлаждения.

О значительном преимуществе инфильтрованных вольфрамовых матриц в сравнении с неинфильтрованными свидетельствуют экспериментальные данные (рис. 33).

Теплоэрозионная стойкость инфильтрованных материалов зависит не только от интенсивности испарения инфильтрата, определяемой проницаемостью матрицы, но и от ее плотности и прочности. Теплоэрозионный износ зависит также и от физических свойств инфильтрата. При идентичных характеристиках вольфрамовых матриц, инфильтрованных серебром и медью, наименьший термоэрозионный износ имеют образцы, инфильтрованные серебром. Повышение теплоэрозионной стойкости инфильтрованных вольфрамовых матриц достигается путем оптимального сочетания основных характеристик матрицы (плотности, прочности, размера, формы и однородности пор).

Инфильтрованные вольфрамовые матрицы обладают высокой термостойкостью, и разрушения сопел от теплового удара практически не происходит. *Проницаемость вольфрамовых заготовок.* Проницаемость является

важной характеристикой и определяет работоспособность инфильтрованных вольфрамовых деталей. Исследованиями образцов, изготовленных из порошков вольфрама со сферической формой частиц и несферической (стандартный порошок) при ламинарном потоке истечения водноглицериновой жидкости, установлена определенная закономерность между проницаемостью и пористостью (рис. 34).

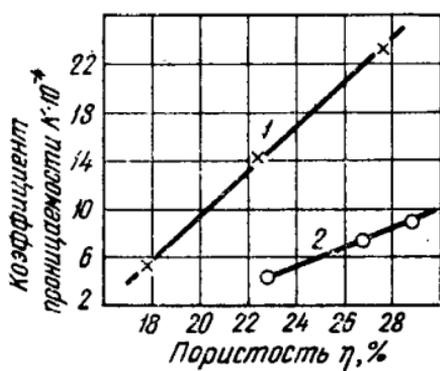


Рис. 34. Влияние пористости вольфрамовых образцов, изготовленных из порошка со сферическими (1) и несферическими (2) частицами, на проницаемость

Графические зависимости $\lg K - \lg \eta$ достаточно хорошо описываются формулой

$$K = \alpha \eta^k, \quad (36)$$

где K — проницаемость;

η — пористость;

k — коэффициент пористости, являющийся функцией размера зерна (частиц);

α — переменная величина.

Коэффициент k определяется наклоном кривой в каждой точке и находится в пределах 4,4—6,0.

Данные по проницаемости для образцов, изготовленных из порошка вольфрама с несферической формой частиц, укладываются на одну линию, независимо от размера исходных частиц порошка. Данные же по проницаемости для образцов, изготовленных из порошка вольфрама со сферической формой частиц, укладываются на разделенных линиях соответственно исходным размерам частиц. Вероятно, сферические частицы порошка вольфрама при уплотнении сохраняют идентичные размеры и форму.

Однако приведенные зависимости проницаемости от пористости требуют тщательной экспериментальной проверки, так как во многих случаях наблюдаются аномальные результаты по проницаемости в зависимости от пористости для образцов, изготовленных из стандартно-

го порошка вольфрама. Противоречивые в некоторых случаях данные и неудовлетворительная воспроизводимость результатов свидетельствуют о необходимости тщательного контроля порошка вольфрама, применяемого для изготовления ракетных сопел.

12. ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ СПЛАВЫ

Одним из давно известных (более 50 лет) дисперсно-упрочненных материалов типа $Me-MeO$ является сплав $W-ThO_2$ (торированный вольфрам), широко применяемый для нитей накаливания в лампах.

Дисперсные частицы окислов или другие термодинамически устойчивые фазы (карбиды, нитриды, и др.), не взаимодействующие активно с основой, не только повышают температуру рекристаллизации вольфрама и тормозят собирательную рекристаллизацию, но и повышают термоэрозионную стойкость, окалиностойкость и жаропрочность.

Характер связи или взаимодействие второй фазы с матрицей должен исключать химическое взаимодействие или растворение при высоких температурах в течение длительного времени. Когерентная связь или положительное взаимодействие полей напряжений являются предпочтительными видами взаимодействия между дисперсной фазой и матрицей. Стабильность второй фазы и характер ее взаимодействия с матрицей определяется в какой-то мере величиной энергии поверхности раздела.

Энергия поверхности раздела может быть снижена присутствием примесей, способствующих образованию переходной структуры между второй и основной фазами. Величина энергии поверхности раздела зависит не только от активности взаимодействия второй фазы с основой, но и от метода ее введения. На активность взаимодействия второй фазы с вольфрамом оказывает влияние температура. Ниже приведены наивысшие температуры, при которых окислы химически не взаимодействуют с вольфрамом:

Окислы	Al_2O_3	HfO_2	MgO	ThO_2	TiO_2	V_2O_5	ZrO_2
Температура, °C	1980	2100	1980	2200	1800	1980	1900

Указанные температуры химической инертности окислов к вольфраму не являются точными, они зависят от многих переменных факторов и некоторых свойств окислов (табл. 29).

Таблица 29 СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ [146]

Оксиды	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Летучесть при 1730°С, г/с · см ²	Коэффициент теплопроводности при 1205°С, кал/см · с · °С
Al ₂ O ₃	2045	3,98	5,7 · 10 ⁻⁶	0,013
HfO ₂	2805	9,68	—	—
MgO	2800	3,58	5 · 10 ⁻⁶	0,013
ThO ₂	3200	9,69	1,3 · 10 ⁻¹⁰	0,005
V ₂ O ₃	2410	4,84	—	—
ZrO ₃	2685	5,56	1 · 10 ⁻⁶	0,005

При выборе окисла для дисперсионного упрочнения вольфрама необходимо учитывать не только химическую активность, но и условия работы материала. Окисел ThO₂ радиоактивен, и поэтому его применение ограничено. Из известных методов введения дисперсных фаз в порошок вольфрама наиболее распространены методы механического смешения и нанесения окисной пленки из водных растворов. Последний метод обеспечивает получение очень тонких равномерных пленок на поверхности частиц порошка вольфрама.

На эрозионную стойкость вольфрама большое влияние оказывают объемная концентрация второй фазы и межчастичное расстояние [77]. Чем меньше размеры частиц второй фазы, тем меньшая требуется объемная концентрация для обеспечения минимального межчастичного расстояния. Размеры частиц должны соответствовать расстоянию между соседними частицами. Межчастичное расстояние является важным фактором в повышении эрозионной стойкости вольфрамовой матрицы. Для эрозионностойких вольфрамовых сплавов, в отличие от жаропрочных длительно работающих, межчастичное расстояние может быть меньшим (до несколько сот ангстрем). Энергетические условия коагуляции частиц второй фазы, вследствие кратковременности работы эрозионностойких деталей, менее благоприятны, чем у жаропрочных длительно работающих деталей. Эрозионная стойкость вольфрама, упрочненного дисперсными, окисными и другими фазами, зависит от пористости и размера зерна, величины которых зависят от режима спекания заготовок и вида дисперсной фазы. В табл. 30 приведены некоторые физико-механические свойства вольфрамовых сплавов, упрочненных различными окисными фазами [78].

Как следует из приведенных данных, по плотности и твердости наиболее перспективными для теплоэрозионностойких деталей являются сплавы W-2 и W-6. Сплавы W-1 и W-7 имеют высокую пористость и низкую твердость и поэтому их эрозионная стойкость низкая. Высокая плотность сплавов при относительно низких температурах спекания достигается присадкой к шихте никеля в пределах его растворимости в вольфраме (до 0,3%).

Повышение температуры спекания в вакууме до 1800°С увеличивает пористость сплава W—MgO в результате сублимации. Вследствие такого самоохлаждающего эффекта теплоэрозионная стойкость сплава W—MgO, несмотря на его относительно низкую плотность и твердость, достаточно высокая. Сплавы W-5 и W-6, приближающиеся по плотности к теоретической (0,96—0,98)

Таблица 30 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ, УПРОЧНЕННЫХ ОКИСНЫМИ ФАЗАМИ [78]

Условное обозначение сплава	Сплав	Содержание окисной фазы, % (объемн.)	Оптимальная температура спекания, °С	Время выдержки, ч	Пористость, %	Твердость НВ, кгс/мм ²
W-1	W—MgO	4,5	1450	2	10	315
W-2	W—ZrO ₂	4,5	1550	2	3,7—4,0	368
W-3	W—Al ₂ O ₃	4,5	1550	3	2,36	360—380
W-4	W—HfO ₂	4,5	1750	3	1,75—4,0	350
W-5	W—Cr ₂ O ₃	4,5	1450	2	3,6—4,0	350—380
W-6	W—V ₂ O ₃	4,5	1450	2	3,3—3,5	360
W-7	W—CaO	4,5	1450	2	12—12,5	220

разупрочняются при относительно низких температурах. Сплав W—ZrO₂ в сравнении с вольфрамом характерен более низкой температурой перехода из хрупкого в пластичное состояние ($T_x = 60 \div 80^\circ\text{C}$). Температурный порог хладноломкости сплавов W—Al₂O₃, W—MgO и W—HfO₂ сохраняется на уровне вольфрама или несколько повышается. Сплавы W-2 и W-6 обладают более высоким пределом длительной прочности и ползучести (условным) и большей жаростойкостью, чем спеченный вольфрам. В упрочнении вольфрама окислами играет определенную роль суперпозиция напряжений II рода в матрице и упрочняющей фазе.

Микроструктурное исследование спеченных сплавов W-1 — W-6 свидетельствует о высокой однородности распределения окисных фаз в матрице (рис. 35).

Для всех сплавов характерно равноосное полиэдрическое структурное состояние матрицы независимо от режимов получения сплавов.

С повышением температуры спекания характер микроструктуры сплавов не претерпевает

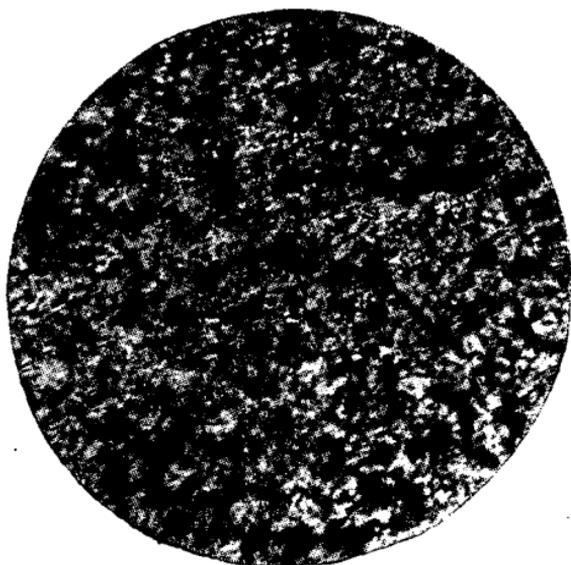


Рис. 35. Микроструктура спеченного вольфрама, содержащего MgO (X500)

существенных изменений. Микроструктурное исследование подтверждает тормозящую роль окисных фаз при собирательной рекристаллизации сплавов на основе вольфрама. В табл. 31 приведены данные по размерам зерен некоторых сплавов, спеченных при различных температурах [78].

Анализ данных таблицы свидетельствует о существенном влиянии природы окисной фазы на рост зерна. В сплавах $W-Cr_2O_3$ и $W-MgO$ наблюдается коагуляция окисной фазы при повышении температуры спекания, сопровождаемая ростом зерна вольфрама. Укрупнение

Таблица 31 РАЗМЕРЫ ЗЕРЕН НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ, СПЕЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ T ($^{\circ}C$) И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ τ (ч), мкм

Сплав	$T = 1450,$ $\tau = 2$	$T = 1550,$ $\tau = 2$	$T = 1650,$ $\tau = 2$ ч	$T = 1850$ $\tau = 2$ ч
$W-MgO$	2	2	4	6
$W-ZrO_2$	3	3	2,7	3
$W-Al_2O_3$	3,7	4,5	4,9	7,0
$W-HfO_2$	2	2	2	2,7

частиц Al_2O_3 в сплаве W-3 может быть вызвано фазовым превращением γ - в α -решетку. Размеры частиц окисных фаз в остальных сплавах W-4÷W-6 или сохраняются стабильными или незначительно увеличиваются. Идентичное состояние наблюдается и с изменением размеров зерна основы сплава. Введением окисной фазы Al_2O_3 достигается повышение температуры рекристаллизации вольфрама на $100-150^{\circ}C$, а окисных фаз ZrO_2 и HfO_2 — примерно на $200^{\circ}C$. Полученные результаты исследований согласуются с данными Джаффи. По данным работы [79], добавки к вольфраму упрочняющих компонентов ZrO_2 , ZrN , TiN , TaN повышают температуру рекристаллизации вольфрама на $200^{\circ}C$. В этой работе сообщается, что дисперсные фазы ThO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 стабильны в процессе вакуумного спекания при $2600-2800^{\circ}C$, в то время как фазы TiO_2 и MgO испаряются, а фазы TiN , ZrN , HfN , TaN , TaC , HfC неустойчивы при спекании в вакууме. По данным того же автора, карбиды бора, тантала и кремния образуют с вольфрамом химические соединения и поэтому не могут быть применены для упрочнения.

Механизм эрозионного износа дисперсно упрочненных окислов вольфрамовых сплавов в условиях горячих газовых средах далеко еще не изучен. Высокие параметры газового потока, температура, скорость газового потока и наличие в нем агрессивных химических компонентов, по-видимому, вызывают химико-механический характер износа материала. Наиболее высокий износ наблюдается у сплавов, упрочненных окислами и имеющих относительно низкую плотность. Дисперсные поры в структуре, если материал не является самоохлаждающим, можно рассматривать как каверны, возникающие в начальной стадии эрозионного износа. Сплавы, приближающиеся по плотности к теоретической или имеющие равномерно рассредоточенные ультрадисперсные поры, являются наиболее теплоэрозионностойкими.

В табл. 32 приведены сравнительные данные по эрозионному износу плоских образцов сплавов W-1 ÷ ÷ W-6 [78].

Таблица 32 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПЛОСКИХ ОБРАЗЦОВ СПЛАВОВ

Сплав	Температура испытания, °С	Давление газа, кгс/см ²	Время, с	Износ, г	Удельный износ, г/с
W	2800	49	9,4	0,434	0,046
W — MgO	2800	63	10	0,137	0,037
W — ZrO ₂	2800	73	10	0,186	0,018
W — Al ₂ O ₃	2800	61	9	0,473	0,052
W — HfO ₂	2800	—	20	0,507	0,025
W — Cr ₂ O ₃	2800	52	20	3,207	0,16
W — V ₂ O ₅	2800	47	19	0,13	0,013
W — CaO	2800	60	20	Большой	

Приведенные данные свидетельствуют о значительном повышении температурной стойкости вольфрама при введении в него окисных дисперсных фаз V₂O₅, HfO₂, ZrO₂, Al₂O₃. Окислы CaO и Cr₂O₃ снижают теплоэрозионную стойкость спеченного вольфрама.

Теплоэрозионные испытания сопел, изготовленных из вольфрама, упрочненного дисперсными окислами ZrO₂, MgO, V₂O₅, HfO₂ на модельном двигателе РДТ показали значительно лучшие результаты в сравнении с соплами из спеченного вольфрама.

Механические свойства при высокотемпературных кратковременных испытаниях и особенно длительных

изучены недостаточно. Наиболее эффективное влияние на повышение высокотемпературной прочности спеченного недеформированного вольфрама оказывают дисперсные фазы ThO_2 , TaC , NbC , HfO_2 , ZrO_2 .

Таблица 33 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОЧНОСТЬ ДИСПЕРСНО УПРОЧНЕННОГО ВОЛЬФРАМА

Сплав	Температура испытания, °С	$\sigma_{\%}$, кгс/мм ²	Сплав	Температура испытания, °С	$\sigma_{\%}$, кгс/мм ²
W—ThO ₂	1370	24,1	W—TaC (0,4%)	1370	47,1
	1650	20,7	То же	1650	21,8
	1925	18,7	W—NbC	1525	35,0
	2205	12,3	То же	1725	12,0
	2420	7,0	» »	2025	7,0

В табл. 33 приводятся данные по высокотемпературной прочности вольфрама, упрочненного дисперсными частицами.

Незначительный эффект упрочнения вольфрама двуокисью тория в области относительно невысоких температур и при малом разупрочнении сплава при высоких температурах (до 2200°С) свидетельствует о термодинамической устойчивости дисперсных фаз ThO_2 . Карбидные дисперсные фазы TaC , NbC более сильные упрочнители до температуры 1500°С. При более высоких температурах карбиды TiC и NbC вступают в реакцию с вольфрамом. Многие проблемы, возникающие в связи с требованиями к материалам с высокой жаропрочностью, металловеды и конструкторы пытаются разрешить за счет вольфрама. Однако из-за своей высокой плотности, хрупкости, низкой жаростойкости и интенсивного разупрочнения выше 1500°С вольфрам не является оптимальным жаропрочным материалом. Например, срок службы неупрочненного спеченного вольфрама с плотностью 0,99 при температурах 1600—1800°С и при напряжениях 5—6 кгс/мм² в 4—5 раз меньше, чем вольфрама, упрочненного дисперсными фазами.

Более перспективными, эффективно упрочняющими вольфрам добавками являются дисперсные фазы, вступающие в слабую химическую регулируемую реакцию с матрицей. Изыскание дисперсно упрочненных сплавов с таким характером взаимодействия матрицы с окислами или другого типа фазами открывает большие перспек-

тивы получения жаропрочных материалов для длительной работы при высоких температурах и напряжениях.

В отличие от технологии изготовления дисперсно упрочненных материалов теплоэрозионного назначения жаропрочные материалы подвергают высокотемпературной обработке давлением. Тщательно смешанные порошки вольфрама со средним размером частиц 1—2 мкм и окислов с размером частиц менее 1 мкм подвергают очистке от окислов восстановлением в токе водорода при температуре 800—825°C. Шихту прессуют на прессе изостатического действия при давлении 2,0—2,5 тс/см².

Высокая плотность заготовок перед экструзией достигается спеканием в две стадии в токе водорода при температуре 1400—1425°C в течение 2—2,5 ч и в вакууме при давлении $4-6 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при 2300—2325°C в течение 2—2,5 ч. Такой режим спекания обеспечивает получение брикетов плотностью более 0,97. При экструзии брикетов с высокой плотностью локальных скоплений частиц второй фазы или зон сегрегации частиц не наблюдается. Экструзия брикетов осуществляется в молибденовых оболочках в диапазоне температур 2100—2300°C с высокими обжатиями (от 6 : 1 до 16 : 1) и скоростями от 80 до 350 м/с. При больших скоростях деформации экструзией при низкой пластичности сплава и неудовлетворительной смазке на поверхности образцов появляются надрывы различной глубины.

Эффективность упрочнения и жаропрочность определяются не только природой дисперсной фазы, но и характером волокон, образующихся из частиц второй фазы. Волокнообразование при экструзии имеет явные преимущества перед другими технологическими методами (например, введение волокон сапфира и др.). Эти преимущества заключаются в простом способе введения второй фазы в матрицу ее равномерном распределении, оптимальном взаимодействии с матрицей, в устранении причин повреждаемости. Оптимальная жаропрочность достигается при максимальном отношении l/d волокон, которое колеблется от 2 до 25. Длительная жаропрочность (100-ч) вольфрама, упрочненного двуокисью иттрия или гафния в количествах до 5% (объемн.), при температуре 1650°C составляет около 6 кгс/мм², т. е. в два раза выше, чем для неупрочненного вольфрама.

