

БДІ. 462. 621.79] (075.8)

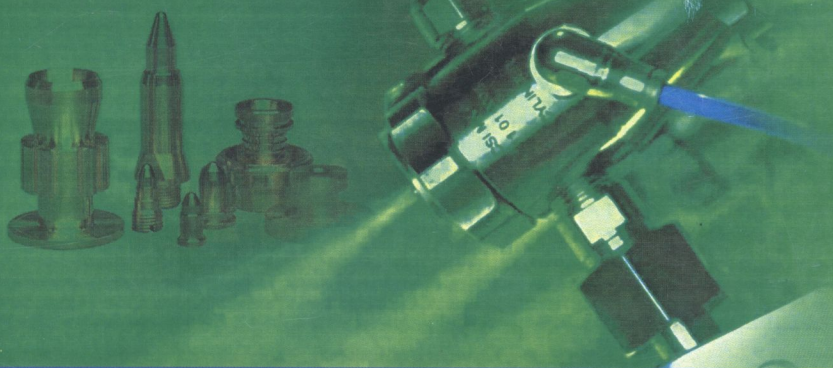
С79



Tempus

А. М. Степанчук, І. І. Білик

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАПИЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ



НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

19

621.762:621.79(075.8)
С79

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

А. М. Степанчук, І. І. Білик

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАПИЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ

*Затверджено Вченою радою
Національного технічного університету України «КПІ»
як навчальний посібник для студентів вищих
навчальних закладів, які навчаються за напрямом
«Інженерне матеріалознавство»*

Видавництво
«Центр учбової літератури»
Київ 2017

621.791.9(075.8)

УДК 621.791.9(075.8)
ББК 30.61я73
С 79

*Гриф надано Вченою радою
Національного технічного університету України «КПІ»
Міністерства освіти і науки України
(протокол №6 від 16 травня 2016 р)*

Рецензенти:

В. П. Бондаренко, доктор технічних наук, професор, член-кореспондент НАНУ, завідувач відділу технології твердих сплавів та композиційних матеріалів ІНП ім. В. М. Бакуля НАН;
М. В. Кіндрачук, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри ремонту літаків.

Степанчук А. М. Матеріали для напильовання покриттів [текст] навч. посіб. / А. М. Степанчук, І. І. Білик. – Київ: Центр учбової літератури, 2017. – 236 с.

ISBN 978-617-673-501-4

Розглядаються основи теорії та технології отримання порошків металів і сплавів, композиційних порошків, стрижнів, порошкових дрітків та шпурів, які використовуються для напильовання покриттів газотермічними методами. Викладається теоретичне обґрунтування необхідних вимог до вихідних матеріалів (порошків) залежно від їх складу та умов напильовання покриттів із них.

Наводяться довідкові дані про порошки та матеріали з них, які виготовляються вітчизняними і закордонними виробниками і сьогодні найбільш широко використовують для напильовання покриттів.

Посібник призначений для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямком “Матеріалознавство”. Може бути корисним науковим працівникам і промисловцям у галузі розробки та виробництва порошкових матеріалів, а також студентам, які навчаються за спорідненими спеціальностями.

482185

УДК 621.791.9(075.8)
ББК 30.61я73

ISBN 978-617-673-501-4

© А. М. Степанчук, І. І. Білик, 2017.
© Видавництво «Центр учбової літератури», 2017.