Длительная прочность неупрочненного вольфрама и вольфрама, упрочненного W—ThO₂ (2%), W—TaC

(0,38%) при температуре 1480°C, приведена на рис. 36. Отмечается более пологий характер кривой длительной прочности сплава W—ThO₂, что свидетельствует о его преимуществе при длительной работе (свыше 100 ч). При сроке службы, равном 100 ч, значения длительной прочности сплавов W—ThO₂ и W—TaC практически

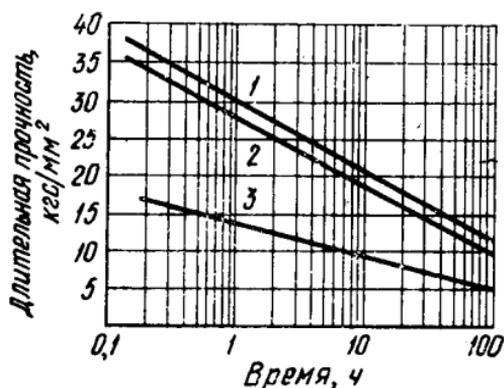


Рис. 36. Длительная прочность неупрочненного и упрочненного вольфрама:
1 — W+1,3% TaC; 2 — W+2% ThO₂;
3 — W спеч

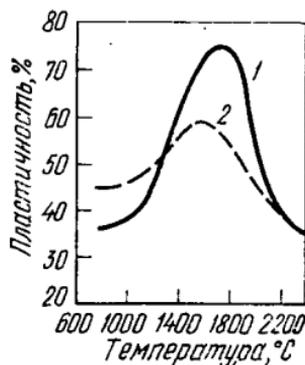


Рис. 37. Пластичность спеченного вольфрама упрочненного (1) и неупрочненного (2):
1 — сплав W+2% ThO₂;
2 — чистый вольфрам

одинаковы. Сплав W—ZrO₂ обладает меньшей длительной прочностью, что объясняется коагуляцией частиц ZrO₂ при высоких температурах в связи с превращением моноклинной двуокиси циркония в кубическую.

Скорость ползучести вольфрама, упрочненного ZrO₂, HfO₂, ThO₂, VO₂, значительно меньше, чем у неупрочненного вольфрама при всех температурах и напряжениях. Сплавы вольфрама, упрочненные дисперсными фазами, относятся к очень малому числу сплавов на основе вольфрама, способных работать длительно в защитных средах или в вакууме при температурах выше 1600°C. После термической обработки при температуре ниже температуры рекристаллизации для снятия остаточных напряжений упрочненный вольфрам с мелким зерном имеет более высокую термостойкость, чем неупрочненный вольфрам.

Сообщения о более низкой термостойкости спеченного вольфрама с более мелким зерном не являются достоверными.

Образцы вольфрама с мелким зерном, как правило, имеют более высокие остаточные напряжения и боль-

шую накопленную внутреннюю энергию. Поэтому в образцах с мелким зерном при воздействии теплового потока чаще образуются трещины, чем в образцах с крупным зерном. После тепловой обработки по режиму нагрев до 1200°C и выдержка 2—3 ч остаточные напряжения снимаются (не полностью) и изделия с мелким зерном работают более надежно, чем аналогичные изделия с крупным зерном.

Наиболее хрупкими являются крупнозернистые рекристаллизованные структуры, у которых протяженность границ на единицу площади зерна минимальная. Такие структуры отличаются и пониженной пластичностью. Влияние дисперсных фаз на пластичность вольфрама (хрома) имеет большое практическое и научное значение. Изыскание методов повышения пластичности вольфрама является одной из проблемных задач физики металлов и металловедения.

Наиболее интересные результаты по изучению пластичности сплава W—ThO_2 (1%) опубликованы в работе [80]. По данным, приведенным на рис. 37, преимущества вольфрамового сплава (по пластичности) по сравнению с чистым вольфрамом проявляется только при температуре испытания выше 1600°C , т. е. в рекристаллизованном состоянии. В области температур $600—1100^{\circ}\text{C}$ вольфрам обладает более высокой пластичностью, чем сплав W—ThO_2 . Однако пластичность вольфрамовых сплавов такого типа не является только функцией природы дисперсных фаз, она зависит также от дисперсности структуры, термообработки и скорости и степени деформации.

Наиболее хрупкие сплавы обычно имеют крупнозернистую структуру и отличаются сильно развитой сегрегацией второй фазы, вызываемой экструзией. При сильной экструзии пористой спеченной заготовки, вследствие различных скоростей деформации зерен основы и внедренных частиц второй фазы, а также их взаимного перемещения, наблюдаются локальные скопления частиц второй фазы, что снижает пластичность сплава. При высоких степенях обжатия экструзию упрочненных сплавов лучше осуществлять в два приема.

Фрактографическими исследованиями была обнаружена деформация частиц второй фазы в вытянутые включения нитевидного типа с соотношением $l:d=$
÷ 25. Повышение пластичности сплава при темпера-

турах выше температуры рекристаллизации связано с торможением роста зерен вольфрама диспергированными фазами и препятствием распространения микротрещин.

13. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

Сплавы на основе вольфрама с высокой плотностью (более 16 г/см^3) находят применение в гироскопах летательных аппаратов, а также для биологической защиты, контейнеров для хранения радия и его соединений и др.¹ Наиболее перспективными материалами для этих целей являются сплавы систем W—Ni—Fe и W—Ni—Cu с добавкой свинца или висмута. Изготовление таких материалов осуществляется только методом порошковой металлургии. Примером высокоплотного сплава на основе вольфрама с плотностью свыше 16 г/см^3 служит сплав следующего состава (% по шихте): 90 W, 6 Ni, 4 Cu [61]. Содержание никеля в сплаве значительно превышает предельную концентрацию его растворимости в вольфраме. Расчетная плотность шихты указанного состава выше 17 г/см^3 . Прессование шихты в брикеты с добавкой 1,5% глицерина в целях предотвращения образования расслоенных трещин осуществляют на гидравлических или механических прессах. Наиболее перспективен метод горячего газостатического прессования, обеспечивающего получение брикетов высокой плотности.

Спекание брикетов осуществляют в две стадии. На первой стадии ($1000\text{—}1100^\circ\text{C}$) при медленном подъеме температуры происходит удаление глицерина, адсорбированных газов и диффузия атомов вольфрама в никель с образованием второй фазы. На низкотемпературной стадии спекания подготавливается процесс сфероидизации и коалесценции пор. Вторую стадию спекания проводят в среде водорода при температуре $1480\text{—}1500^\circ\text{C}$ и выдержке 2 ч. Повышенные температуры интенсифицируют процесс спекания и последний протекает в присутствии жидкой фазы. На этой стадии спекания формируется структура сплава, которая обуславливает его основные физико-механические свойства. Структурное формирование сплава связано с протеканием процессов диффузионного рассасывания вольфрама в никеле, количественного увеличения второй фазы, уплотнения, собирательной рекристаллизации и др.

¹ Пат. (Япония), № 4562, 1967.

Из графической зависимости $\gamma - \tau$ следует, что стабилизация плотности наблюдается после выдержек 2,5—3 ч.

В табл. 34 приведены некоторые свойства сплава W—Ni—Cu.

Таблица 34 СВОЙСТВА СПЛАВА W — Ni — Cu [61]

Рабочая температура, °С	Твердость НВ, кгс/мм ²	$\sigma_{сж}$, кгс/мм ²	Осадки при сжатии, %	σ_b , кгс/мм ²	σ_S , кгс/мм ²
20	224	258	46	62	56
200	200	210	52	50	49
500	135	145	58	44	42
—50	235	260	38	68	61

Сплав W—Ni—Cu характеризуется однородностью структуры и механических свойств. Микроструктура сплава состоит из основы, твердого раствора W—Ni и структурно свободной меди. Характерная округлость зерен вольфрама свидетельствует о протекании рекристаллизационного процесса в присутствии жидкой фазы. Длительное хранение сплава на воздухе не вызывает каких-либо изменений внешнего состояния образцов.

Разновидностью сплава W—Ni—Cu высокой плотности является сплав с добавкой небольших количеств свинца (до 0,3%) или висмута. Свинец в виде PbO вводят в шихту, состав которой идентичен ранее приведенному: 87—91% W, 7—6% Ni, 6—4% Cu. Малые добавки свинца улучшают обрабатываемость сплава резанием. Технологический режим изготовления сплава W—Ni—Cu с малой добавкой свинца, физико-механические свойства и микроструктура тождественны ранее описанным.

Высокоплотный сплав системы W—Ni—Fe несколько отличается от рассмотренных. В металл матрицы, содержащий более 90% W, добавляют порошковую смесь Fe—Ni с весовым соотношением от 23:17—3:7. Шихту после тщательного перемешивания прессуют при давлении около 2 тс/см². Спрессованные брикеты спекают в среде водорода при температуре 1480—1520°C. Железо, как и никель, вводят в малых концентрациях, не превышающих предел его растворимости [0,8% (по массе)], оно интенсифицирует процесс спекания вольфрама, но менее активно, чем никель. Поэтому значительное повы-

шение плотности брикетов при спекании наблюдается в температурной области образования твердых растворов W—Ni, W—Fe.

Микроструктура сплава W—Ni—Fe состоит из зерен вольфрама и твердых растворов вольфрама в никеле и железе. Зерна вольфрама имеют несколько скругленную форму, характерную для рекристаллизованных зерен, образующихся в присутствии жидкой фазы. Спеченный сплав W—Ni—Fe имеет высокую плотность (выше $17,0 \text{ г/см}^3$) и высокие значения σ_b (до 94 кгс/мм^2) и удлинения (до 16%). Высокая пластичность сплава W—Ni—Fe обеспечивается прослойкой твердых растворов, образуемых вокруг зерен вольфрама, ширина которой в локальных зонах достигает 30 мкм . Для биологической защиты от радиации разработан сплав на основе вольфрама концернум-2 с плотностью $18,5 \text{ г/см}^3$ и пределом прочности $70,3 \text{ кгс/мм}^2$. Сплав W-2 имеет самую высокую плотность из всех вольфрамовых сплавов и большую прочность.

14. ПЕНОВОЛЬФРАМ

Большой интерес представляет материал, получаемый из вольфрама, с плотностью меньше $4,5 \text{ г/см}^3$, но обладающий высокой удельной конструкционной прочностью.

Такой материал называется «пеновольфрамом» и разработан лишь в последнее время [81].

В основу технологии получения пеновольфрама положен коллоидно-химический метод, заключающийся в создании стабильных пен на органической основе в сочетании с высокодисперсными порошками вольфрама. С повышением дисперсности коллоидных систем улучшается и дисперсность структуры получаемого материала. Активную роль в образовании пенистой структуры играет и твердая фаза, т. е. исходный порошок вольфрама. Тонкоячеистый, однородный по строению пеновольфрам можно получить только на основе порошка, размеры частиц которого ограничены пределами $1\text{—}5 \text{ мкм}$.

Коллоидно-химический метод позволяет получать пенометаллы на основе любых металлических порошков. Принципиально отличным от коллоидно-химического является метод получения пеноматериалов вспениванием металлических расплавов. Однако этот метод применим только для металлов, имеющих сравнительно невысо-

кие температуры плавления (до 1000°C). Метод заключается в введении в металлический расплав соединений, стабильных при температуре плавления металла и легко диссоциирующих при перегреве с выделением газа. Практически для вспенивания металлических расплавов обычно используют гидридные соединения.

Выделяющийся при диссоциации газ (водород), вспенивая расплав, образует равномерно распределенные пустоты округлой формы, которые вследствие быстрой кристаллизации расплава не коалесцируют и образуют ячеистую структуру. Так как большинство гидридов диссоциирует при температурах более 1000°C, гидридный метод получения пенометаллов не является универсальным и совершенно неприменим для получения пеновольфрама.

Основным преимуществом коллоидно-химического метода является его универсальность, неограниченная возможность получения пенистых материалов из металлов, тугоплавких сплавов и соединений (пенокарбидов, пеноборидов и др.). Практически очень важно, что метод обеспечивает регулирование ячеистой структуры в материалах, дисперсности ячеек (пор), равномерности их распределения в объеме, ажурности металлического каркаса (соотношение толщины стенок и размеров закрытых пор).

Технология изготовления пеновольфрама включает следующие операции: приготовление стабильной пены на органической основе и присадок фракционированного порошка вольфрама, тщательное перемешивание до образования однородной пеномассы, разливку в керамические или гипсовые формы, сушку для придания прочности пеномассе, пиролиз для удаления органических соединений и спекание.

Важным условием получения пеновольфрама высокой удельной прочности является точное соблюдение режима пиролиза органических составляющих пеномасс. Спекание заготовок пеновольфрама после пиролиза осуществляется в высокотемпературных печах, с защитной средой или в вакуумных печах при давлении $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Температура спекания в зависимости от требуемой плотности пеновольфрама находится в пределах 1700—2200°C. В случае присадки никеля в концентрациях, не превышающих 0,3% (по массе), температура спе-

кания значительно снижается и составляет только 1400—1600°C.

Спеченные из пеновольфрама заготовки в зависимости от требований могут быть подвергнуты механической обработке. Плотность и удельную прочность пеновольфрама можно регулировать в относительно широких пределах изменением дисперсности и фракционного состава порошка, его количества, метода получения коллоидно-химической суспензии и режима спекания. Критерием оптимальности подбора указанных физико-химических и технологических факторов является показатель удельной прочности пеновольфрама. Метод получения суспензии и режимы спекания подбирают экспериментально, в зависимости от предъявляемых к пеновольфраму требований.

Характер пеноячеистой структуры при переходе от трехфазного состояния пеномасс к двухфазному или однофазному после технологических операций сушки, пиролиза и спекания сохраняется. При спекании изменяется только общая пористость, которая может регулироваться в широких пределах — от 50 до 80%.

Особенностью пористой структуры являются полная изолированность пор и их сферическая форма. На структуру пеноячеистого вольфрама влияет не только дисперсность порошка вольфрама, но и количественные соотношения порошка вольфрама и коллоидной пены.

Данных по технологии получения пеновольфрама и особенно его свойствам очень мало. Известно, что теплопроводность пеновольфрама в зависимости от его пористости в 8—10 раз меньше, чем у компактного вольфрама. Остальные теплофизические характеристики пеновольфрама и компактного вольфрама идентичны.

Удельная прочность, являющаяся основной характеристикой качества пеновольфрама, превосходит удельную прочность спеченного вольфрама с плотностью, приближающейся к теоретической. Данные по удельной прочности пеновольфрама и спеченного вольфрама с плотностью 0,96 приведены в табл. 35.

15. ПСЕВДОСПЛАВ W — Cu

Псевдосплав вольфрама с медью известен уже довольно давно. Этот сплав нашел широкое применение в виде различных контактов, используемых в различных

Таблица 35 ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ПЕНОВОЛЬФРАМА И СПЕЧЕННОГО ВОЛЬФРАМА [81]

Материал	σ_b , кгс/мм ²	a_k , кгс/см ²	σ_b / γ
Пеновольфрам, $\gamma = 3,03$ г/см ³	9,0—9,5	0,5—0,4	3,5—3
Спеченный вольфрам, $\gamma =$ $= 18,43$ г/см ³	42—41,0	—	2,4—2,3

приборах. В последние годы появились новые области применения этого сплава. Важнейшими из них является изготовление различных сопловых вставок для ракетных двигателей и прессового инструмента для прессования прутков, труб и других изделий из титановых сплавов.

Основным методом изготовления изделий из таких материалов является пропитка пористого вольфрама расплавленной медью. Псевдосплав W—Cu можно рассматривать, как модель двух взаимно проникающих одна в другую фаз, содержание одной из которых — меди — составляет 15—30% (объемн.).

Такая модель подробно рассмотрена в работе [82] и позднее в работе [83].

Материал W—Cu очень поддается механической обработке. Его применение в качестве прессового инструмента дает возможность значительно улучшить качество поверхности изделий, например прутков или труб из обрабатываемого материала, в частности титановых сплавов, и, кроме того, инструмент из псевдосплава W—Cu обладает повышенной стойкостью по сравнению со стандартным инструментом из жаропрочного сплава на никелевой основе.

Важнейшие свойства материалов W—Cu с содержанием 20—25% Cu приведены ниже: плотность 17,5—18,0 г/см³, твердость по HB 285—290 кгс/мм², предел прочности $\sigma_b = 75—80$ кгс/мм², $\delta = 3—5\%$; $\psi = 7—8\%$, $E = 30—32$ тыс. кгс/мм².

16. ПОСЛЕДУЮЩАЯ ОБРАБОТКА ВОЛЬФРАМА И ЕГО СПЛАВОВ

Под последующей обработкой вольфрама и его сплавов подразумевают обработку давлением и резанием спеченных заготовок. Кроме того, к последующей обра-

ботке относится также сварка, которая имеет практическое значение в применении в основном к листовым полуфабрикатам.

Обработка давлением [84]. Возможность обрабатывать вольфрам давлением в значительной мере обуславливается степенью его чистоты и в первую очередь содержанием примесей внедрения — кислорода, азота, углерода.

По данным работы [84], вольфрам отличается хорошей пластичностью и легко поддается обработке давлением, если содержание в нем примесей внедрения не превышает 0,005% O₂, 0,004% N₂ и 0,005% C.

Как уже отмечалось выше, вольфрам обладает достаточно хорошей пластичностью в нагретом состоянии и поэтому его обрабатывают давлением обычно при достаточно высоких температурах (1200—1650°). Одной из особенностей вольфрама является то, что он в процессе обработки довольно интенсивно охлаждается и поэтому обработку следует проводить с максимальной скоростью и с наименьшим числом операций.

Прессовать вольфрам следует после предварительной подпрессовки, которую осуществляют осадкой в контейнере. Такая подпрессовка дает возможность применить в процессе прессования высокие степени деформации (до 90%). Последние необходимы для того, чтобы получить равномерные механические свойства по всему сечению, при малых степенях деформации это не достигается. Удельное давление при прессовании вольфрама составляет 100—180 кгс/см².

Ковка вольфрама возможна только при высокой степени его чистоты. Осуществляют ковку обычно на ротационно-ковочных машинах с обжатиями 5—15%; заканчивают ее при суммарной степени деформации 30%. Горячую ковку вольфрама производят при температурах 1500—1700°C, а в отдельных случаях — даже при 1900—2000°C.

Особенностьюковки на ротационно-ковочных машинах является то, что в металле создается напряженно-деформированное состояние с минимальными растягивающими напряжениями. Вольфрам очень чувствителен в процессековки к температурным изменениям и закаливание в этом процессе приводит к образованию трещин. Температура, при которой происходит ковка, ниже температуры начала рекристаллизации вольфрама. При

ковке на поверхности вольфрамовых прутков появляется достаточно резко выраженная рекристаллизованная структура.

Для снятия напряжений и получения однородной структуры вольфрамовые прутки подвергают неоднократному отжигу при высоких температурах (2000—2500°C). Вольфрам поддается также горячей штамповке, применяемой для изготовления соответствующих деталей. Как правило, горячей штамповке подвергают заготовки, прошедшие предварительно прессование. Горячую штамповку производят в закрытых и полузакрытых штампах при температуре 1600—1800°C.

Прокатку осуществляют обычно при тех же режимах, что и горячую ковку. Допустимая степень деформации за проход составляет 10—15%. Скорость прокатки лежит в пределах 0,5—2,0 м/с. Прокаткой получают лист толщиной 0,15—3,0 мм. Прокатка тонких листов и фольги осуществляется обычно на многовалковых станах с применением промежуточных отжигов. Для такой прокатки целесообразно применение валков из твердых сплавов, поскольку в процессе прокатки тонкого листа и фольги валки испытывают высокие нагрузки.

Проволоку из вольфрама получают волочением откованных прутков. Прутки подвергают волочению через волокна из твердых сплавов и через алмазные волокна до диаметра 8—12 мкм. Температура волочения лежит в пределах 800—550°C в зависимости от диаметра проволоки, причем чем меньше диаметр, тем ниже применяемая температура.