**НТБ ВНТУ
м. Вінниця**

	СТОР
Вступ.....	5
1. Загальна характеристика методів газотермічного напилювання покриттів	7
1.1. Електродугова металізація	7
1.2. Газополуменеве напилювання.....	9
1.3. Плазмове напилювання.....	11
1.4. Детонаційно-газове напилювання.....	15
1.5. Газодинамічне напилювання.....	18
Контрольні запитання до розділу 1.....	20
2. Порошки для газотермічного напилювання	21
2.1. Вимоги до порошоків та їх класифікація	21
2.2. Взаємодія порошкових матеріалів для напилювання з газополуменевим і плазмовим струменем.....	23
2.3. Класифікація порошоків для напилювання покриттів	46
Контрольні запитання до розділу 2.....	49
3. Матеріали для напилювання покриттів та способи їх виготовлення	50
3.1. Порошки металів	50
3.1.1. Методи отримання порошоків металів	52
3.2. Порошки сплавів	91
3.2.1. Властивості та галузі застосування порошоків сплавів	91
3.2.2. Отримання порошоків сплавів.....	102
3.3. Порошки тугоплавких сполук	113
3.3.1. Властивості та галузі застосування порошоків тугоплавких сполук.....	113
3.3.2. Отримання порошоків тугоплавких сполук	119
3.3.3. Грануляція (укрупнення) частинок порошоків тугоплавких сполук.....	136
3.4. Порошки оксидів. Характеристики, галузі застосування й отримання	142
3.5. Композиційні порошки	144
3.5.1. Загальна характеристика композиційних порошоків ...	144
3.5.2. Отримання композиційних порошоків для напилювання.....	166
3.6. Дроти, стрижні, порошкові дроти та гнучкі порошкові шпурти.....	178
3.6.1. Загальна характеристика і застосування.....	178

3.6.2. Отримання стрижнів, порошкових дротів і шнурів..	180
3.6.3. Технологія отримання гнучких порошкових шнурів ..	198
Контрольні запитання до розділу 3.....	207
4. Загальні рекомендації щодо вибору матеріалу і методу напилювання покриттів	208
Список рекомендованої літератури	210
Додаток А. Хімічний склад порошоків для наплавки и напилювання компанії Ресурс І (Україна).....	214
Додаток Б. Рекомендації по застосуванню порошоків для наплавки и напилювання Ресурс І (Україна).....	217
Додаток В. Хімічний склад і рекомендації по застосуванню порошоків для напилювання і наплавки фірми Кастолін.....	220
Додаток Г. Хімічний склад та рекомендації по застосуванню порошки фірми Хеганес (Швеція).....	228
Додаток Д. Хімічний склад і властивості порошоків для напилювання фірми ПЛАЗМА – ТЕХНІК АГ (Швейцарія).....	230
Додаток Е. Властивості і рекомендації по обробці і застосуванню покриттів з порошоків для напилювання фірми ПЛАЗМА – ТЕХНІК АГ (Швейцарія).....	232

ВСТУП

Нанесення покриттів газотермічними методами використовують з метою відновлення та зміцнення деталей машин і механізмів, надання їм зносо-, корозійно- та жаростійкості, спеціальних властивостей. Різноманіття призначення покриттів потребує широкого кола матеріалів. Характеристика матеріалу визначає експлуатаційні властивості покриттів, метод їх нанесення, який вибирають залежно від властивостей матеріалу.

Важливе значення при напилюванні газотермічних покриттів має метод подачі матеріалу в зону напилювання, який багато в чому визначає властивості покриттів і конструктивні особливості устаткування, яке використовують при цьому. Нині застосовують переважно чотири методи подачі матеріалу в зону напилювання: це порошкова, дротова та стрижнева подача, подача за допомогою порошкових дротів і гнучких порошкових шнурів. Всі ці методи подачі матеріалу в зону напилювання об'єднує те, що вихідним матеріалом переважно є порошки металів, сплавів, оксидів і тугоплавких сполук, які можна безпосередньо використовувати для напилювання або з яких можна виготовляти стрижні, дроти, порошкові дроти та гнучкі порошкові шнури.

Метод і технологічні режими отримання порошків для напилювання мають свої особливості і дещо відрізняються від тих, які застосовуються при одержанні порошків для виготовлення з них виробів методами поронкової металургії. Відмінність обумовлюється вимогами до них відносно їх форми, гранулометричного складу, текучості тощо. Тому набуття певних компетенцій фахівцями при навчанні з метою інтегрального підходу до вибору матеріалів та методів і умов їх отримання для напилювання покриттів з напередзаданими властивостями є досить актуальною задачею.

У зв'язку з цим також актуальним є видання навчальної та технічної літератури для студентів, фахівців, спеціалістів та наукових працівників. Натепер в Україні та країнах ближнього та дальнього зарубіжжя відносно добре поставлена інформаційна діяльність в галузі напилювання покриттів газотермічними методами та отримання вихідних матеріалів. Випускаються періодичні видання, збі-

ринки наукових праць з порошкової металургії та напилювання покриттів, довідники тощо. Проте підручників та навчальних посібників для студентів, які навчаються за напрямом “Інженерне матеріалознавство” за спеціальністю “Матеріалознавство” і спеціалізацією “Матеріалознавство порошкових композитів та покриттів”, особливо українською мовою, дуже мало. Ті нечисленні видання, які є на тепер, не охоплюють проблеми загалом відносно матеріалів для напилювання покриттів із наперед заданими властивостями.

У пропонованому навчальному посібнику “Матеріали для напилювання покриттів”, відповідно до розділу навчальної програми з дисципліни “Технологія та обладнання для напилювання покриттів”, розглядаються основи теорії та технології отримання порошків металів і сплавів, композиційних порошків, стрижнів, порошкових дротів та шнурів. Особливу увагу приділено теоретичному обґрунтуванню необхідних вимог до вихідних матеріалів (порошків) залежно від їх складу й умов напилювання покриттів із них, що надає фахівцям можливість набуття компетенцій для вибору матеріалів для напилювання і створення нових із наперед заданими властивостями. В навчальному посібнику також надаються довідкові дані про порошки, які виготовляються вітчизняними та за кордоном виробниками і сьогодні найбільш широко використовуються для напилювання покриттів.

Навчальний посібник “Матеріали для напилювання покриттів” підготовлений до друку в межах і завдяки дії міжнародного проекту “Modernization of two cycles (MA, BA) of competence-based curricula in Material Engineering according to the best experience of Bologna Process” (MMATENG) (“Модернізація навчальних планів дворівневої програми підготовки (бакалаври/магістри) з інженерного матеріалознавства на основі компетентного підходу до найкращого досвіду впровадження положень Болонського процесу”) європейської освітньої програми TEMPUS, у якому взяла участь кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ

Загальним для всіх газотермічних методів нанесення покриттів є те, що вихідні матеріали при напилюванні покриттів нагріваються, плавляться та розганяються у високотемпературному газовому струмені. На поверхню виробу чи основи напилюваний матеріал поступає у вигляді дрібних розплавлених або пластифікованих частинок, які формують покриття.

Залежно від виду енергії розрізняють **газоелектричні** та **газові** методи нанесення покриттів. До газоелектричних методів належать електродугові, плазмові та високочастотні, а до газових – газополуменеві та детонаційно-газові [1,2].

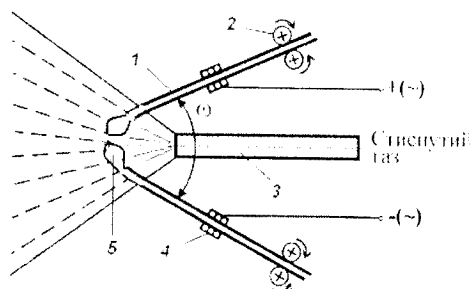
Вибір методу напилювання покриттів залежить від вимог до них, а також від властивостей вихідних матеріалів і методів їх подачі в зону напилювання. Нижче зупинимось на характеристичні найбільш поширених методів напилювання покриттів.

1.1. Електродугова металізація

При напилюванні покриттів електродуговою металізацією застосовують декілька різновидів пристроїв (металізаторів). За конструкцією вони можуть бути двох- або трьохелектродні. Схема двохелектродного електродугового металізатора показана на рисунку 1. В таких металізаторах як вихідний матеріал зазвичай використовують металеві дроти 1, які слугують електродами, що подаються в зону напилювання за допомогою механізмів подачі 2 і сходяться під кутом θ .