В таких операциях, как ковка, штамповка, волочение применяют смазки. Лучшими смазками являются коллоидальные растворы дисульфида молибдена или графита в воде. Хорошо поддаются обработке давлением и многие сплавы вольфрама, в том числе такие, как сплавы вольфрама с рением. Благоприятное влияние на обрабатываемость вольфрама давлением оказывает рений, который заметно повышает пластичность вольфрама.

Сварка вольфрама [85, 86]. Из всех тугоплавких металлов вольфрам стоит на последнем месте по свариваемости. Наиболее пригодна для вольфрама электронно-лучевая сварка. Характерные особенности такой сварки — очень малая протяженность зоны плавления и отсутствие загрязнений из атмосферы, что как раз созда-

ет благоприятные условия для сварки вольфрама. Качество сварных швов, полученных на вольфраме электроннолучевой сваркой, значительно превосходит качество швов, полученных при других видах сварки. Скорость сварки вольфрама должна быть минимальной. При электроннолучевой сварке рост зерна, по сравнению с ростом при других видах сварки, минимальный. Весьма существенное влияние на свариваемость тугоплавких металлов и, в частности, вольфрама, оказывает степень их чистоты, в особенности по газам. Загрязненный вольфрам сварке не поддается.

Несмотря на определенные успехи в развитии сварки тугоплавких металлов, имеется еще много не изученного в этой области и многое еще предстоит исследовать и разработать.

Глава IV

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ХРОМА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМА

Хром — элемент VI группы периодической системы с порядковым номером 24. Впервые хром, как металл, был выделен Леманом [87] из природного хромата свинца — кроконта ($PbCrO_4$), называвшегося в то время «сибирским красным сцинцом».

Промышленное получение хрома было впервые отмечено в 1886 г. [88] в Швеции.

Хром имеет объемноцентрированную кубическую решетку, изоморфную с α -Fe, V, Mo, W и рядом других металлов.

Физические свойства хрома приведены в табл. 36.

Механические свойства хрома в сильной степени зависят от чистоты металла. При высокой степени чистоты, например у хрома, полученного иодидным методом, наблюдается высокий показатель пластичности. Механические свойства плавленного, электролитического хрома, приведены в табл. 37.

До последнего времени хром использовали в основном как легирующий элемент в сталеплавильном произ-

Таблица 36 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА

Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$	Теплопроводность, кал/см·с·°С
7,2—7,21	2176±10	7,5—10,0	0,20—0,16

Продолжение

Теплоемкость, кал/моль·°С	Скрытая теплота плавления, ккал/моль	Скрытая теплота парообразования, ккал/моль	Удельное электро- сопротивление (20—1600°С), Ом·мм ² /м
5,5—5,9	3,2—3,5	93,5—94,0	0,13—1,5

Таблица 37 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °С	σ_b , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	E , кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	HV , кгс/мм ²
20	25—29	18—20	28000	3—4	3—6	100—120
200	28—30	—	28000	35—40	60—65	—
800	17—19	10—11	25000	70—85	70—90	—
1000	7—9	3—4	23000	60—80	80—90	—
1150	5—7	—	18000	60—90	90—95	—
1500	2—3	—	—	20—30	65—70	—

водстве, и лишь в последнее десятилетие к нему начали проявлять интерес как к конструкционному материалу.

По вопросу создания новых жаропрочных сплавов американские ученые Делер и Дебит [89] считают, что в этом следует отдать предпочтение хрому и что дальнейшее развитие жаропрочных материалов пойдет главным образом по пути создания дисперсноупрочненных хромовых сплавов, причем основным методом для их изготовления, по-видимому, будет порошковая металлургия. Однако применению хрома и различных сплавов на его основе в качестве конструкционного материала препятствовало до последнего времени его хрупкость при комнатной температуре.

Повышенная хрупкость хрома обусловлена в основном наличием в нем различных примесей. Наиболее вредным являются кислород, азот и водород.

С кислородом хром образует ряд окислов, из которых наиболее подробно изучены хромовый ангидрид (CrO_3), закись (CrO) и окись (Cr_2O_3); в оценке числа и состава других окислов твердо установившегося мнения нет. Высший окисел хрома CrO_3 имеет низкую температуру плавления (около 195°C) и отличается малой термической устойчивостью. При нагреве CrO_3 разлагается с образованием ряда промежуточных окислов.

Основной окисел CrO на воздухе неустойчив и быстро переходит в наиболее прочный окисел Cr_2O_3 . Окись хрома имеет плотность $5,21 \text{ г/см}^3$ и температуру плавления в пределах $1990\text{—}2300^\circ\text{C}$. При температуре плавления окись хрома летуча.

Большое химическое сродство хрома к кислороду является отчасти и положительным фактором, так как окислы, образующиеся на хrome, создают защитную пленку, что в свою очередь придает хрому ценное свойство — высокую жаростойкость.

С азотом хром образует прочные нитриды Cr_2N (содержание азота $11,87\%$) и CrN (содержание азота $21,22\%$).

Нитрид хрома Cr_2N имеет температуру плавления 1700°C , а нитрид CrN диссоциирует при 1500°C с образованием Cr_2N . При температуре выше 1100°C идет образование только нитрида Cr_2N .

С водородом хром может образовывать гидриды CrH ($1,9\% \text{ H}_2$) и CrH_2 ($3,73\% \text{ H}_2$). Оба гидрида нестабильны, разлагаются при комнатной температуре (CrH) или же при незначительном нагревании (CrH_2).

Растворимость водорода в хrome растёт с повышением температуры и достигает довольно высоких значений [до 5% (ат.)], однако при умеренных температурах он практически из хрома весь удаляется.

Хром единственный из всех тугоплавких металлов не нуждается в защите от газовой коррозии при высоких температурах. Температура, при которой хром можно эксплуатировать в течение длительного времени без защиты в окислительной атмосфере, лежит в пределах $1150\text{—}1200^\circ\text{C}$. По мере повышения температуры защитная способность оксидной пленки падает; она начинает разрушаться вследствие испарения хрома.

Большой недостаток плавленного хрома и сплавов на его основе — наличие грубой структуры и низкая технологичность. Устранению этих недостатков в значительной мере способствует применение метода порошковой металлургии, который будет подробно описан ниже. Основными методами получения металлического хрома до последнего времени являлись выпечной алюминотермический, печной алюминотермический и печной силикотермический. Однако все они не пригодны для получения хрома, используемого как конструкционный материал, поскольку приводят к получению металла с относительно грубой структурой, отличающегося к тому же плохой технологичностью.

В последнее время все большее признание находит метод порошковой металлургии, который в большой степени позволяет ликвидировать указанные недостатки и получать материал с высокодисперсной и равномерной структурой и хорошей технологичностью.

По-видимому, порошковая металлургия хрома и его сплавов получит в ближайшие годы активное и широкое развитие. Хром и сплавы на его основе — перспективные материалы для применения в виде различных деталей авиационной и ракетной техники, литейных форм, нагревателей электропечей и ряда других изделий, работающих при высоких температурах в окислительной среде без применения защитных покрытий. Максимальная температура для длительной эксплуатации хрома и его сплавов без применения защитных покрытий лежит в пределах 1200—1350°C.

Возможность эксплуатации таких изделий без защитных покрытий обусловлена тем, что на хrome при высокой температуре образуется оксидная пленка, которая играет защитную роль и предохраняет всю массу металла от дальнейшего окисления. При образовании оксидной пленки на хrome сначала образуется слой нитридов, непосредственно прилегающий к металлу. Это вызвано тем, что скорость взаимодействия хрома с азотом выше, чем с кислородом. Процесс окисления хрома может быть изображен следующим уравнением:

$$m^2 = K_{\text{п}} \tau + c, \quad (37)$$

где m — привес, приходящийся на единицу площади;
 $K_{\text{п}}$ — константа параболической скорости окисления;
 τ — время;
 c — постоянная.

При взаимодействии хрома с азотом в равновесных условиях образуется в основном Cr_2N , но при некоторых значениях давления и температуры образуется также и CrN . Механизм взаимодействия азота с хромом сводится к диффузии азота внутрь металла через слой нитрида Cr_2N .

В отличие от константы параболической скорости окисления константа параболической скорости азотирования хрома довольно существенно зависит от температуры. Повышению стойкости хрома окислению на воздухе способствует легирование хрома никелем, редкоземельными металлами, присадка дисперсной окиси маг-

ния, которая, кроме того, способствует рафинированию хромовой матрицы от азота.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ХРОМА

В настоящее время известны два основных метода получения хромовых порошков — гидридно-кальциевый и электролитический. Промышленное применение получил первый метод.

Получение порошка хрома гидридно-кальциевым методом. В СССР этот метод наиболее подробно исследован и разработан в ЦНИИчермете [90]. Исходным сырьем служат окись хрома Cr_2O_3 и гидрид кальция CaH_2 . Процесс восстановления может быть описан следующим суммарным уравнением:



Процесс фактически протекает более сложно, в несколько стадий и в основном так же, как и при получении титанового порошка, за счет восстановления металлическим кальцием, образующимся в результате диссоциации CaH_2 .

Практика получения хромового порошка по этому методу заключается в следующем. Исходную окись хрома Cr_2O_3 тщательно смешивают с гидридом кальция, смесь загружают в реторту и помещают в электропечь, нагретую до 800°C . Далее температуру поднимают до 1150°C и начинается процесс, изображенный приведенным выше уравнением. В результате прошедшей реакции образуется спек, содержащий до 90% (объемн.) CaO . Спек подвергают обработке водой, в результате чего происходит вымывание CaO . После такой обработки, осуществляемой в гидроциклоне, порошок содержит до 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для удаления этого остатка порошок подвергают дополнительной обработке 3%-ным раствором HCl , вновь чистой водой и далее сушке при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в вакууме.

Содержимое примесей в таком порошке следующее: 0,01—0,5% N_2 , 0,05—0,06% C , до 0,25% O_2 , до 0,20% H_2 , до 0,20% Fe , до 0,10% Si и до 0,20% Ni . Как видно, метод гидридно-кальциевого восстановления обеспечивает получение довольно чистого хромового порошка. Насыпная масса такого порошка хрома лежит в пределах 1,75—2,50 г/см³. Основное количество порошка (более

90%) имеет частицы величиной менее 10 мкм. Форма частиц — осколочная. Порошок довольно удовлетворительно поддается прессованию и спеканию.

Получение порошка хрома электролитическим рафинированием. Наиболее простым и освоенным вариантом этого метода является электролиз водного раствора хромовой кислоты. Этот метод детально исследован в работах [91—95] и нашел довольно широкое применение в промышленности.

Электролитом служит обычно раствор, содержащий 250—400 г/л хромового ангидрида и 2,5—4,0 г/л серной кислоты.

Химический состав порошка электролитического хрома следующий: 0,25—0,37% O_2 , 0,01—0,05% N_2 , 0,05—0,06% H_2 , 0,08—0,1% Fe, 0,01—0,03% Si, 0,02—0,025% C, 0,005—0,008% S, 0,005—0,008% P.

Как видно, электролитический порошок хрома чище, чем кальций — гидридный, но все же содержит значительное количество кислорода.

По данным работы [95], содержание кислорода можно снизить, если порошок хрома подвергнуть дополнительной обработке водородом при высокой температуре.

Эта обработка осуществляется при температуре 1300—1350°C в потоке хорошо очищенного и осушенного водорода. Очистку водорода осуществляют силикагелем, фосфорным ангидридом и асбестовой ватой. Процесс дополнительного рафинирования продолжается в течение 50—60 ч. Содержание кислорода после такой очистки уменьшается до 0,002%. По данным работы [95], степень очистки хрома можно повысить (и при этом снизить продолжительность процесса), если температуру поднять до 1550—1600°C и в систему очистки водорода ввести охлажденный до —195°C активированный уголь.

Существуют и другие варианты электролитического метода, в которых применяют различные составы электролитов, например полихроматные растворы и растворы хлорного хрома [96, 97].

Электролитический хром имеет чешуйчатую форму частиц большого размера. Применять такой порошок непосредственно для прессования практически нельзя; его вначале необходимо подвергнуть размолу. Вариантов размола несколько, но наиболее широкое применение получил метод размола в вибрационной мельнице. На производительность процесса размола и степень из-

мельчения существенное влияние оказывают такие факторы, как продолжительность, среда и введение поверхностно активных веществ (ПАВ).

На рис. 38 показана зависимость удельной поверхности размолотого порошка хрома от продолжительности процесса размола в разных средах при соотношении $t : ж : ш = 1 : 1 : 6$.

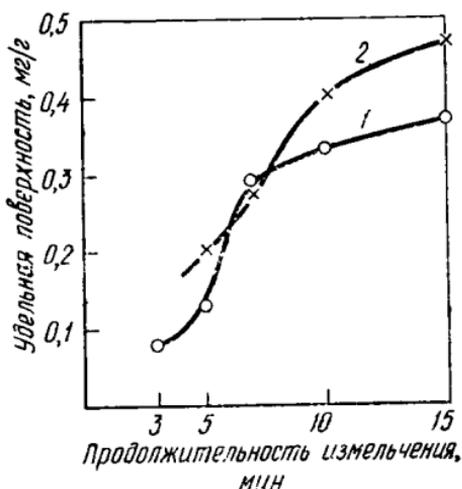


Рис. 38. Зависимость удельной поверхности порошка хрома от продолжительности размола в различных средах:

1 — этиловый спирт; 2 — ацетон

ти процесса размола в разных средах при соотношении $t : ж : ш = 1 : 1 : 6$. Как это видно из приведенных кривых, процесс измельчения идет весьма интенсивно в начальной стадии, а затем довольно быстро затухает. По-видимому, это объясняется тем, что по мере измельчения накапливается тонкий порошок, частицы которого слипаются и образуют на мелющих телах мягкие оболочки, которые снижают интенсивность размола. Измельчение хрома в вибромель-

нице происходит довольно интенсивно, и общая продолжительность процесса для получения порошка необходимой зернистости не превышает обычно 15—30 мин. Удельная поверхность измельченного порошка составляет 0,02—0,03 м²/г.

Как уже отмечалось, на процесс измельчения порошка хрома существенное влияние оказывает среда, в которой происходит размол. В табл. 38 приведены данные по влиянию среды на степень размола исходной крупки хрома.

Таблица 38 УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ ХРОМОВОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ КРУПКИ [97] ПРИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ 30 мин и $t : ж : ш = 1 : 1 : 6$

Этиловый спирт	Ацетон	Четыреххлористый углерод	Бутиловый спирт	Бензол
0,29	0,27	0,27	0,22	0,15

Как видно из этих данных в наибольшей степени размолу способствует этиловый спирт.

В работе [119] было проведено исследование влияния поверхностно активных веществ на процесс размолла хрома в различных средах. Результаты этих исследований показали, что ПАВ оказывают некоторое положительное влияние на интенсификацию процесса размолла, но это влияние в значительной степени зависит от состава среды, в которой производится размол. Порошок, полученный размолом электролитической крупки, отличается некоторыми особенностями. Основные из них заключаются в том, что частицы порошка имеют осколочно-пластинчатую форму (рис. 39) и получаются в довольно силь-



Рис. 39. Общий вид порошка, полученного размолом электролитической крупки:
а — молотый электролитический ($\times 500$); б — гидридно-кальциевый ($\times 1000$)

но наклепанном состоянии, что проявляется, в частности, в повышении микротвердости. Частицы исходной электролитической крупки имеют микротвердость в пределах $100-110$ кгс/мм²; после размолла она повышается до $180-280$ кгс/мм².

Чтобы материал при измельчении в вибрационной мельнице не загрязнялся железом от измельчающих тел, последние должны быть изготовлены из хрома или хромового сплава. Кроме измельчения в вибрационной мельнице, возможно также измельчение с использованием ультразвука, хотя этот способ промышленного применения пока не получил. Ультразвуковой размол исполь-

зуют обычно не как основной процесс, а как дополнительный для измельчения порошка, полученного предварительным измельчением крупки или гидридно-кальциевого порошка.

Для измельчения порошка применяют обычно рабочую чистоту 18—22 кГц, а в качестве диспергирующей среды воду или спирт. Воздействие ультразвука весьма эффективно, и с помощью этого метода можно за короткий промежуток времени (0,5—3,0 ч) получить порошок, у которого удельная поверхность будет превышать исходную в 3—4 раза.

Другие методы получения порошков хрома. Из других методов получения порошка хрома следует отметить восстановление окиси хрома углеродом и восстановление хлоридов хрома магнием.

Первый из них подробно исследован в работах [98, 99]. Недостатком его является то, что он не обеспечивает получения металла достаточно высокой чистоты.

Более перспективен второй метод [100, 101], который обеспечивает получение очень дисперсного и достаточно чистого порошка. Однако этот метод не получил пока промышленного применения.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Спеченные хромовые сплавы можно изготавливать либо из порошкообразной шихты, в состав которой входят порошки отдельных металлов, либо из порошка, каждая частица которого составляет сплав заданного состава.

В первом случае сплав образуется в процессе спекания. Однако не все компоненты могут быть введены таким способом, как например, Al, Si, частицы порошков которых, как правило, покрыты окислами, препятствующими нормальному процессу спекания.

Эти элементы следует в первом способе, т. е. при изготовлении сплавов из смеси отдельных порошков, вводить в виде лигатуры — интерметаллидов типа CrAl_3 , или Cr_3Si , которые обладают высокой хрупкостью и относительно легко поддаются измельчению в тонкий порошок.

Во втором случае порошковые сплавы хрома получают либо дроблением и тонким измельчением литого сплава заданного состава, либо электродуговым распылением быстровращающегося электрода в гелиевой плазме. На

практике применяют пока только первый способ, т. е. хромовые сплавы изготавливают из смеси отдельных порошков.

4. ПРОЦЕССЫ ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ ХРОМА И ЕГО СПЛАВОВ

Гидридно-кальциевый порошок хрома поддается прессованию достаточно удовлетворительно. Размолотый электролитический порошок прессуется значительно хуже, так как он находится после размола в наклепанном состоянии и его величина упругого последствия значительно выше, чем у гидридно-кальциевого порошка, в силу этого прочность прессовок из электролитического порошка ниже, чем из гидридно-кальциевого. На процесс уплотнения при прессовании хромовых порошков существенное влияние оказывает введение в них окислов, в частности Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , причем это влияние различно для различных окислов [102].

Применение MgO способствует улучшению уплотнения порошков при прессовании, а введение окислов Al_2O_3 и ZrO_2 , наоборот, ухудшает уплотняемость порошков.

Введение в хромовый порошок MgO способствует получению брикета с более равномерным распределени-

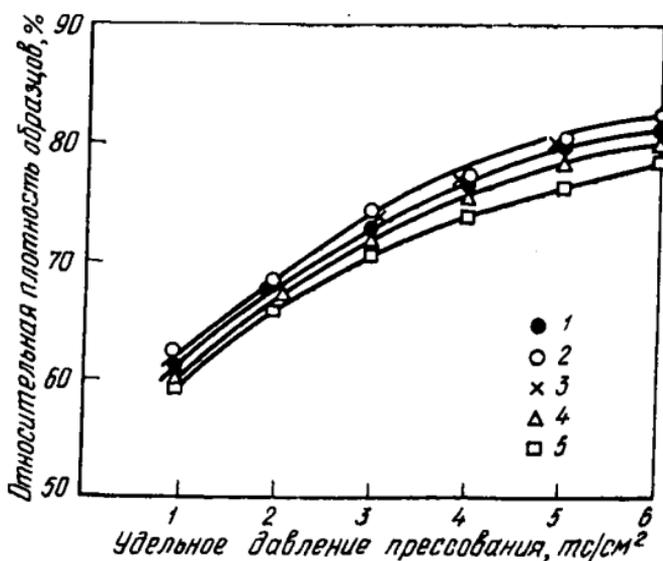


Рис. 40. Влияние удельного содержания MgO и удельного давления на процесс прессования композиций на основе хрома:
 1 — Cr; 2 — Cr + 3% MgO ; 3 — Cr + 5% MgO ; 4 — Cr + 7% MgO ; 5 — Cr + 9% MgO

ем плотности в различных сечениях. В данном случае окись магния действует как сухая смазка, а окислы алюминия и циркония такими свойствами не обладают.