До дротів-електродів за допомогою струмопідводів 4 подається постійний або змінний струм промислової частоти (50 Гц). Завдяки цьому при зближенні електродів між ними виникає електрична дуга, в якій матеріал дроту плавиться з утворенням початкових крапель 5 його розплаву. В зону напилювання також подається стиснутий газ (зазвичай повітря), який витікає із сопла 3 з швидкістю

150–200 м/с. Іноді, залежно від конструкції сопла та пристрою для напилювання покриття, швидкість газу може перевищувати звукову. При взаємодії початкових крапель розплаву з газовим струменем відбувається його диспергування на дрібні краплі. У подальшому останні завдяки взаємодії з газовим струменем прискорюються і набувають великої швидкості. Прискорені частинки розплаву стикаються з поверхнею виробу і створюють на ньому покриття.



1 – електрод, що розплавляється; 2 – механізм подачі; 3 – газове сопло; 4 – струмені газу; 5 – початкові краплі розплаву

Рисунок 1 – Схема плавлення та розпилення електродів за дугової металізації

Для створення рівномірних покриттів на поверхні виробу важливе значення має стійкість горіння електричної дуги між електродами. У зв'язку з тим що електрична дуга горить у струмені стисненого газу, який має значну швидкість, може статися її здув і розривання. Стійке горіння дуги можливе лише у тому випадку, коли її живить постійний струм, а швидкість подачі електродів встановлюється такою, щоб була можливість забезпечити підтримку постійного зазору між електродами. За використання змінного струму промислової частоти електрична дуга не може горіти безперервно. Коли напруга між електродами знижується до деякого мінімуму, дуга згасає і настає інтенсивне охолодження кінців електродів.

Горіння дуги відновлюється після підвищення напруги між електродами або в разі їх торкання. Отже, в цьому разі дуга горить переривчасто і розпилення відбувається циклічно.

Характеристикою рівномірності горіння дуги в цьому випадку є коефіцієнт

$$\mu_1 = \frac{t_1}{T_n},$$

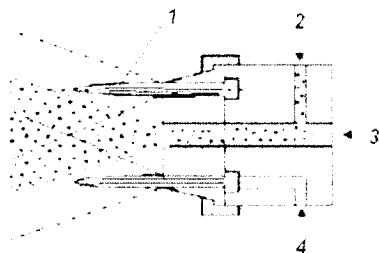
де t_1 – середня тривалість горіння дуги протягом одного періоду струму, с;

T_n – тривалість одного періоду струму (1/50 с).

Найбільш рівномірне горіння дуги і, як наслідок, отримання рівномірних покриттів відбувається за значеннях μ_1 , близьких до одиниці.

1.2. Газополуменеве напилювання

У разі газополуменевого напилювання джерелом теплової та кінетичної енергії частинок є полум'я, яке утворюється від згорання горючих газів разом із киснем або повітрям. Для цього використовують спеціальні пальники, які також називають розпилювачами. Схему газополуменевого пальника для нанесення покриттів із порошкових матеріалів показано на рисунку 2.



- 1 – газове полум'я; 2 – подача порошку; 3 – подача стисненого повітря (транспортуючого газу);
- 4 – подача горючої суміші газів

Рисунок 2 – Схема газополуменевого пальника для нанесення порошкових матеріалів

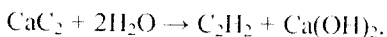
Через отвори по периферії сопла подається горюча суміш

газів, яку на виході із сопла підпалюють і яка утворює факел газового полум'я. Центральний отвір призначений для подачі в газополуменевий струмінь напилюваного матеріалу – порошку або дроту. Поблизу зрізу сопла газове полум'я являє собою порожній конус з кільцевим перерізом.

З віддаленням від зрізу сопла газове полум'я зміщується з навколишнім повітрям і утворює суцільний високотемпературний потік, у якому відбувається нагрівання, плавлення та прискорення напилюваних частинок.