В процессе прессования хромовых порошков по мере возрастания давления происходит накопление микроискажений II рода вплоть до насыщения ими кристаллической решетки основной хромовой матрицы.

На рис. 40 приведены кривые, показывающие влияние окислов на процесс прессования хрома, а на рис. 41 показано влияние окислов на физическое уширение дифракционных линий композиций на основе хрома.

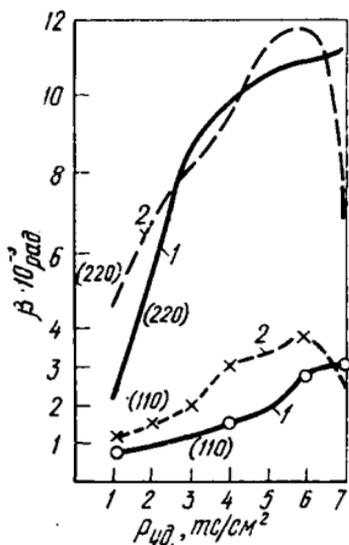


Рис. 41. Влияние удельного давления прессования на уширение дифракционных линий композиций на основе хрома:

1 — хром; 2 — Cr + 9% MgO

Различное влияние окислов Al_2O_3 , ZrO_2 и MgO на уплотнение хромовых порошков, по-видимому, следует объяснять не природой самих окислов, твердость которых примерно одинакова, а различной формой частиц и их различными размерами и, как следствие этого, различным характером распределения.

Начальные величины физических уширений хрома и композиций, содержащих окислы, довольно различны. Это объясняется тем, что при перемешивании шихт $Cr + MeO$ происходит довольно значительный наклеп основных частиц хрома. Чем выше

наклеп исходной шихты, тем ниже интенсивность ее уплотнения. При прессовании порошков хрома и композиций $Cr - MeO$ уплотнение происходит в начальной стадии за счет относительного перемещения частиц, а в последующих стадиях — за счет пластического деформирования и хрупкого разрушения частиц. Влияние этих процессов на различных этапах процесса прессования неодинаково. Введение в хромовый порошок твердых и хрупких частиц окислов оказывает на процесс прессования двойное влияние.

В случае значительного различия в дисперсности матрицы и окислов последние частично заполняют пустоту между частицами порошка матрицы. Это приводит

к повышению плотности навески (повышению насыпного веса). Твердые мелкие частицы окислов, распулягаясь между частицами порошка, способствуют взаимному перемещению более крупных частиц матрицы, особенно на начальной стадии, увеличивая долю перекачывания в процессе уплотнения.

В то же время введение дисперсных окисных частиц повышает локальную неравномерность деформации, что приводит к ухудшению прессуемости. В процессе приготовления шихты $\text{Cr} + \text{MeO}$ и прессования в местах контактов частиц наблюдается деформация частиц порошка, однако вследствие малой поверхности контактов между частицами эта деформация носит весьма локальный характер.

Анализ кривых, приведенных на рис. 40, показывает, что границей между начальной стадией уплотнения порошков хрома и композиций $\text{Cr} - \text{MeO}$ и стадией, при которой происходит насыщение кристаллической решетки микроискажениями II рода (т. е. такой стадией, при которой происходит уже деформация или разрушение частиц), служит давление прессования, составляющее $3-4 \text{ тс/см}^2$.

Формирование заготовок и готовых деталей из порошков хрома и его сплавов может осуществляться также методом шликерного литья. Формы для шликерной отливки изготавливают обычно из гипса. Технология изготовления гипсовых форм достаточно проста и осуществляется при непрерывном быстром перемешивании смеси гипса с водой, причем соотношение между ними колеблется обычно в пределах $4 : 3-5 : 4$.

При перемешивании жидкая масса постепенно густеет и приобретает консистенцию сметаны. Далее эту массу заливают в текстолитовые или деревянные ящики с установленными в них моделями соответствующей формы. Чтобы модели легче извлекались из гипсовой формы, применяют различные смазки; в качестве таковых используют касторовое масло, парафин и другие виды смазки, которые наносят на модели. Процесс твердения гипсовых форм протекает в течение $12-15 \text{ ч}$. Отливки, извлеченные из форм, подвергают сушке при температуре $100-120^\circ\text{C}$ в течение довольно длительного времени ($100-120 \text{ ч}$). Во избежание налипания шликера на рабочие поверхности гипсовых форм последние покрывают бумажной эмульсией.

В качестве дисперсионной среды для изготовления шликера можно применять различные жидкости, и в том числе этиловый спирт, водный раствор поливинилового спирта, водный раствор метилцеллюлозы, дистиллированную воду. Наилучшей средой является этиловый спирт. Соотношение т : ж в шликере может колебаться в широких пределах; для хрома наилучшим соотношением является 4,5 : 1,0—5,0 : 1,0. Порошок хрома или хромовых сплавов (Cr+MgO и др.) вводят в дисперсионную среду при непрерывном перемешивании. Для получения качественных отливок необходимо достаточно большое время затвердевания — не менее 16—18 ч. Для полного удаления влаги отливки подвергают сушке в течение 12—15 ч. Вопросы шликерной отливки металлических порошков освещены в работе [103].

Кроме обычного формования в стальных прессформах и шликерной отливки возможно в принципе также применение и других методов формования заготовок и изделий из порошков хрома и его сплавов — непосредственная прокатка порошков, гидростатическое формование и др., однако эти виды формования пока не получили промышленного применения.

5. СПЕКАНИЕ ХРОМА

Спекание брикетов, спрессованных из гидридно-кальциевого и размолотого электролитического порошков хрома осуществляется в хорошо осушенном и очищенном водороде.

Для предотвращения окисления при спекании хрома и его сплавов спекаемые заготовки засыпают смесью, состоящей из прокаленной окиси алюминия и порошка хрома, причем в этой смеси количество окиси алюминия превышает количество хрома в 6—8 раз. Порошок хрома, входящий в эту смесь, довольно активно поглощает остаточный кислород и влагу из водорода.

Спекание хрома можно осуществлять также в галогеновой среде, содержащей хлористый или бромистый водород [104, 105]. По данным работы [98], начало восстановления окиси хрома возможно при температуре 900—1000°C водородом при содержании в равновесной газовой фазе до 0,01% паров.

В вакууме хром практически не спекают, так как он здесь при температуре спекания довольно активно испаряется.

В ряде работ отмечается, что активизации процесса спекания хрома способствует введение в хромовый порошок различных дисперсных добавок и в особенности MgO.

На процесс уплотнения хромового брикета при спекании так же, как и при спекании других металлов, значительное влияние оказывают температура процесса и продолжительность выдержки при максимальной температуре. На рис. 42 показаны зависимость плотности от

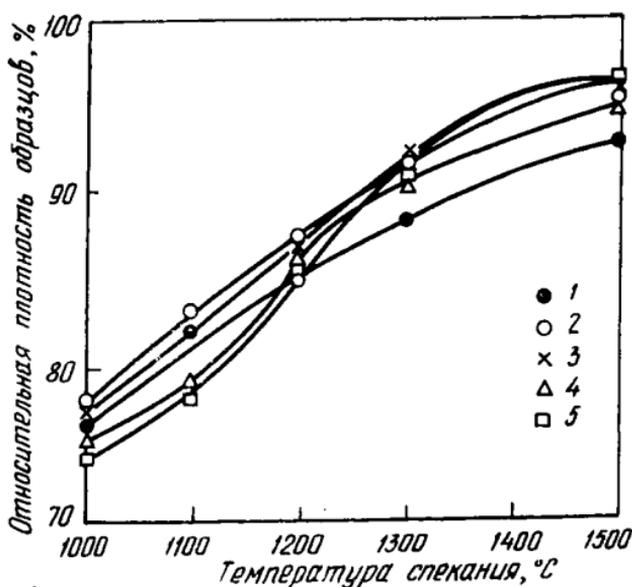


Рис. 42. Зависимость плотности спекенного брикета из материала на основе хрома от температуры. Среда спекания — водород, $\rho=4$ тс/см², $\tau=2$ ч; обозначения см. рис. 40

температуры спекания и влияние на эту зависимость присадки MgO. Активирующую роль добавок окиси магния в процессе спекания хрома можно объяснить следующим.

Как правило, частицы порошков хрома покрыты тонкой пленкой окислов, препятствующих процессу спекания. Окись магния при определенных температурах начинает взаимодействовать с окислами хрома, присутствующими на частицах порошка хрома, с образованием по границам зерен химических соединений типа шпинелей ($MgO \cdot Cr_2O_3$ или $MgO \cdot 2Cr_2O_3$) [106]. Присадка дисперсных окислов, и в особенности окиси магния, оказывает еще одно влияние на процесс спекания: в присутствии окиси магния происходит значительное торможе-

ние собирательной рекристаллизации и структура спеченной композиции Cr—MgO получается значительно более дисперсной, чем спеченного и тем более литого хрома (рис. 43) [118].

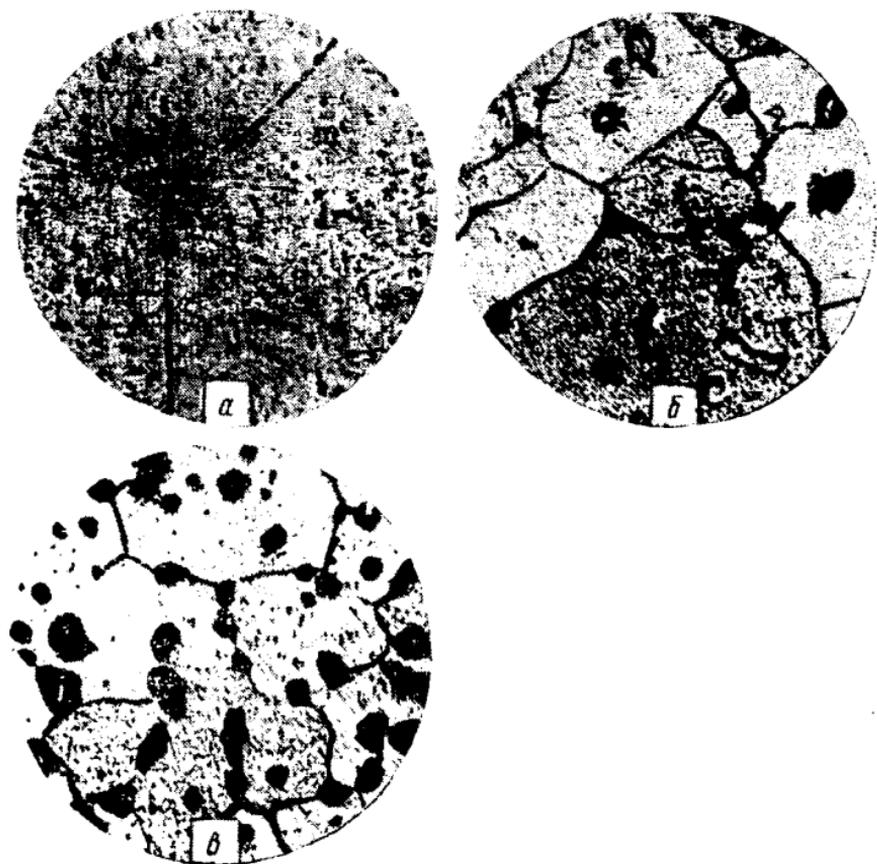


Рис. 43. Микроструктура хрома (X500):
a — литой; *б* — спеченный хром; *в* — спеченная композиция Cr +5% MgO

Оптимальной температурой спекания является 1500—1550°C. На рис. 44 приведена зависимость $\gamma = f(\tau)$ для этой температуры. Как видно процесс уплотнения хрома и его композиций протекает в два этапа, из которых первый продолжается около двух часов и характеризуется интенсивной усадкой. На втором этапе усадка резко падает и после четырех часов практически прекращается. Присадка окиси магния способствует некоторому сдвигу процесса усадки влево, т. е. движение определенной плотности происходит при наличии MgO за более короткий промежуток времени.

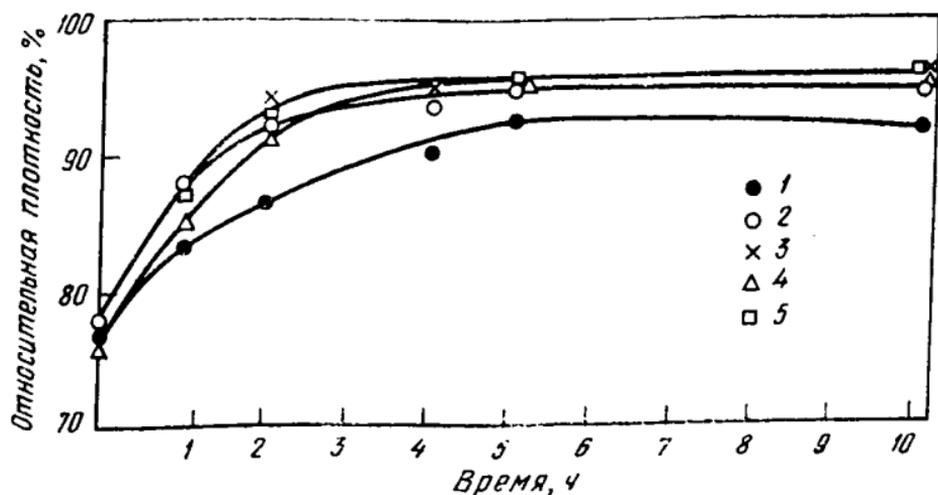


Рис. 44. График $\gamma = f(\tau)$ при температуре 1500°C

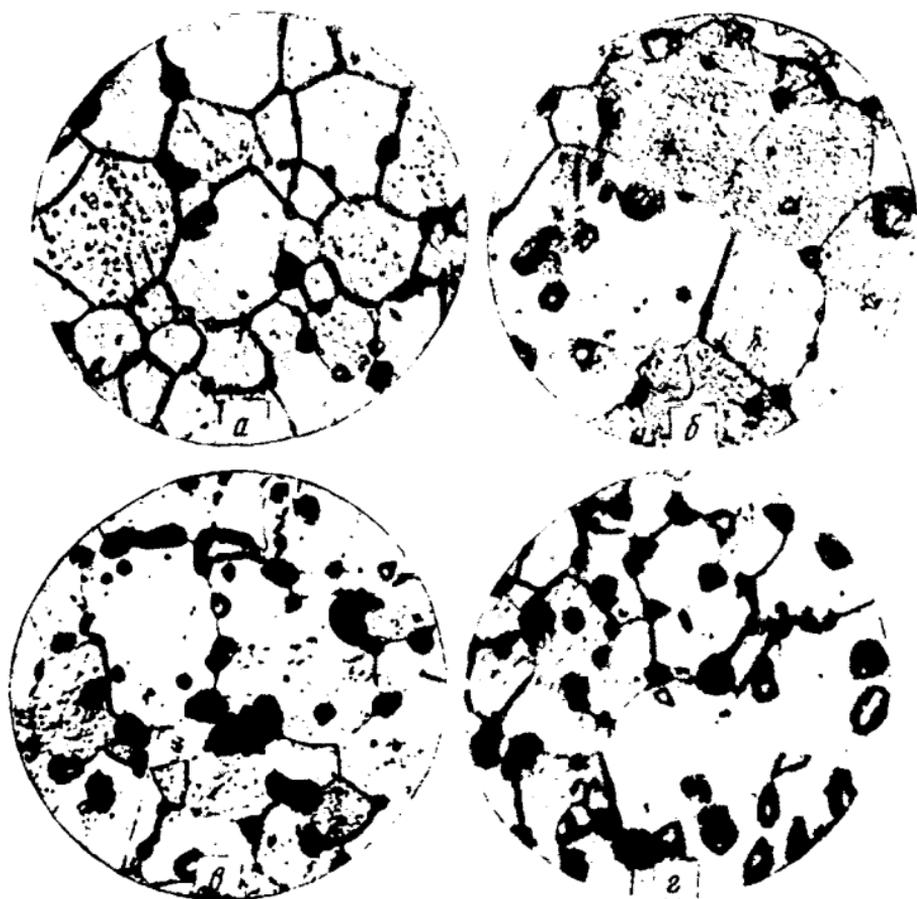


Рис. 45. Микроструктура хрома, спеченного при различном времени выдержки (X500):
 а — хром, спеченный при 1500°C в течение 3 ч; б — хром, спеченный при 1600°C в течение 10 ч; в — композиция Cr + 5% MgO, спеченная в течение 10 ч; г — композиция Cr + 9% MgO, спеченная в течение 10 ч

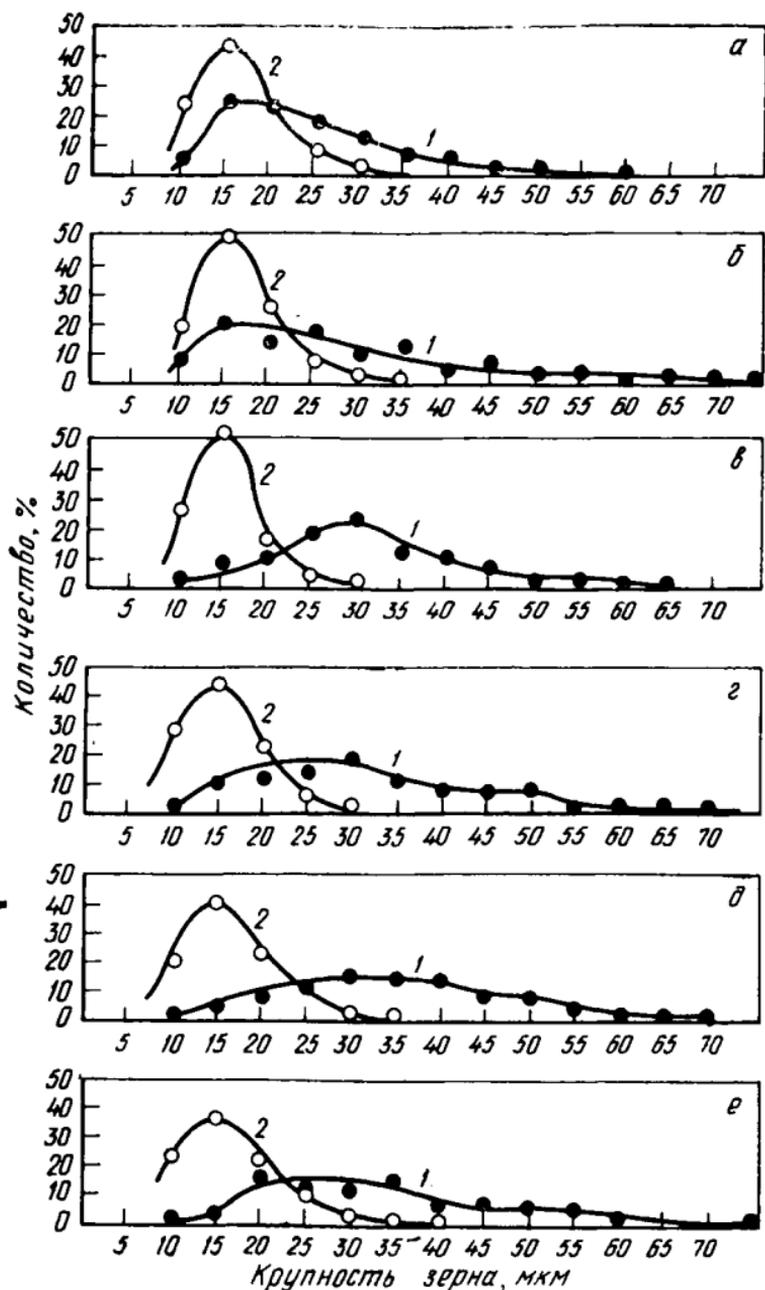


Рис. 46. Гистограммы распределения величин зерен спекленного хрома в зависимости от величины давления прессования порошка. Температура спекания 1500°C , время выдержки 5 ч: а, б, в, г, д, е — давление прессования 2, 3, 4, 5, 6, 7 тс/см² соответственно; 1 — Cr; 2 — Cr + 9% MgO [119]

При значительном увеличении выдержки при максимальной температуре спекания (например, до 8—10 ч) происходит заметное погрубение структуры за счет поглощения мелких зерен (рис. 45).