Як горючі гази для напилювання покриттів використовують метан (CH₄), ацетилен (C₂H₂), пропан (C₃H₈), бутан (C₄H₁₀), водень тощо. Деякі теплофізичні властивості горючих газів подано в таблиці 1. Із наведених даних видно, що найвища температура полум'я досягається при використанні ацетилен-кисневої суміші. В той же час тепловірна здатність вища в пропану та бутану. Тому для напилювання найчастіше всього використовують ацетилен та пропан-бутанову суміш.

Можна використовувати ацетилен, стиснений у балонах або отриманий із карбїду кальцію в ацетиленових генераторах, де він взаємодіє з водою згідно з реакцією



Таблиця 1 – Теплофізичні властивості горючих газів

Властивість	C ₂ H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂
Теплотворна здатність, МДж/м ³	56,5	35,8	93,5	125,1	10,8
Максимальна температура газового полум'я в суміші з киснем, К	3373–3473	2273–2373	2673–2973	2673–2973	2273–2773

У разі використання ацетилену безпосередньо від генератора, де він перебуває під низьким тиском 10–20 кПа, застосовують інжекторні (всмоктувальні) пальники (рис. 3).

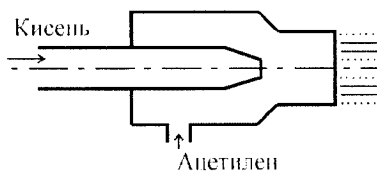


Рисунок 3 – Схема інжекторного вузла пальника

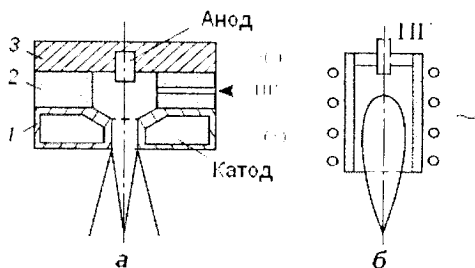
Кисень у пальник поступає під тиском 200–300 кПа, тому він витікає з отвору в інжекторі з високою швидкістю. Унаслідок цього навколо інжектора утворюється розрідження, яке й забезпечує всмоктування (інжекцію) ацетилену в потрібному для оптимального горіння співвідношенні. У створений таким чином полумєневий факел у той чи інший спосіб (будуть розглянуті нижче) подають матеріал для напильовання, який взаємодіє з ним і формують покриття на поверхні напильовання.

1.3. Плазмове напильовання

При плазмовому напильованні джерелом енергії для нагрівання напильованого матеріалу є плазма [3]. Плазма – це частково або повністю іонізований газ, що складається із позитивно та негативно заряджених частинок, сумарний заряд яких дорівнює нулю. Носіями зарядів у плазмі є електрони та позитивні іони. Крім цього, у плазмі можуть бути збуджені та незбуджені атоми або молекули. Плазма підкоряється більшості газових законів і поводить себе в багатьох випадках як газ. Однак вона відрізняється від газу електропровідністю і взаємодією з магнітними полями. Плазма – найбільш поширений стан речовини у Всесвіті. Вона поділяється на високотемпературну ($T = 10^6 - 10^8$ К) та низькотемпературну ($T = 10^3 - 10^5$ К). З метою нанесення покриттів використовують низькотемпературну плазму. Для отримання струменів якої застосовують пристрої, які мають назву “плазмотрони”. Вони поділяються на електродугові та високочастотні. Схему електродугового плазмот-

рона постійного струму показано на рисунку 4, *а*. Плазмотрон містить катодний і анодний вузли, розділені ізолятором. Ізолятор одночасно є місцем введення плазмотвірного газу. Між катодом і анодом підпалюється електрична дуга, під впливом якої газ нагрівається, іонізується і перетворюється на плазму.

Високочастотний плазмотрон (рис. 4, *б*) являє собою кварцову трубку, яку розміщують в обмотці височастотного (ВЧ) індуктора. ВЧ поле прискорює легкі електрони газу і майже не впливає на важкі частинки (атоми й молекули), тож залежно від енергії ВЧ-поля може відбуватися збудження або іонізація атомів унаслідок переходу електронів на вищі орбіти або в газову фазу. Тому, проходячи через ВЧ-поле, плазмотвірний газ нагрівається, іонізується і виходить із кварцової трубки у вигляді струменя низькотемпературної плазми.



1 – анодний вузол; *2* – ізолятор; *3* – катодний вузол;
III – плазмотвірний газ

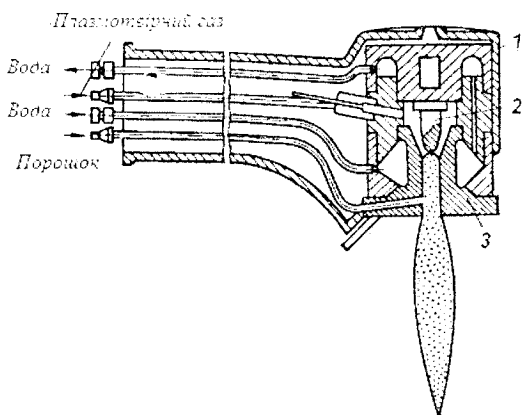
Рисунок 4 – Схема електродугового (*а*) та високочастотного (*б*) плазмотронів

При застосуванні плазмового методу напилювання матеріал подають у плазму у вигляді порошку або дроту. При цьому використовують подачу порошку в канал сопла плазмотрона (рис.5), на вихід із каналу сопла плазмотрона (рис. 6) або під нижній зріз ка-

налу плазмотрона, з якого вона витікає (рис. 7).

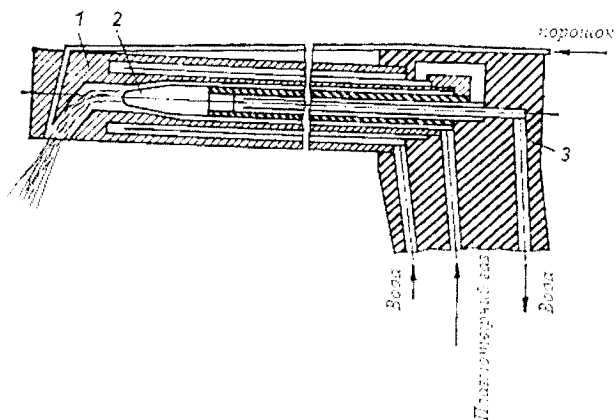
При використанні для напилювання матеріалів у вигляді дротів, порошкових дротів і порошкових гнучких шнурів застосовують, як правило, подачу під зріз сопла.

При газополуменовому напилюванні подачу матеріалів проводять у центральну частину факела полум'я (рис. 8, поз. 4). Це дає змогу більш концентровано подати напилюваний матеріал в теплову частину полум'я, крім того при напилюванні порошоків, як транспортуючий газ, використовують кисень. Кисень підтримує горіння, що не знижує температури полум'я. При застосуванні як транс портуючого газу повітря відбувається зниження теплової потужності полум'я за рахунок втрат на його нагрівання.



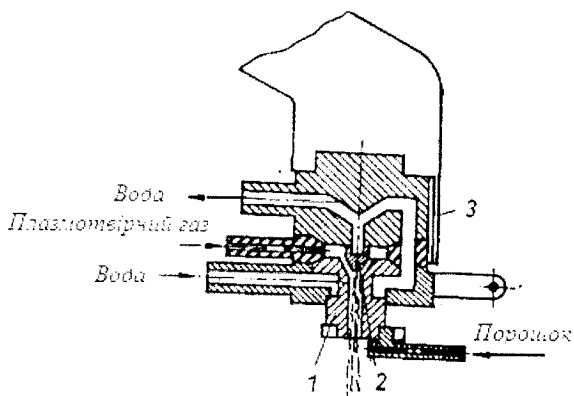
1 – катодний вузол; 2 – катодна вставка; 3 – сопло – анод