На процесс уплотнения хрома при спекании существенное влияние оказывает величина давления, при котором формовался брикет. Чем выше давление прессования исходного порошка, тем выше величина микроискажений второго рода, степень дефектности решетки и тем активнее при спекании рост зерен хрома, причем присадка окиси магния замедляет этот рост. На рис. 46 приведены кривые распределения зерен хрома в зависимости от удельного давления прессования образцов.

Приведенные выше зависимости показывают, что процесс спекания хрома в общем протекает так же, как и для многих других металлов.

6. ОБРАБОТКА СПЕЧЕННОГО ХРОМА ДАВЛЕНИЕМ

До последнего времени считалось, что хром относится к числу металлов с весьма низкотемпературной хрупкостью. Существует несколько методов, позволяющих понизить хрупкость хрома. Основными из них являются:

1. Глубокая очистка хромовой матрицы от примесей элементов, образующих твердые растворы внедрения, в особенности азота с помощью введения легирующих металлов, активно взаимодействующих с примесями внедрения.

Для хрома это, в частности [107, 108], такие металлы, как Zn, Hf, Th, Ce, La, Pг. Эти металлы активно очищают хромовую матрицу от азота.

2. Введение в хром различных дисперсных окислов и в особенности MgO. Последняя весьма активно поглощает азот, удаляя его из хромовой матрицы, и значительно повышает технологическую пластичность

3. Формирование путем применения деформации ячеистой структуры [109—111]. Если температура деформации находится в интервале $T_{пл} < T_{деф} < T_{рекр}$, то нарастающие степени деформации при наложении одновременно идущих процессов упрочнения и разупрочнения приводит к образованию ячеистой структуры, которая отличается тем, что ячейки практически свободны от дислокаций. Сочетание этих способов с методом порошковой металлургии обеспечивает получение весьма пластичного хрома, хорошо поддающегося обработке давлением.

4. Легирование хрома элементами VII и VIII групп периодической системы с целью изменения электронной структуры и механизма деформации.

Из всех перечисленных методов наиболее перспективным при изготовлении спеченного хрома является второй, т. е. введение высокодисперсных окислов и в особенности MgO.

Обработка давлением слитков хрома и его литых сплавов описана в ряде работ и довольно широко используется на практике. Сведения об обработке давлением спеченных хромовых заготовок весьма ограничены. Впервые возможность горячей обработки заготовок пресованного и спеченного хрома при температуре 600—1100°C обнаружили Марден и Рич¹.

Позднее Кролль с сотрудниками [112] провели работу по обработке давлением спеченных заготовок, полученных из электролитического порошка хрома; такой порошок ими получен путем размола катодного продукта в шаровых мельницах. Спеченные заготовки, полученные из такого порошка, подвергали дегазационному отжигу в вакууме и далее горячей обработке давлением в металлических контейнерах при 800°C.

В работе [90] показано, что хромовые спеченные заготовки, изготовленные из гидридно-кальциевого порошка, хорошо поддаются ковке, штамповке, горячей экструзии. В работах [113—117] приведены некоторые данные по обработке давлением сплава Хром-30 (99,5% Cr, 6% MgO, 0,5% Ti). По утверждению всех авторов технология изготовления заготовок для дальнейшей обработки давлением ничем не отличается от стандартных методов порошковой металлургии. По имеющимся данным, шихту прессуют при давлении 1,5 тс/см² и спекают при 1600°C в течение 2 ч в вакууме при остаточном давлении 10⁻³ мм рт. ст. При этом заготовки имеют среднюю плотность 5,6 г/см³, что составляет 83% от теоретической. Материал хорошо поддается экструзии и прокатке. Методом выдавливания получают трубы и фольговые заготовки, а прокаткой — прутки и лист. Проводят различные видыковки и высадки, включая обработку с высокой скоростью деформирования.

В работах, выполненных в последнее время в СССР [118—120], показано, что обработке давлением активно способствует введение в порошок хрома окиси магния, которая, как уже отмечено выше, рафинирует основную хромовую матрицу и делает ее более пластичной.

¹ Пат. (США), № 1760367, 1930.

Из спеченного хрома, содержащего дисперсную окись магния, удается получить обработкой давлением (прессованием) прутки, трубы и другие изделия. На рис. 47

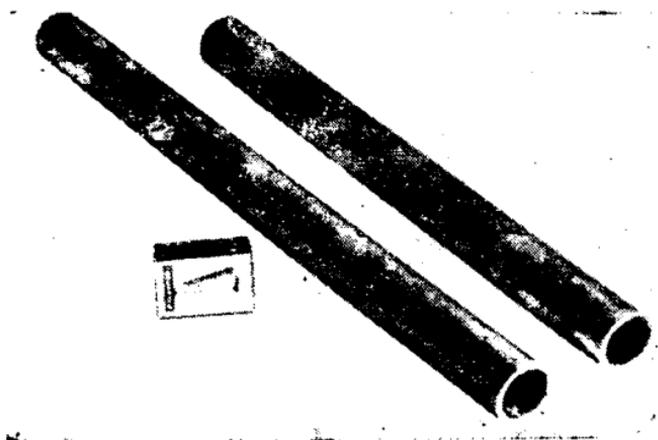


Рис. 47. Общий вид труб, полученных прессованием спеченных заготовок

показан общий вид труб из спеченных заготовок композиции Cr+MgO. Процесс прессования осуществляется при температуре 1000—1200°C.

7. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ХРОМА И ЕГО СПЛАВОВ

Вопросы термической обработки спеченного хрома и сплавов на его основе исследованы пока мало. Некоторые данные получены в последнее время в работе [119].

Термическая обработка спеченного хрома, подвергну-

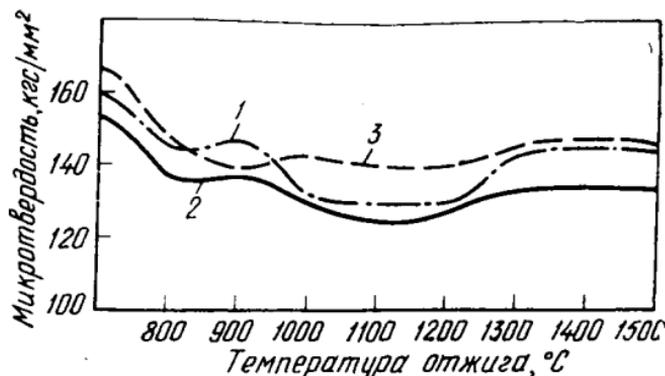


Рис. 48. Влияние температуры отжига на микротвердость деформированного хрома и хрома с различным содержанием MgO; продолжительность отжига 1 ч:
1 - Cr; 2 - Cr + 5% MgO; 3 - Cr + 9% MgO

того деформации, заключается в его отжиге при различных температурах и в течение различного времени. Влияние такой термической обработки проявляется в небольшом изменении микротвердости и в развитии процесса рекристаллизации. Введение различных дисперсных компонентов и в особенности такого, как MgO, оказывает довольно значительное влияние на результаты термической обработки (отжиг).

На рис. 48 приведены графики влияния температуры отжига на микротвердость деформированного спеченного хрома и хрома, содержащего различные количества MgO. Введение MgO тормозит собирательную рекристаллизацию при отжиге, как это видно из микроструктур рис. 49, и оказывает влияние и на механические свойства материала, как это видно из табл. 39.

Таблица 39 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК MgO НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (σ_b , кгс/мм² и δ , %) ХРОМА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ (ОТЖИГА °С)

Материал	Не отожженный		800		900		1000	
	σ_b	δ	σ_b	δ	σ_b	δ	σ_b	δ
Хром	24,3— 25,0	0,6— 0,7	18—22	0	18—22	0	22—23	0
Cr + 5% MgO	24—26	0,7— 1,5	26—28	1,3— 1,5	32—38	5,0— 7,0	35—40	18—21
Cr + 9% MgO	22,0— 24,0	1,0— 2,0	26— 35,0	1,5— 3,0	24,0— 29,0	0,8— 1,5	19,0— 24,0	1,2— 1,4

Продолжение

Материал	1100		1200		1300	
	σ_b	δ	σ_b	δ	σ_b	δ
Хром	32—36	6,0— 7,0	25—26	0	28—34	0
Cr + 5% MgO . . .	35—40	14—18	35—37	8,0— 10,0	35—37	6,0— 8,0
Cr + 9% MgO . . .	22,0— 30,6	1,3— 1,5	19,0— 25,0	0,7— 1,0	30,0— 32,0	0,7— 1,5



Рис. 49. Микроструктура хрома и его сплавов, прошедших отжиг ($\times 300$):
a — хром, отожженный при 1100°C в течение 5 ч; *б* — то же, 10 ч; *в* — хром
 с 5% MgO , отожженный при 1100°C в течение 5 ч; *г* — то же, 10 ч; *д* — хром
 с 9% MgO , отожженный при 1100°C в течение 5 ч; *е* — то же, 10 ч

8. СПЕЧЕННЫЕ СПЛАВЫ ХРОМА

Наиболее широко известным и применяемым в промышленности является американский сплав Хром-30 [115].

В СССР созданы аналогичные сплавы [118, 119], которые прошли соответствующие виды испытаний и заре-

Таблица 40 СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ ВИДОВ СПЕЧЕННЫХ ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ (ОСНОВА — ЧИСТЫЙ ХРОМ) [118]

Сплав	Плотность, г/см ³	Остаточная пористость %	Предел прочности при растяжении, кгс/мм ²			Удлинение при 20°C, %
			20°C	1000°C	1100°C	
Хром-30, деформированное состояние	6,7	—	36—37	12	—	23
ПХМ-5:						
спеченное состояние	6,5—6,6	3—5	22—25	12—14	6—8	1—2
деформированное состояние	6,75	—	35—40	15—18	—	20—23
ПХМ-9, спеченное состояние .	6,5	3—5	28—30	14—17	9—11	1—2

Продолжение

Сплав	Предел длительной прочности (100 ч), кгс/мм ²		Теплопроводимость, ккал/м·ч·°C	Электросопротивление, Ом·см·10 ⁻⁵
	1000°C	1100°C		
Хром-30, деформированное состояние	2,5	—	53 (при 25°C)	4,8
ПХМ-5:				
спеченное состояние	2,5	1,2	—	—
деформированное состояние	2,5	1,2	63 (при 100°C)	4,9
ПХМ-9, спеченное состояние .	4	2,5	—	—

комендовали себя как весьма перспективные для применения в ряде деталей, эксплуатируемых при высоких температурах.

В табл. 40 приведены свойства важнейших видов спеченных хромовых сплавов.

Как видно из таблицы, материалы, представляющие собой систему хром — MgO , не обладают высокими показателями длительной жаропрочности, хотя последняя и превышает примерно в 2,0—2,5 раза длительную жаропрочность чистого хрома. Эти низкие показатели обуславливаются в основном особенностями структуры, недостаточной дисперсностью MgO . Получение высокожаропрочных сплавов на основе хрома возможно путем легирования хромовой матрицы и процесса дисперсионного упрочнения.

Глава V

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Жаропрочные сплавы на основе никеля сегодня основной тип жаропрочных материалов, применяемых в авиационной и ракетной технике и в газотурбостроении. Эти сплавы до последнего времени изготавливали почти исключительно методами плавки с последующей обработкой литых материалов.

Метод порошковой металлургии для изготовления этих материалов до последнего времени считался непригодным и недоступным. Однако первые же работы, выполненные в этой области [121, 122], показали большую перспективность метода порошковой металлургии для изготовления таких материалов.

Жаропрочные никелевые сплавы, получаемые из порошков, обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными сплавами: повышенные механические

свойства, большая технологичность и т. д. Кроме того, новые перспективные сплавы при получении их традиционными способами характеризуются низкой деформируемостью и чрезмерным разбросом свойств вследствие большой структурной неоднородности, так как наблюдающаяся в слитках сегрегация не уничтожается последующей ковкой и термической обработкой.

Теоретически ограничений по размеру полуфабрикатов и изделий, изготавливаемых методом порошковой металлургии, в отношении уменьшения в них сегрегации нет, в то время как с увеличением размера слитка сегрегация увеличивается.

За прошедшие годы достигнут значительный прогресс в области разработки технологии получения металлокерамических никелевых сплавов. Методы порошковой металлургии в будущем должны, по-видимому, занять одно из ведущих мест в технологии производства жаропрочных сплавов.

По мнению Джеймса И. Койна, директора отдела исследований и разработок фирмы Вайман Гордон (США), изготовление деталей из жаропрочных сплавов методом порошковой металлургии может быть одним из решений проблемы создания современных и будущих реактивных двигателей с большой силой тяги и более высокими рабочими температурами. Для деталей подобных двигателей предполагается использование сложнолегированных сплавов, из которых изготовление деталей обычным способом сопряжено с трудностями при ковке и литье из-за склонности к сегрегации легирующих элементов в процессе кристаллизации. Ожидается, что применение деталей, полученных порошковой металлургией, позволит решить эту проблему и будет способствовать более экономичному использованию материалов.

В настоящее время определились два основных пути для изготовления жаропрочных сплавов с использованием метода порошковой металлургии. Один из них заключается в том, что из смеси порошков на основе карбонильного никеля изготавливают обычными методами порошковой металлургии соответствующий электрод или другие заготовки, которые далее подвергают либо вакуумно-дуговому, либо вакуумно-индукционному переплаву.

Основным преимуществом такого метода является

использование карбонильного порошка никеля, обеспечивающего высокую чистоту и, как следствие этого, — высокую пластичность конечного сплава, а также сохранение в расплаве весьма однородного распределения компонентов, вводимых из спеченных электродов.

Вторым путем является изготовление соответствующих изделий непосредственно из порошков жаропрочного сплава, получаемых распылением. При этом методе существенное влияние на качество конечной продукции оказывает качество исходных порошков, которое в свою очередь зависит от многих факторов.

2. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

В литературе рассматривают два метода получения порошков жаропрочных сплавов: способ распыления жидкого металла струей газа и способ вращающегося электрода. О способе вращающегося электрода для получения порошков жаропрочных сплавов в литературе имеются лишь весьма краткие сведения¹ [123]. Значительно более широко освещен способ распыления. Сущность его рассмотрена в главе I.

Этот способ получил наибольшее распространение для изготовления порошков никелевых сплавов. Использование метода распыления производства порошков жаропрочных сплавов описано исследователями в работах [124—130].

Однако до настоящего времени, несмотря на многочисленные работы, многие вопросы до конца еще не выяснены. Нет достаточного научного объяснения связи качества порошков жаропрочных сплавов с технологическими параметрами распыления, не исследована в достаточной степени газодинамика процесса их получения и т. д.

Метод распыления жаропрочных сплавов позволяет производить порошки с весьма малыми размерами частиц; в этих порошках доля высокодисперсной фракции (—325 меш) достаточно велика [131].

Однако требования к гранулометрическому составу порошков жаропрочных никелевых сплавов, по-видимо-

¹ Пат. (США), № 3099041, 1965.

му, не настолько жесткие, как к порошкам других материалов.

Для обеспечения достаточного выхода мелких фракций металл перед выпуском его из печи должен быть существенно перегрет. По данным работы [129], выход порошка сплава Удимет-700 крупностью частиц ≈ 200 мкм значителен лишь в том случае, если перегрев составляет более 90°C . С увеличением перегрева до 260°C выход такого порошка увеличивался.

В связи с необходимостью существенного перегрева металла перед распылением можно было ожидать повышенного упара легирующих элементов, содержащихся в сплавах. Однако состав сплава Удимет-700 практически не изменялся. Содержание титана оставалось стабильным. Содержание алюминия как более активного элемента несколько уменьшилось. При увеличении перегрева с 93 до 316°C концентрация алюминия в порошке снизилась с $3,72$ до $3,44$.

Увеличение перегрева увеличивает текучесть жидкого металла, что приводит к увеличению сферидизации порошков и выхода мелких фракций [129]. Однако повышенный перегрев ведет и к увеличению загрязненности металла в результате растворения в нем газов и разъедания огнеупорных материалов.

При производстве порошков жаропрочных сплавов предпочтение следует отдать вакуумной плавке. При плавке на воздухе возрастает окисленность металла, что приводит к нестабильности химического состава порошков и большему содержанию в них газов.

В опубликованных работах подчеркивается влияние чистоты порошков на качество готового никелевого сплава [125].

Метод вращающегося электрода обеспечивает сравнительно меньшее содержание газов в порошках. Американская фирма Виттакер сообщает о жаропрочном сплаве Удимет-700, изготовленном из порошков, полученных методом вращающегося электрода, с содержанием $0,006\%$ O_2 .

Лучшие результаты по чистоте порошков получены при распылении нейтральным газом при давлении 7 ат. Для распыления сплава Удимет-700 были опробованы три различных газа-носителя: воздух, аргон, азот. Порошки значительно различались между собой. Минимальное содержание кислорода отмечено в порошках

после распыления азотом (0,025%), максимальное — в случае распыления воздухом (0,044%). При распылении аргоном содержание кислорода в порошках составляло 0,033%.

Отмечается, что максимальная концентрация кислорода, равная 0,03%, и суммарное содержание примесей, составляющее 0,05%, допустимы в жаропрочных никелевых сплавах.

Существенное значение имеет и длина пролета частиц (расстояние от сопла до водной поверхности). Было отмечено, что когда это расстояние составляло 0,91 м, сплав содержал больше кислорода (0,053%), чем при расстоянии 3,65 м (0,038%).

При изготовлении порошков жаропрочных сплавов использование воды в качестве охлаждающей среды не является лучшим решением. Несмотря на то что вода обеспечивает наиболее высокую скорость кристаллизации и охлаждения металла, она вместе с тем представляет собой сильно окисляющую среду. Были сделаны попытки снизить окислительный потенциал воды введением различных добавок. Однако это не дало должного эффекта. Поэтому в работе [124] целесообразность применения воды в распылительных установках ставится под сомнение.

Из работы [128] следует, что при получении порошков высококачественных сталей и сплавов частицы не охлаждаются водой. Капельки из стали затвердевают во время свободного падения через камеру распыления.

При сравнительной оценке метода сушки порошков Удимет-700 (после распыления в воду) в сушильной печи в атмосфере воздуха, в вакууме и в вакууме после промывки ацетоном не обнаружили существенных различий в содержании газов (содержание кислорода соответственно составляло 0,0449, 0,0454 и 0,0444%) [124]. Поэтому рекомендуется сушку производить обычным способом.

Окислы, которые образуются на поверхности частиц во время распыления, можно удалять химической обработкой или холоднотруйным измельчением. Последний способ, по-видимому, является более эффективным. Он получил практическое применение в Бельгии, Швеции и некоторых других странах.

В работах [132, 133] рассматриваются преимущества холоднотруйного процесса измельчения порошков,

при котором используют давление высокоскоростной газовой струи для разбивки металлов и сплавов о закрепленную мишень.

Исходный материал подают в генератор дутья, где газ сжимается до требуемого давления. Затем материал с определенной скоростью поступает к камере дробления. Скорость его поступления превышает скорость звука. Порошок транспортируется газом, давление которого составляет 70 кгс/мм^2 или еще больше. В камере дробления поддерживается небольшой вакуум; материал здесь ударяется о закрепленную мишень и измельчается.

Далее измельченный материал попадает в первый классификатор, где крупные по размеру частицы отделяются и возвращаются в камеру дутья. Приемлемые по размеру частицы отделяются во вторичном классификаторе и коллекторе мелочи. На рис. 50 приведена принци-

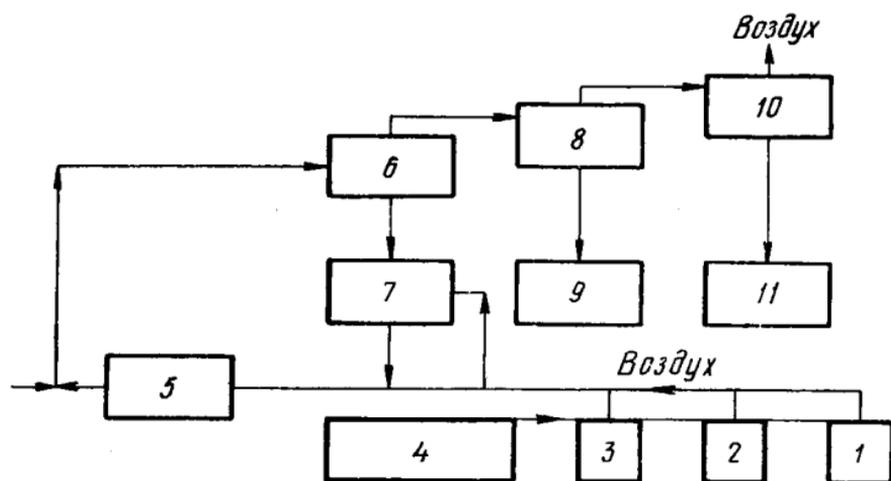


Рис. 50. Схема процесса холоднотруйного измельчения порошков: 1 — ресивер; 2 — фильтр; 3 — градирня; 4 — компрессор; 5 — камера дробления; 6 — первичный классификатор; 7 — бункер возврата и исходного материала; 8 — вторичный классификатор; 9 — окончательный продукт; 10 — сборник для «мелочи»; 11 — свертонкий порошок

пиальная схема установки холоднотруйного дробления.

Благодаря сильному охлаждению материала за счет адиабатического расширения газа при входе в камеру дробления происходит охрупчивание металла и тем самым облегчается его измельчение. Загрязнение порошка исключается. Циркулирующей средой может служить

воздух или любой инертный газ. Соответствующая наладка классификаторов позволяет отделять желаемые фракции.

К исходному материалу не предъявляют специальных требований (по морфологии, форме частиц и др.) Измельчать можно не только хрупкие, но и пластичные материалы. Размеры исходных частиц материала не должны превышать 5 мм.

Холодноструйное дробление обеспечивает удаление окислов с поверхности частиц металла, так как они более хрупкие и легкие, чем основной металл, поэтому окислы разрушаются в тонкую пыль при ударе, и далее эту пыль собирают отдельно в коллекторе мелочи. В слу-

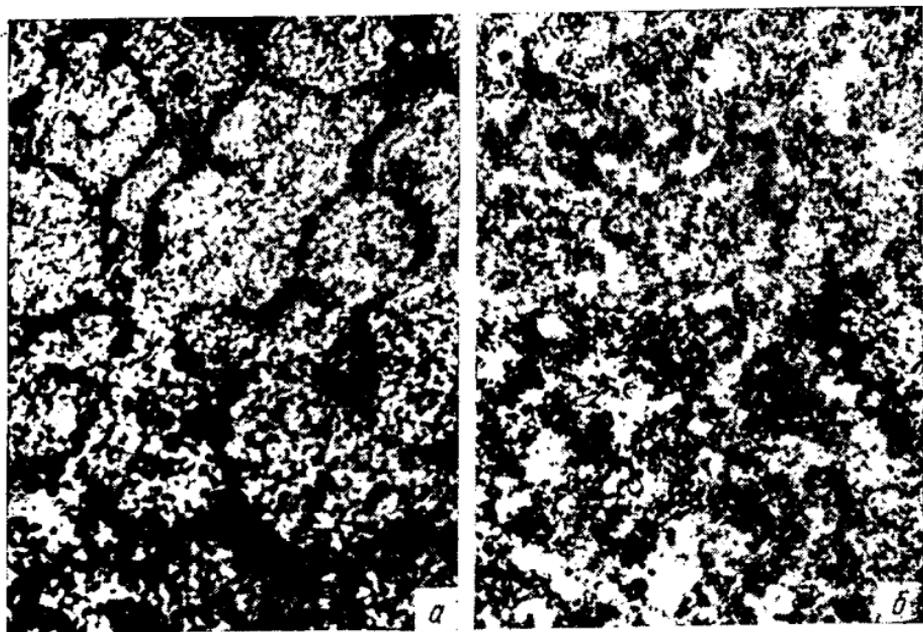


Рис. 51. Микроструктура сплава, полученного из исходных порошков (а), и из порошков, подвергнутых холодноструйному дроблению (б)

чае применения инертного газа предусматривают его регенерацию.

Холодноструйное дробление целесообразно применять и для порошков, получаемых распылением. Во-первых, этот метод может обеспечить получение более тонкого порошка, чем при распылении (до 5—10 мкм и менее). Во-вторых, он решает проблему отделения окислов. На рис. 51 показано, насколько улучшается структура сплавов при использовании порошка, подвергнутого дроблению. В-третьих, в результате дробления порошки пере-

стают быть сферическими и, как следствие этого, лучше прессуются.

Этот способ особенно перспективен при получении жаропрочных сплавов на основе никеля. Решение получают основные проблемы, связанные со сферичностью порошков и крупными размерами частиц порошков. Сплавы хорошо спекаются при более низких температурах. Из таких порошков непосредственно получали турбинные лопатки.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Для получения порошковых изделий из никелевых сплавов используются две схемы. Наряду с традиционной схемой порошковой металлургии (распыление — прессование — спекание) весьма перспективной оказалась схема, предусматривающая горячую деформацию спеченных заготовок.

Данных о технологических характеристиках порошков жаропрочных сплавов в литературе мало. Так, в работе [128] показано изменение насыпной массы порошков в пределах 2,24—5,07 г/см³ в зависимости от размеров частиц.

Порошки никелевых сплавов с частицами сферической или неправильной формы должны обладать достаточной пластичностью вследствие быстрого охлаждения частиц из расплавленного состояния. При этом подавляются процессы ликвации и распада твердого раствора. Следует ожидать также хорошей прессуемости таких порошков.

Однако есть сведения [126], что для получения достаточно прочных прессовок давление прессования должно составлять более 6 тс/см², что, по-видимому, связано с наличием окисных пленок на поверхности частиц. Полученные методом электродугового распыления быстро вращающегося электрода порошки сферической формы в холодном состоянии практически не поддаются прессованию.

Существует мнение [130], что развитие промышленного производства изделий из порошков жаропрочных сплавов сдерживается отсутствием чистых (неокисленных) порошков. Окисные пленки на поверхности частиц

образуются во время их получения. Тонкие пленки образуются даже при комнатной температуре. Наличие окисных пленок, наряду с ухудшением прессуемости порошков, не позволяет получать изделия с воспроизводимыми свойствами.

По мнению металлургов авиационной фирмы Пратт и Витней [133], производство порошков, их сбор и уплотнение должны производиться таким образом, чтобы исключить окисление частиц. Металлурги этой фирмы предложили осуществлять получение, сбор и уплотнение порошка в инертной среде, чтобы полностью избежать атмосферного воздействия.

В работах [121, 122] весьма подробно исследован процесс спекания прессовок из жаропрочных никелевых сплавов. Порошки хорошо спекаются в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Температура спекания должна быть достаточно высокой и изменяться в узком интервале ($1275-1305^{\circ}\text{C}$). Верхний предел ограничен возможностью образования жидкой фазы. Время выдержки оказывает решающее влияние на свойства. Это время изменяется в очень широком интервале (от 2 до 20 ч) [122]. Плотность сплавов после спекания была высокой и составляла $7,85-8,1$ г/см³.

По данным работы [134], для уплотнения порошков никелевых сплавов опробовали несколько методов: вакуумное горячее прессование, ковку в оболочке, экструзию, горячее изостатическое прессование. Наилучшими свойствами обладали экструдированные порошковые сплавы.

Для материалов, которые плохо поддаются прессованию, рекомендуется горячее прессование при высоких давлениях [130]. Минимальное давление здесь составляет $0,5$ тс/см². При более высоких давлениях возможно быстрое и полное уплотнение порошков жаропрочных сплавов, тугоплавких металлов и т. д., которые трудно формуются в холодную. Благодаря высокому давлению температура, требуемая для горячего прессования жаропрочных материалов, может быть снижена на несколько сот градусов, т. е. становится возможным получить материал с мелким зерном и предотвратить улетучивание компонентов с высокой упругостью пара. При горячем прессовании, как правило, плотность достигает 99% от теоретической. Для получения высокой плотности необходимо уменьшить содержание газа в порошках. При

проведении процесса в вакууме плотность получается высокой.

Для получения порошковых сплавов по технологии, предусматривающей горячую деформацию, операции прессования и спекания иногда опускают [127]. В этом случае экструзии через матрицу подвергают свободно насыпанный в стальной контейнер порошок после небольшого его уплотнения (до 60%).

Результаты тщательного исследования получения компактного сплава Астролой, наиболее перспективного дискового материала, приведены в работе [130]. Сферические порошки, полученные в полностью инертной атмосфере и содержащие не более 0,01% O₂, имели тонкую дендритную структуру; крупность около 90% частиц составляла 60—450 мкм. Сочетание частиц различных размеров обеспечивает большую плотность прессовок (табл. 41).

Таблица 41 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКА СПЛАВА АСТРОЛОЙ

Форма частиц	Микроструктура	Содержание кислорода, %	Содержание азота, %	Содержание частиц (%) различных фракций			
				-450+160	-160+60	-60+40	-40
Сферическая	Литая	0,003— 0,0095	0,005— 0,005	25—33	65—55	5—9	5—3

Заготовки диаметром 63,5 и высотой 89 мм получали методом горячего прессования. Уплотнение производили в матрице, нагретой до требуемых температур при помощи внешнего индуктора (рис. 52) при давлении прессования 1,75—2,80 тс/см²; плотность заготовок составляла 98—99,9% от теоретической.

Для получения поковок диаметром более 100 мм порошок перед горячим прессованием помещают в контейнер из нержавеющей стали, который потом вакуумируют и запаивают.

Плотность засыпанного порошка колеблется в пределах 65—70%.

Заготовки, полученные горячим прессованием, обычно подвергают далее осадке в интервале температур 1036—1232°C, заготовки, сформованные из порошков без оболочки, имеют пористую внешнюю поверхность, указы-

вающую на неполное уплотнение. Однако эта пористость залегает не глубоко и ее удается удалить механической обработкой. При такой технологии значительно возрастает содержание кислорода (приблизительно в два раза по сравнению с исходным порошком).

При осуществлении операции осадки сплава Астролой, полученного из порошков, степень осадки находится в пределах 83—85% при нагреве заготовок до температуры 1036—1232°C.

Наиболее совершенным промышленным способом является способ изостатического горячего прессования заготовок из порошков, в том числе из порошков жаропрочных сплавов, который был впервые разработан фирмой АСЕА (Швеция). Способ вначале предусматривал изготовление порошков быстрорежущих сталей, затем получил распространение и для других материалов.

При изостатическом прессовании различают способы холодного и горячего прессования. Холодное изостатическое прессование применяют главным образом для прессования порошков, которые могут быть сформированы и при обычных способах прессования. Порошок помещают в форму из податливого материала, которая имеет форму готового изделия. Форму с порошком подвергают давлению жидкости. В качестве среды давления применяют масло или водо-масляную эмульсию (рис. 53). По сравнению с обычным прессованием гидростатическое прессование для получения одинаковой плотности требует меньшего давления (рис. 54). Дальше прессовку спекают в обычных условиях. Благодаря равномерной плотности время спекания может быть сокращено.

При изостатическом горячем прессовании или спекании под давлением обычно предварительно вхолдную отпрессованный порошок помещают в металлической оболочке в камеру давления и подвергают одновремен-

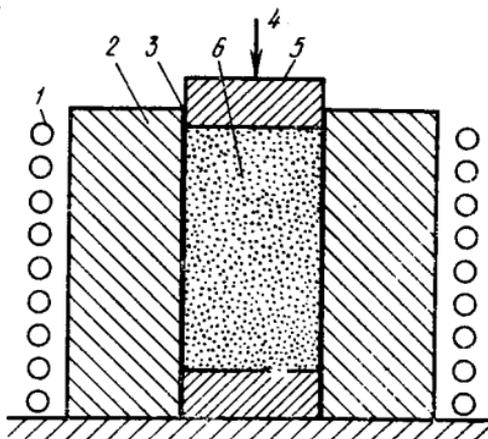


Рис. 52. Схема горячего прессования сплава Астролой:
1 — индуктор; 2 — матрица; 3 — изолирующий слой; 4 — нагрузка; 5 — пуансон; 6 — порошок

ному воздействию давления и повышенной температуры. В качестве среды давления применяют инертный газ (аргон).

Сочетание высокой температуры и давления способствует активному спеканию. Становится возможным по-

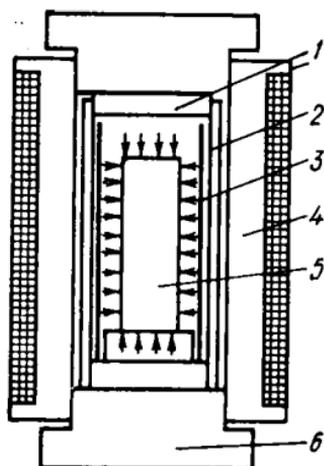


Рис. 53. Схема установки гидростатического прессования:

1 — крышка; 2 — оболочка; 3 — печь; 4 — камера давления, обмотанная проволокой; 5 — прессуемое изделие; 6 — крышка камеры

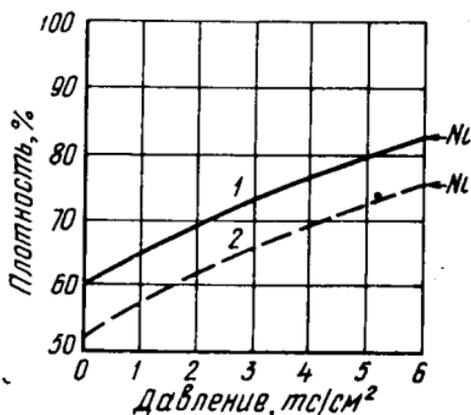


Рис. 54. Плотность материалов, полученных гидростатическим и обычным прессованием порошков: 1 — гидростатическое прессование; 2 — прессование в стальной пресс-форме

лучение теоретической плотности при значительно более низких температурах по сравнению с обычным спеканием при атмосферном давлении или в вакууме. Эта плотность достигается уже при температурах, составляющих 0,5—0,6 от значения температуры плавления. Этим можно предотвратить рост зерен.

Сферические частицы в состоянии насыпки имеют очень низкую теплопроводность. Чтобы время изостатического горячего прессования максимально снизить, необходимо увеличить контактную поверхность частиц. Этому благоприятствует предварительное холодное прессование при давлении 4000 ат. Помещенные в металлическую капсулу порошки, уплотненные в холодную в гидростате, нагревают до температур 400—500°C при непрерывном вакуумировании. Затем капсулу закрывают и температуру поднимают до 1150°C.

Окончательное уплотнение производят в изостате горячего прессования при температуре 1100°C и высоком

всестороннем давлении 1000 ат. После прессования заготовку массой до 1,5 т (для быстрорежущей стали) транспортируют в кузнечный или прокатный цех.

Фирма АСЕА изготавливает в промышленном масштабе прессы изостатического прессования различной мощности. В настоящее время этой фирмой создается пресс с диаметром прессовки до 570 мм и длиной до 2300 мм.

Новый способ производства заготовок под штамповку методом порошковой металлургии имеет следующие преимущества [126]:

1) возможность применения более грубых фракций порошков;

2) низкую температуру спекания и отсутствие необходимости высокого уплотнения порошкового материала при использовании предварительно легированных порошков;

3) возможность перехода от одноосного прессования к изостатическому, благодаря чему могут быть получены заготовки больших размеров и сложной конфигурации;

4) экономический выигрыш при использовании одновременного спекания и нагрева заготовок под штамповку;

5) улучшенную ковкость заготовок.

Считается допустимой 15—30%-ная пористость (по объему) заготовок. Для обеспечения требуемых размеров готового изделия, плотности и отсутствия облоя масса заготовок должна быть выдержана в пределах $\pm 1\%$. Характерно, что недеформируемый сплав Инконель-713с можно штамповать только из порошковых заготовок. Заготовки плотностью 95% получали из легированных порошков при прессовании в штампе под давлением 6300 кгс/см^2 и спекании в вакууме при 1300°C в течение 2 ч. Заготовку нагревали до 1150°C и быстро штамповали с 30%-ным обжатием за 4 удара.

Американская фирма Федераль модуль корп. опубликовала результаты опытов по получению методом порошковой металлургии сверхпластичных жаропрочных сплавов А-286, Хастеллой Х, АF-2-YDA, Астролой, IN-100, Маг-М-302, Х-40 и 8-816 [130]. Распыленные в струе инертного газа (аргон, азот, гелий) частицы с размером $\approx 100 \text{ мкм}$ и менее, содержащие не более $10^{-4}\%$ O_2 , насыпают в стальной контейнер (плотность засыпки 60%) и нагревают и прессуют через матрицу. После

прессования оболочку удаляют механическим или химическим способом. Нижний температурный предел нагрева заготовок перед пластической деформацией вдвое меньше абсолютной температуры плавления.

4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Метод порошковой металлургии представляет особый интерес в применении к сложнолегированным жаропрочным сплавам на никелевой основе в связи с возможностью предотвращения образования грубых ликвационных скоплений карбидов, карбонитридов и других стабильных соединений. Решить эту проблему в обычных условиях производства поковок из слитков, особенно крупных, пока не представляется возможным.

Применение порошковых никелевых сплавов в качестве материалов для деталей газотурбинных двигателей (диски, лопатки) весьма перспективно. В результате их замечательных структурных особенностей появляется возможность изготовления методом горячего деформирования изделий из сплавов, которые в обычном состоянии имеют низкую технологическую пластичность. Отличительная особенность спеченного материала — высокая структурная однородность и мелкие размеры зерен.

Сообщается [130], что заготовки из сплавов Астролой и Инконель-100 массой до 100 кг экструдировали на прутки диаметром до 190 мм и затем ковали на диски для компрессоров. Эти сплавы по размеру зерен, структурной однородности и отсутствию сегрегации элементов превосходят стандартные сплавы. В процессе экструзии при 1050°C происходит рекристаллизация, однако размер зерна остается достаточно мелким (около 0,5 мкм) [131].

Чрезвычайно мелкозернистая структура в сочетании с незначительной ликвацией и низким содержанием кислорода (менее 0,01%) сообщает материалу свойство сверхпластичности. Материал легко поддается деформации и механической обработке. Для получения сверхпластичного состояния материал должен быть гомогенным и свободным от загрязнений при диаметре зерна менее 2,5 мкм. Зерно не должно иметь заметной склонности к росту при температуре деформации. Эти условия соблюдаются в порошковых металлах, где гетерогенность су-

ществует только в микромасштабах, в отличие от слитков, где имеет место макрогетерогенность. При последующей термообработке в результате роста зерна пластичность несколько снижается, повышается прочность сплава. Способность к росту зерна связана с пониженной концентрацией газов, особенно кислорода, и других примесей. При термообработке зерно увеличивается почти в 150 раз.

По данным работы [123], заготовки различных сплавов, полученные прессованием через матрицу свободно насыпанного в стальную оболочку порошка, имели чрезвычайно мелкозернистую структуру, благоприятную для сверхпластичности.

По окончании деформации в условиях сверхпластичности готовую деталь, например из сплава Нимоник-100 [123] нагревают для того, чтобы вызвать рост зерен. Крупные зерна устраняют эффект сверхпластичности, благодаря чему готовые изделия (например, турбинная лопатка) становятся пригодными для работы при высокой температуре.

Механические свойства спеченного порошкового материала существенно зависят от остаточной пористости. Увеличение времени выдержки при спекании даже тогда, когда плотность уже существенно не изменялась, приводит к повышению механических свойств. Высокая длительная прочность отмечалась только в случае выдержки более 12 ч при температуре около 1300°C.

Ударная вязкость и усталостные характеристики спеченного сплава Нимоника-100 несколько ниже, чем компактного. Термостойкость металлокерамического материала выше, чем литого.

Однако картина коренным образом меняется, если сплав подвергнуть деформации. Так, например, порошковый сплав Инконель-100, деформированный в горячем состоянии, в термообработанном виде обнаруживает более высокий уровень механических свойств по сравнению со сплавом, изготовленным по стандартной технологии. $\sigma=140,6$ кгс/мм² и $\delta=12\%$ против $\sigma=105,45$ кгс/мм² и $\delta=8\%$ [128]. Механические свойства кованных дисков из металлокерамического сплава выше и более равномерны, чем у стандартных дисков [129]. Предел ползучести порошкового сплава, например Астроля [132], также выше. Свойства порошковых сплавов существенно зависят от чистоты материала. Так, для сплава Астроля содер-

жание кислорода, превышающее 0,01%, приводит к снижению пластичности и жаропрочности.

Структурные особенности порошковых жаропрочных сплавов обуславливают необходимость разработки специальных режимов их термической обработки и отличного от литых металлов модифицирования. Прутки из сплава Удимет-700, прессованные из порошка, полученного методом вращающегося электрода, подвергали специальной термической обработке, состоящей из высокотемпературной закалки и последующего трехступенчатого старения [135].

Длительная прочность при 760°C составляла около 60 кгс/мм², а кратковременная прочность при этой же температуре 119 кгс/мм²; при этом $\sigma_{0,2} = 94,2$ кгс/мм², $\delta = 20\%$, $\psi = 27\%$.

Кованные порошковые заготовки сплава В-1900, полученные из порошков с размерами частиц до 50 мкм методом шликерного литья с последующим спеканием при 1315°C в течение 9 ч, имели значительно меньшую длительную прочность, чем обычные отливки [136].

Улучшение свойств при высоких температурах достигнуто за счет специальной термической обработки и модифицирования. Низкая длительная прочность поковок обуславливается высоким содержанием кислорода и остаточной пористостью. Применение методов порошковой металлургии расширяет область возможного усовершенствования жаропрочных сплавов.

В работе [121] исследовали влияние легирующих элементов Al, Ti, Mo, N, C и Co на свойства метал-

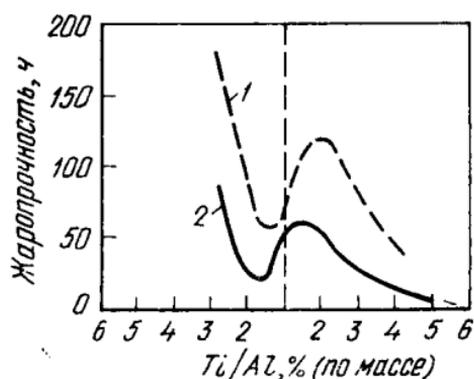


Рис. 55. Влияние соотношения Ti:Al на длительную жаропрочность сплава на никелевой основе: 1 — при 870°C $\sigma = 22$ кгс/мм²; 2 — при 940°C $\sigma = 16$ кгс/мм²

локерамических сплавов. Кроме того, ряд опытов был проведен при одновременном введении Mo и W. Наилучшие результаты по жаропрочности получены для сплавов, содержащих 4—7% W и одновременно 2—4% Mo. Результаты влияния различного соотношения титана и алюминия на жаропрочность показаны на рис. 55. Видно, что при изменении соотноше-

ния содержания алюминия к титану от 2 до 3 жаропрочность максимальная. В результате проведенной работы для детального исследования выбрали сплав, названный Конинт-1000 и содержащий 0,3% С, 16,0% Cr, 20,0% Co, 2,5% Ti, 5,5% Al, 2,5% Mo, 5,5% W, 0,06% В, 0,2% Zn, остальное никель.

Применение метода порошковой металлургии открывает широкие возможности для дополнительного дисперсионного упрочнения жаропрочных сплавов окислами и другими тугоплавкими соединениями. Известные способы создания таких материалов подробно описаны в литературе. Однако появились новые направления в создании дисперсноупрочненных материалов.

Фирмой Илкон корп. совместно с НАСА запатентован способ, называемый стабилизированным выделением γ' -фазы СТАП-процесс. В сплавах системы Ni—Cr—Ti—Al избыточная γ' -фаза имеющая состав $Ni_3(Al, Ti)$, на поверхности обогащена атомами алюминия. В порошках жаропрочных сплавов, получаемых распылением в воду и в струе аргона, удается на поверхности частиц γ' -фазы получать дисперсные окислы Al_2O_3 или в ряде случаев более сложные окислы типа шпинелей. Стабилизированная γ' -фаза является весьма устойчивой, обладает пониженной склонностью к коагуляции, сохраняет равномерность распределения довольно длительное время. При этом сохраняется хорошая связь с матрицей. Стабилизированная γ' -фаза сохраняется до температур $1260^\circ C$ в течение 8 ч.

Экструдированные образцы из СТАП-материала, полученного указанным выше методом, показывают высокие значения прочности при комнатной и повышенных температурах (при $20^\circ C$ $\sigma_b = 105$ кгс/мм², $\sigma_s = 63$ кгс/мм², а при $1205^\circ C$ $\sigma_b = 95$ кгс/мм² и $\sigma_s = 54$ кгс/мм²). Однако этот эффект проявляется не на всех сплавах, что требует более глубокого изучения происходящих при этом процессов. В последнее время разработан способ получения дисперсноупрочненных материалов на основе сплавов никеля, так называемый способ механического легирования. Эти материалы отличаются высокими механическими свойствами при комнатной температуре и коррозионной стойкостью классических жаропрочных сплавов, упрочненных выделением γ' -фазы, а также прочностью при повышенных температурах и стабильностью дисперсноупрочненных сплавов. При этом способе порошок

тугоплавкой окиси обрабатывают в шаровой мельнице высокой мощности в условиях контролируемой атмосферы и температуры. Кроме дробления происходит сварка металлических частиц между собой. Дисперсные частицы окислов, вводимые одновременно с металлическим порошком, располагаются на поверхности раздела частиц и вследствие явлений повторной сварки постепенно внедряются в металлические частицы, что обеспечивает равномерное распределение окислов.

Процесс ведут до тех пор, пока расстояние между частицами окислов (иттрия) становится меньшим 5000 \AA , что соответствует расстоянию, требуемому для упрочнения. Размер окисных частиц составляет $200\text{—}300 \text{ \AA}$. Такую дисперсность окисной фазы удавалось в прошлом получать лишь химическим способом. Порошки композиционного сплава формируют горячим прессованием.

Разработан металлокерамический дисперсноупрочненный сплав YN-853 со следующим химическим составом: 19,7% Cr, 0,88% Al, 2,3% Ti, 0,06% C, 0,007% B, 0,067% Zn, 1,18% Y_2O_3 , 1,82% Al_2O_3 , остальное никель.

Химический состав матрицы подобен составу сплава Нимоник-80А. Термообработка прессованного прутка включает первоначальную обработку в интервале $1275\text{—}1315^\circ\text{C}$ с целью гомогенизации и увеличения размера зерна с последующей обработкой сплава в течение 7 ч при 1080°C и 16 ч при 700°C . Результаты испытаний на 100-ч длительную прочность в зависимости от температуры позволяют предположить, что упрочнение достигается как за счет выделения γ' -фазы, так и за счет введения дисперсных частиц окислов. Длительная прочность сплава выше, чем у ТД-никеля, и намного больше, чем у сплава Нимоник-80А (рис. 56).

В сообщении фирмы Кельси Хейс [137] говорится о новом заводе по производству металлических порошков. Основой способа является распыление материалов на установке, которая считается самой большой в мире из предназначенных для производства порошков жаропрочных сплавов в больших количествах в полностью инертной атмосфере. Получаемые порошки исключительно чистые — гарантированное содержание кислорода не превышает 0,01% (в среднем 0,005%). Сообщается, что порошки производят как для исследовательских целей, так и для крупного производства. Указано, что фирма имеет

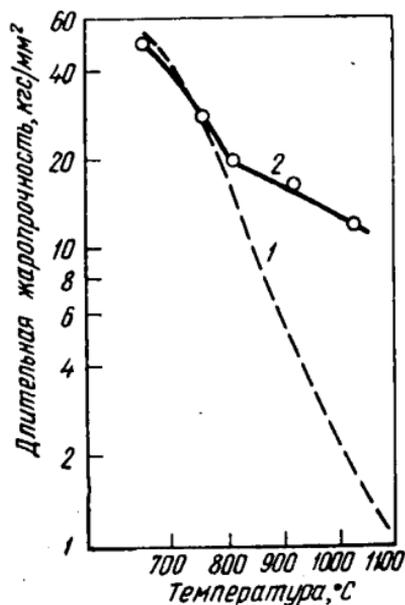


Рис. 56. Длительная жаропрочность сплавов:
1 — Нимоник-80А; 2 — Инконель-853

оборудование, способное в больших количествах производить кованные и экструдированные полуфабрикаты, а также различного размера заготовки.

Однако не указаны ни сортамент полуфабрикатов, ни марки сплавов, ни объемы производства полуфабрикатов.

В работе [128] сообщается, что американская фирма Ваймен Гордон отштамповала опытный диск компрессора авиационной турбины из заготовки, полученной спеканием спрессованного порошка жаропрочного сплава Астролой. Механические свойства диска аналогичны свойствам дисков, отштампованных из обычных заготовок. Подобные результаты были получены при использовании порошков Инко-100, Инко-792 и Рене-95.

Получение крупногабаритных изделий с высокой плотностью из порошков потребует создания специального оборудования достаточно большой мощности.

По данным работы [138], снятую с вооружения ракетную установку переоборудуют в самый мощный в мире высокоскоростной пресс для получения изделий из порошков [138]. Пуансон весом 10 т будет установлен в шахте глубиной около 60 м. Пуансон будет падать с высоты 40 м на заготовку, помещаемую на дне шахты на плиту массой около 100 т. Отмечается, что ударное действие является одним из лучших способов получения высокоплотных прессовок, в особенности для композиционных изделий (окислы в жаропрочной матрице). Установка будет использована для различных назначений, в том числе для изготовления дисков турбин.

Спеченный сплав на никелевой основе N 15, разработанный фирмой Дженерал электрик по контракту, имеет длительную прочность, эквивалентную прочности лучшего кованого сплава на никелевой основе — Нимоник-115. Фасонные заготовки лопаток турбин, изготовленные из спеченного сплава Нимоник-N15 изостатическим прессованием и спеканием, были обработаны резанием и испытаны на предприятии фирмы Роллс-Ройса. Испытания турбин в особо жестких условиях были проведены успешно. После испытаний не обнаружили признаков коррозии, растрескивания или других дефектов.

Задачу резкого снижения трудоемкости изготовления деталей при минимальном расходе металла фирма Вайман Гордон решает путем развития работ по получению готовых деталей методом штамповки заготовок из спрессованного порошка разных сплавов на основе железа, никеля и титана. Порошки этих металлов или их смеси прессуют в гидростате, а затем штампуют на обычном кузнечно-прессовом оборудовании.

В Советском Союзе за последние годы применение метода порошковой металлургии для изготовления жаропрочных сплавов на никелевой основе также получает активное развитие [139—140]. Это развитие идет в двух основных направлениях:

1. Переплав спеченных заготовок (электродов для ВДП или мелких заготовок для ВИП). Формование заготовки осуществляется в гидростате (электроды) или же обычным путем в стальных прессформах (мелкие заготовки) из порошковой шихты, основу которой составляет порошок карбонильного никеля, отличающийся высокой степенью чистоты.

2. Изготовление компактного материала непосредственно из порошков сплавов, полученных распылением.

Применение таких методов обеспечивает получение компактных материалов, отличающихся высокой степенью пластичности при хороших прочностных показателях. В качестве примера в табл. 42 приведены характеристики свойств сплава ЭИ-698, полученного методом порошковой металлургии, в сравнении со свойствами того же сплава, полученного по обычной технологии.

Большим технико-экономическим преимуществом методов порошковой металлургии для изготовления жаропрочных сплавов является то, что сочетание обоих методов, т. е. изготовление сплавов переплавом спеченных заготовок и изготовление сплавов непосредственно из порошков позволяет организовать подлинный замкнутый

Таблица 42 СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЭИ-698, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Технология	HV , кгс/мм ²	σ_b , кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	a_k , кгм/см ²	Длительная жаропрочность при 750°C σ_{100} , кгс/мм ²
Обычная	320—321	115—117	16—17	18—19	4—5	42
Переплав спеченных электродов	340—330	125—129	25—26	24—25	6—7	44
Получение сплава непосредственно из порошка	270—275	135—137	25—28	34—36	8—10	42

цикл производства, так как отходы, получаемые при переплаве, могут быть подвергнуты распылению, а полученный распыленный порошок может быть использован либо для непосредственного изготовления сплава, либо в виде добавок в шихту при изготовлении спеченных заготовок (электродов или мелких заготовок).

5. ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Под дисперсноупрочненными материалами понимают такие материалы, в которых в отличие от дисперсионного упрочнения, т. е. упрочнения за счет фаз, выпадающих из твердого раствора, упрочнение осуществляется за счет компонентов, не взаимодействующих или почти не взаимодействующих с основной матрицей и введенных в нее искусственным путем.

Из всех видов дисперсноупрочненных материалов наиболее глубоко изучены сплавы на основе никеля.

В США эти сплавы получили промышленное применение и известны под названием ТД-никель [141—143].

Порошковая металлургия является основным методом для изготовления таких материалов. Основы теории процессов получения таких материалов и вопросы их технологии изложены во многих работах [144 и др].

Многочисленные работы, проведенные в последние годы и посвященные дисперсноупрочненным материалам, позволяют в настоящее время сформулировать некоторые общие положения, определяющие физико-химическую сущность природы этих материалов и условия получения стабильных материалов. На основе этих работ можно сформулировать следующие важнейшие положения.

Эффект упрочнения зависит от ряда факторов. Важнейшими из них являются различие в температурах плавления матрицы и упрочняющего компонента, термодинамическая устойчивость упрочняющего компонента, соотношение в размерах частиц матрицы и упрочняющего компонента, характер взаимодействия матрицы с упрочняющим компонентом и некоторые другие факторы.

Эффект упрочнения тем выше, чем больше различие в температурах плавления матрицы и упрочняющего компонента и чем выше термодинамическая устойчивость упрочняющего компонента. Чтобы эффект упрочнения был достаточно высоким, необходимо максимально рав-

номерное распределение упрочняющего компонента в матрице, что в свою очередь определяется соотношением в размерах частиц матрицы и упрочняющего компонента. По современным представлениям это соотношение должно лежать в пределах 50—100.

Повышение дисперсности упрочняющего компонента способствует уменьшению расстояния между его частицами, а это в свою очередь способствует повышению эффекта упрочнения. Весьма существенным вопросом является характер взаимодействия упрочняющего компонента с матрицей. При этом взаимодействии образуется либо химическое соединение (в случае, если применяется окись, то чаще всего образуется химическое соединение типа шпинели), либо твердый раствор, в отдельных случаях взаимодействие между компонентами чисто механическое.

По современным представлениям наибольший упрочняющий эффект достигается при наличии взаимодействия с образованием химических соединений или же при осуществлении чисто механической связи.

Химическое взаимодействие однако не всегда является благоприятным фактором. Так, например, при нагреве материала $Ti+Al_2O_3$ до температур около $600^\circ C$ происходит восстановление алюминия и упрочнение нарушается.

Кроме того, необходимо отметить, что если взаимодействие идет с образованием легкоплавких химических соединений, то это тоже не приводит к упрочнению.

Сущность механизма упрочнения заключается в торможении миграции границ зерен матрицы. Это тормозящее действие может быть определено следующей формулой:

$$p = \frac{3f\sigma}{d}, \quad (38)$$

где f — объемная доля частиц упрочняющего компонента;

d — средний размер частиц упрочняющего компонента;

σ — энергия поверхности раздела матрица — дисперсные частицы.

Важнейшим параметром дисперсноупрочняющей фазы является величина среднего свободного пути между частицами этой фазы $\lambda_{ср}$ или же промежуток между ними D_p .

По данным работы [145] между этими величинами существует определенная связь, которая может быть изображена следующими уравнениями:

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{2d}{3V} (1 - V); \quad (39)$$

$$D_p = \left(\frac{2d^2}{3V} \right)^{1/2} (1 - V), \quad (40)$$

где d — размер частиц;

V — объемная доля упрочняющего компонента.

Различными исследователями было предпринято много попыток представить в количественной форме связь между прочностью материала и параметрами дисперсноупрочняющей фазы. По данным работы [144], эта связь может быть представлена следующим уравнением:

$$\sigma = A \log \lambda_{\text{ср}} + B, \quad (41)$$

где A и B — коэффициенты.

По представлениям Ленелла и Акселля [144] критерием текучести является сдвиг в частицах второй фазы. От источников дислокаций распространяются дислокационные петли, пока их не остановят дисперсноупрочняющие частицы или пока не минуют их, обогнув и образовав вокруг частиц остаточные дислокационные петли. По данным этих авторов, справедливо следующее выражение:

$$\sigma = \text{const} \frac{GbG_1}{D_p}, \quad (42)$$

где G — модуль сдвига матрицы;

G_1 — модуль сдвига дисперсноупрочняющей фазы;

b — вектор Бюргерса дислокации;

D_p — промежуток (расстояние) между частицами.

Для изготовления материалов дисперсноупрочненного типа применяют несколько методов. Основными из них являются метод механического смешивания, химико-металлургический и метод внутреннего окисления.

Сущность метода механического смешивания заключается в следующем: перемешивание порошков матрицы и дисперсноупрочняющего компонента в одном из смесителей, формование соответствующих заготовок (гидростатически, газостатически или в металлических пресс-формах), их спекание, обработка давлением (экструзия, прокатка, штамповка) и соответствующая термообработка

Химико-металлургический метод довольно сложен, но вместе с тем он обеспечивает значительно более равномерное распределение частиц дисперсноупрочняющего компонента. Сущность его заключается в следующем.

Приготавливают водные растворы солей матрицы, например азотнокислого никеля, и дисперсноупрочняющего компонента, например азотнокислого тория. Далее эти растворы сливают и подвергают выпарке, в результате чего выпадает смесь солей.

Указанную выше смесь подвергают прокатке, которая приводит к образованию весьма однородной смеси окислов основной матрицы и дисперсноупрочняющего компонента. Такую смесь восстанавливают водородом. Окисел, образующий матрицу, восстанавливается до металла, а окисел дисперсноупрочняющего компонента остается в нетронутом состоянии. Такой метод обеспечивает образование весьма дисперсноупрочняющего окисла и его очень равномерное распределение в материале.

Третий метод получил название метода внутреннего окисления. Основу процесса составляет избирательное окисление растворенного элемента в твердых растворах низколегированных сплавов, сопровождающееся образованием соответствующего окисла с равномерным распределением его в матрице. Непременным условием для этого метода является превышение теплоты образования растворенного окисла над теплотой образования окисла матрицы. Необходимо при этом, чтобы кислород диффундировал в материал со значительно большей скоростью, чем растворенный элемент наружу. В противном случае будет активно образовываться наружная окалина, что приведет к подавлению внутреннего окисления.

Результаты проведенных исследований показали, что величина частиц диспергированного окисла, образующегося в процессе внутреннего окисления, тем меньше, чем больше теплота образования окислов, ниже температура, необходимая для окисления, и короче путь диффузии.

Метод внутреннего окисления не нашел еще широкого применения, и его возможности сильно ограничиваются с увеличением габаритов изделий.

Из перечисленных трех методов наиболее совершенным является химико-металлургический. Этот метод, как уже отмечалось выше, получил промышленное применение.

Таблица 43 СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА ТД-НИКЕЛЬ [141]

Плотность, г/см ³	Твердость, кгс/мм ²	σ_b , кгс/мм ²	E , кгс/мм ²	a_k , кгс/см ²	δ , %	ψ , %	750°C σ_{100} , кгс/мм ²	1100°C σ_{100} , кгс/мм ²
5,8—72	35—40	45—50	18000—20000	4,5—7,0	19—20	23—25	21—22	6—8

ние в США, где он используется для изготовления жаропрочного материала ТД-никель.

В табл. 43 приведены важнейшие свойства материала ТД-никель (в деформированном состоянии).

Этот материал выпускается в США в небольшом промышленном объеме в виде различных деформированных полуфабрикатов — листа, прутков, труб, из которых с помощью механической обработки и сварки изготавливают различные узлы летательных аппаратов. Материал ТД-никель вполне удовлетворительно поддается сварке и обработке резанием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинриг Н. С. — «Усп. хим.», 1946, т. XV, вып. 3, с. 297—302.
2. Родченко И. В. — «Усп. физ. наук», 1967, т. 61, вып. 2, с. 249—252.
3. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев. Изд. АН УССР. 1956. 232 с. с ил.
4. Григорович В. Н. — «Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо», 1961, № 3, с. 63—66 с ил.
5. Григорович В. Н. — «Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо». 1960, № 6, с. 93—109 с ил.
6. Bingham E. S. Flydity a plastisity, London, 1932. 218 p., il.
7. Релей Х. Теория звука. М., Гостехиздат, 1944. 234 с. с ил.
8. Hellman V. P. Press Release from Korporbug, 1970.
9. Самсонов Г. В., Ковальченко М. С. Горячее прессование. Киев, Госиздат технической литературы УССР. 1962. 185 с. с ил.
10. Раковский В. С., Борзцовская К. М., Оленина Н. С. и др. — «Порошковая металлургия», 1973, № 1, с. 75—83 с ил.
11. Mascensie J., Shuttleworth R. Proc. Phys. Soc., 1949, v. 62, p. 833.
12. St. Pierre P. D. S., General Electric Rep N 57-RL-1752, 1957. 118 p.
13. Добровольский А. Г. Шликерное литье. М., «Металлургия», 1967. 186 с. с ил.
14. Ребш Р. — В кн.: Новые материалы, получаемые методом порошковой металлургии. М., «Металлургия», 1966, с. 119—128 с ил.

15. Lewis J. of the Am. Cer. Soc., 1961, v. 44, № 5, p. 233—237.
16. Дорофеев Ю. Г. Динамическое горячее прессование в металлокерамике. М., «Металлургия», 1972. 204 с. с ил.
17. Богданов А. П., Гаркави Т. К., Горобцов В. В. и др. — В кн.: Прогрессивные способы изготовления металлокерамических изделий. Минск, изд-во «Полымя», 1971, 108—122 с. с ил.
18. Гармата В. А. Metallurgiya titana. M., «Metallurgiya», 1968. 284 с.
19. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. Киев. Изд-во АН УССР, 1960.
20. Применение титана в промышленности. М., Изд. Института информации и технико-экономических исследований Цветной металлургии, 1970. 70 с. с ил.
21. Jaffe R. — «AA Journal», 1965, v. 3, № 10, p. 1793—1799.
22. Benschon R. T., Magolin H. — «Metal Mold», 1956, v. 14, № 5, p. 38—40, 67.
23. Dean R. S., Long X. R., Wartmann e. a. — «Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.», 1946, v. 166, p. 369.
24. Dean R. S., Long J. R., Wortmann F. S. a. o. — «Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.», 1946, v. 166, p. 382.
25. Fransen H. — «Metall», 1952, Bd. 6, S. 444—446.
26. Fransen H. — «Z. für Metallkunde», 1954, Bd. 45, № 6, S. 328—331.
27. Тимошенко Н. Н., Петунина Е. В. Титан и его сплавы. М., «Металлургия», 1960. (ЦНИИЧермет). Сб. № 3, с. 99—106 с ил.
28. Тимошенко Н. Н., Петунина Е. В. Титан и его сплавы. М., «Металлургия», 1960 (ЦНИИЧермет. Сб. № 3), с. 3—9 с ил.
29. Щеголева Р. П., Голубева Л. С. Титан и его сплавы. М., «Металлургия», 1960 (ЦНИИЧермет. Сб. № 3), с. 84—89. с ил.
30. Борок Б. А., Голубева Л. С., Щеголева Р. П. и др. — «Порошковая металлургия», 1963, № 3, с. 88—98 с ил.
31. Борок Б. А., Гаврилина В. И. Получение титана, его сплавов и изделий из них порошковой металлургии. М., ГОСНИТИ, ЛПИГ и ПО. 1962, тема 2, № 1, с. 25—31 с ил.
32. Wogner H. W. — «Metallurgia», 1949, v. 40, p. 69—79.
33. Biedike R. L., Sutcliffe D. A. — «Powder Metallurgy», 1951, № 10, p. 153.
34. Ogden H., Maunuth D., Finday W. a. o. — «J. Metals», 1953, v. 5, № 2, p. 267.
35. Williams W. US Naval Eng. Exper. Sta Rep. 1950, Eas 44 (4), 066—918.
36. Dodda H. W., Devies D. F. — «J. of Metals», 1954, v. 6, p. 1116—1118.
37. Long J. R., — «Metal Progr.», 1949, v. 55, p. 191—192.
38. Schwore A. D. — «Powder Metallurgy» 1961, № 11, p. 731—745.
39. Меерсон Г. А., Колгин О. П. — «Атомная энергия», 1957, № 3, с. 253—259 с ил.
40. Сучков А. Б., Баркова Л. Б., Румянцева Г. В. и др. — В кн.: Порошковая металлургия. Тр. VIII Всесоюзной конференции по порошковой металлургии. Минск, «Высшая школа», 1966. с. 46—51 с ил.
41. Огнев Р. К., Антишин Л. А., Коломеец Г. Г. — В кн.:

Порошковая металлургия. Тр. IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии». Рига. Изд. Латвийского республиканского института научно-технической пропаганды и информации. 1968, с. 10—18 с ил.

42. Михеева В. И. Гидриды переходных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960. 178 с. с ил.
43. Quillan A. D. — «Proc. Roy. Soc.», 1950, v. 204, p. 309.
44. Борок Б. А. Получение компактного титана методом порошковой металлургии. М., «Металлургия», 1963 (ЦНИИЧМ. Сб. № 3). с. 36—38 с ил.
45. Геворкян Р. А., Раковский В. С. — В кн.: Порошковая металлургия. Тр. IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии. Рига. Изд. Латвийского республиканского института научно-технической информации и пропаганды, 1968, с. 227—231 с ил.
46. Аренсбургер Д. С., Пугин В. С., Брынза А. П. и др. — «Порошковая металлургия», 1971, № 4, с. 74—80 с ил.
47. Тихонов Г. Ф., Сорокин В. Н. — «Порошковая металлургия», 1970, № 11, с. 97—77 с ил.
48. Шеенко И. Н. Современные наплавочные материалы. Киев. «Наукова думка», 1970, 214 с. с ил.
49. Живов Л. И., Павлов В. А., Щербина В. В. и др. — «Порошковая металлургия», 1971, № 10, с. 16—21 с ил.
50. Vasék J. — «Planseeberichte für Pulvermetallurgie», 1959, Bd. 7, № 1, S. 6.
51. Пинес Б. Я., Сиренко А. Ф. — ЖТФ, 1958, т. 28, № 15, с. 13—19, с ил.
52. Самсонов Г. В., Яковлев В. Н. — «Порошковая металлургия», 1969, № 10, с. 32—37 с ил.
53. Kothari N. C. — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 5, p. 2395—2396.
54. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1955, 385 с. с ил.
55. Справочник по редким металлам. Пер. с англ. под ред. В. Е. Плющевой. М., «Мир», 1965. 585 с. с ил.
56. Мухаметкулов М. А. и др. — «Технология легких сплавов», 1969, № 6, с. 77—83.
57. Одинг И. А. Теория дислокаций в металлах и ее использование. М., Изд-во АН СССР, 1959. 218 с. с ил.
58. Савицкий Е. М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 184 с. с ил.
59. Савицкий Е. М., Царев Г. П. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1965, с. 23—27 с ил.
60. Fromm E., Roy U. — «Phys. Stat. Sol.», 1965, v. 9, № 2, p. 83.
61. Smithells S. Tungsten, London, 1952. 312 p.
62. Finu F. — «Ma Trans. of Elektroch. Soc.», 1934, v. 66, S. 461.
63. Савицкий Е. М., Бруханов Л. С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. М., 1967. 234 с. с ил.
64. Колесцкий Г. В., Половко В. М. Металловедение и термическая обработка», 1968, № 9, с. 17—23 с ил.
65. Гордон Дж. М., Браун Д. А. — В кн.: Тугоплавкие металлы в новой технике. Пер. с англ. М., «Мир», 1969, 219—230 с ил.
66. Гегузин Я. Н. — ФТТ, 1963, № 12, с. 20—25 с ил.
67. Берер Р. Диффузия в твердых телах. М., Metallurgizdat, 1948, с. 377 с ил.

68. Comas M., Kantrowitz A., Petshek H. Plasma Propulsion Devices for Space Flight. Avro Research Report 45, February 1959.
69. Herdan G. Small particle Statistics. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1953.
70. «Ракетная техника и космонавтика», 1967, т. 5, № 3, с. 14—20 с ил.
71. Веснер J. A., Веснер E. J., Brebder R. C. — «J. Appl. Phys.», 1961, v. 32, p. 411—423.
72. Sims C. T. — «J. Metals», 1955, v. 7, p. 168—179.
73. Dyubna D. Ch., Попов B. N. — «Radio Eng. Electr. Phys.», 1962, v. 7, p. 1454—1462.
74. Anderson O., Воснер W., Bratenahl A. The Homopolar Device L. 1957. 187 p.
75. «Missiles and rockets», 1963, v. 13, № 112, p. 12.
76. «Metals Progress», 1962, v. 82, № 4, p. 8.
77. «Powder Metallurgy», 1963, № 11, p. 102—193.
78. Крылова Ф. Н., Силаев А. Ф., Сураева Г. В. — В кн.: Порошковая металлургия. Тр. IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии. Рига. Изд. Латвийского республиканского института научно-технической информации, 1968, с. 214—219 с ил.
79. Gaffe R. Hochschmelzende Metalle 3, Plansee—Seminar, 1958, Springer—Verlag, Wien, 1959, 380 S.
80. King C. W., Sell H. C. — «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1965, v. 233, № 6, p. 1104.
81. Grootenhuis P., Royal Y. — «Aeron. Soc.», 1959, v. 63, 587 p.
82. Оделевский В. И. — ЖТФ, 1951, т. 21, № 6, с. 27—31 с ил.
83. Дулевнев В. И. — ИФХ, 1965, т. IX, № 3, с. 17—21 с ил.
84. Корнеев Н. И. Обработка давлением тугоплавких металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1967. 285 с. с ил.
85. Мингер Т., Шелли К. — В кн.: Проблемы современной металлургии, 1961, с. 123—137 с ил.
86. Хиконс Дж. К., Гоферман Эл., Хэндли Р. Э. — В кн.: Производство изделий из тугоплавких металлов. Пер. с англ. под редакцией Н. И. Корнеева. М., «Мир», 1968, с. 134—139 с ил.
87. Lotgering F. K., Gorter E. W. Phys. chem. Solids, 1957, v. 3, p. 238—249.
88. Greenfield P., Bur P. A. Trans. AIME, 1956, v. 206, p. 265.
89. Deller R., Dewitt R. — «J. Metals, Fabr», 1965, p. 139—145.
90. Борок Б. А., Жеголева Р. П., Голубева Л. С. и др. Получение и применение порошка хрома для изготовления металлокерамических изделий. М., «Металлургия» (ЦИТЭИН. Сб. № 5), с. 76 с ил.
91. Салли А., Брэдз Э. Хром. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1971. 354 с с ил.
92. Udy M. Chromium London, 1953, p. 328.
93. Орлова С. И., Карсанов Г. В., Лискина В. Н. Бюл. ЦИИИЧМ № 40, 1959, с. 47—54 с ил.
94. Пенин Н. Ф. Бюл. ЦИИИЧМ, № 40, 1959, с. 96—99 с ил.
95. Карсанов Г. В., Михин Б. П., Пономарев Ю. Н. Бюл. ЦИИИЧМ, № 40, 1962, с. 103—108 с ил.
96. Левен А. И., Савельев С. С. Бюл. ЦИИИЧМ, № 46, 1959, с. 36—41 с ил.

- 97 Карсанов Г. В., Тиркина А. Н., Одоевский Л. С. Бюл. ЦИИНЧМ, № 40, 1959, с. 90—95.
98. Есин Ю. О., Гельд П. В. — «Прикладная химия», 1958, т. XXXI, № 9, с. 38—43 с ил.
99. Чандра Шенар. — Кн.: Применение вакуума в металлургии. Перев. с англ. М., Металлургиздат, 1963, с. 134—141 с ил.
100. Kroll W., Hergert W., Commodity M. U. S. Bur. Min. Rep., 1950, № 4752, p. 23.
101. Gilbert H. L., Johanson H. A., Nelson K. Y. US Bur. Min Rep. 1952, № 4905, p. 115.
102. Капуткин Е. Я., Хадкин В. И., Раковский В. С. и др. — «Технология легких сплавов», 1972, № 6, с. 52—56.
103. Hausner H., Poster A. Slip Casting of Metal Powders and Metal—Ceramic Combinations, 1960. 300 p.
104. Galmich P. — «Metal Treath. and Forg.», 1958, v. 25, № 158, p. 449.
105. Rutkowski W. — «Neue Hütte», 1959, № 2, S. 110.
106. Белункин Д. С., Лалин В. В. Физико-химические системы технологии силикатов. М., Промстройиздат, 1954. 150 с. с ил.
107. Вульф Б. Н., Камазин К. П. Авиационное металловедение. М., Оборонгиз, 1962. 203 с. с ил.
108. Greiner F. S. — «J. Metals», 1950, v. 2, p. 891.
109. Goodwin H. B., Gilbert R. A., Schwartz C. M. — «J. Electrochem. Soc.», 1953, v. 100, № 4, p. 152—160.
110. Sally A. H., Brabder E. A., Mitchell K. W. — «J. Inst. Metals», 1953, v. 81, № 12, S. 525—597.
111. Wain H. L., Handerson E. — «J. Metals», 1954, v. 83, p. 133.
112. Kroll W. J., Hergert W. F. — Jernes L. A. — «Trans. electrochem. Soc.», 1950, v. 97, p. 258.
113. Scrugs D. M. — «Mater. posign Engng», 1962, v. 56, № 7, p. 115—117.
114. Masterson J. E. — «SAE Journal», 1962, v. 70, № 6, p. 31—33.
115. Reed G. C., Schabliol W. L. — «J. Metals», 1964, v. 16, № 2, p. 175—179.
116. Watkins R. V., Reed G. C., Schallion W. L. — «Metal Powder Ind. Ted.», 1964, v. 9, p. 149—158.
117. Decker F. — «J. Metals», 1965, v. 17, № 2, p. 139.
118. Ходкин В. И. — В кн.: Порошковая металлургия. Минск, «Высшая школа», 1966, 358—361 с. с ил.
119. Ходкин В. И., Семина Л. В., Герасимова М. И. — В кн.: Порошковая металлургия. Тр. IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии. Рига. Изд. Латвийского республиканского института научно-технической информации, 1968, с. 269—278 с ил.
120. Ходкин В. И., Капуткин Е. Я., Локшин Ф. Л. и др. — «Легкие сплавы», 1969, № 6, с. 32—36 с ил.
121. Tracey V. A., Poynner G. T., Watkinson Y. F. — «Journal of Metals», 1961, № 5, p. 31—37.
122. Poynner G. F., Tracey V. A., Watninson J. F. Powder Metallurgy proc. Intern. Conf. Metal Powder. Industries Federation, Interscience Publishers Inc. NJ. 1961, p. 701—729.
123. — «Materials Engineering», 1971, v. 73, № 5, p. 19—21.

124. Durdalier C., James F. Indram Interim Engineering Progress Report, 1966. 400 p.
125. Per Hellman Press Release from Stora Kopparberg, N. Y., 1970.
126. — «Metal Forming», 1970, v. 37, № 11, p. 320—327.
127. — «Manufacturing Engineering and Management», 1970, v. 64, № 5, p. 55—56.
128. — «Materials Engineering», 1970, v. 71, № 8, p. 33.
129. Reichman S. H., Castledine B. W., Smythe J. W. — «Society of automotive engineers», 1970, v. 78, № 4, p. 59—61.
130. Allen M. M., Atney R. L., Moore J. B. — «Metals Engineering Quating», 1970, v. 10, № 1, p. 20—30.
131. Грацианов Ю. А., Путимцев Б. Н., Силадев А. Ф. Металлические порошки из расплавов. М., «Металлургия», 1970. 245 с. с ил.
132. Reprint from Powder Metallurgy Internations, 1970.
133. Кларк Ф. Новейшие методы порошковой металлургии. М., Атомиздат, 1965. 138 с. с ил.
134. Reichman S. BWG asbiledine Superalloy P/M components fer elevated temperature applications «SAE Preprints», s. a. № 700140, p. 19.
135. — «Metal Progress», 1969, v. 95, № 2, p. 10.
136. — «Materials Engineering», 1969, v. 69, № 6, p. 100.
137. «Helsey F, Hayes has an ultra-pure Superalloy powder facieity, N. Y., 1971.
138. — «Induatrial Hearting», 1968, № 5, v. 35, p. 876.
139. Фаткуллин О. Х., Крыкина Г. С., Раковский В. С. и др. — «Технология легких сплавов», 1969, № 6, с. 34—39 с ил.
140. Белов А. Ф., Фаткуллин О. Х., Раковский В. С. и др. — «Технология легких сплавов», 1972, № 4, с. 28—32 с ил. ~~«Технология легких сплавов», 1972, № 4, с. 28—32 с ил.~~
141. Мерфи Р., Грант Н. — В кн.: Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов. Пер. с англ. Под ред. И. И. Корнилова. М., «Металлургия», 1966, с. 154—160 с ил.
142. Стюарт Р. — В кн.: Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов». Пер. с англ. под ред. И. И. Корнилова. М., «Металлургия», 1966, с. 162—165 с ил.
143. Старр К. — В кн.: Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов. Пер. с англ. под ред. И. И. Корнилова. М., «Металлургия», 1966, с. 166—167.
144. Мак-Лин. Механические свойства металлов. Пер. с англ. под ред. Я. Б. Фридмана. М., «Металлургия», 1965. 315 с. с ил.
145. Петруничев В. А. — «Порошковая металлургия», 1969, № 6, с. 16—18 с ил.
146. Иванов В. Е., Ничипоренко Е. П., Ефименко Л. Н. и др. Защита вольфрама от окисления при высоких температурах М., Атомиздат. 1968, 138 с. с ил.

51 коп.

Д 4

31849

Д 4

31849



«МЕТАЛЛУРГИЯ»