Рисунок 5 – Плазмотрон з подачею порошку для напилювання в канал сопла



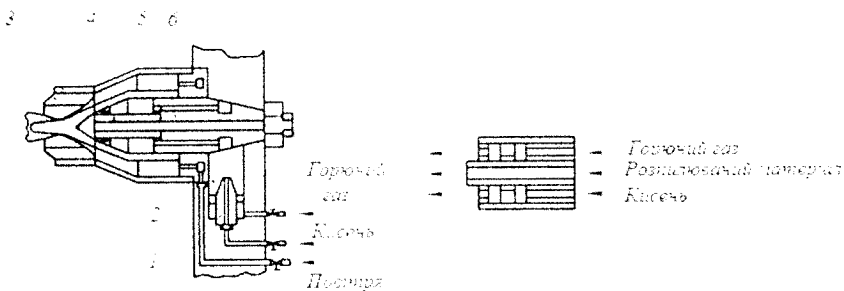
1 – сопло; 2 – катод; 3 – корпус

Рисунок 6 – Плазмотрон з подачею порошку для напилювання на вихід із каналу сопла



1 – сопло; 2 – катод; 3 – корпус плазмотрона

Рисунок 7 – Плазмотрон з подачею порошку або дроту для напилювання під зріз сопла



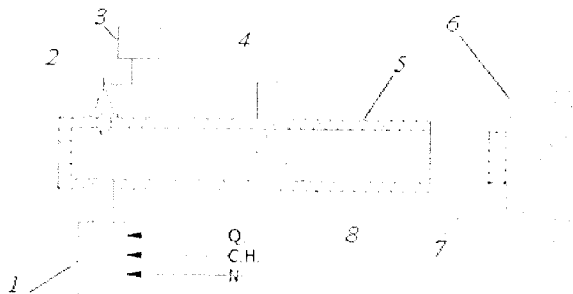
1 – інжектор; 2 – камера змішування; 3 – сопло подачі повітря; 4 – сопло подачі напилюваного матеріалу; 5 – сопла подачі горючого газу і кисню; 6 – блок подачі матеріалу, суміші горючого газу з киснем

Рисунок 8 – Схема металізатора для газополуменевого напилювання (а) та блоку подачі матеріалів і газу (б)

1.4. Детонаційно-газове напилювання

При детонаційно-газовому напилюванні покриттів використовується специфічне джерело нагрівання та прискорення частинок. Джерело являє собою високотемпературний потік газової суміші, що утворюється в результаті напрямленого вибуху. На відміну від методів напилювання покриттів, що використовують фізично неперервні джерела енергії, детонаційно-газове напилювання є циклічним. Схему пристрою для детонаційно-газового напилювання зображено на рисунку 9.

Пристрій являє собою канал круглого або прямокутного перерізу, закритий з одного боку. Він містить також механізми для періодичної подачі горючої суміші газів та порошку матеріалу, що напилюється; зосереджене джерело енергії для періодичного підпалювання горючої суміші біля закритого кінця каналу.



- 1 – подача горючої суміші газів і флегматизувального газу (азоту);
 2 – свічка запалювання; 3 – блок керування запалюванням; 4 – бункер із порошком; 5 – ствол пристрою; 6 – напилована поверхня; 7 – покриття;
 8 – газопорошкова суміш

Рисунок 9 – Схема пристрою для детонаційно-газового напилювання

Робочий цикл напилювання у пристрої будь-якої конструкції передбачає чергування таких основних елементарних процесів:

- 1) заповнення ствола горючою сумішшю та порошком (τ_1);
- 2) вибух і викид продуктів детонації та порошку (τ_2);
- 3) продування ствола інертним газом (τ_3).

Тобто тривалість циклу $\tau_{ци}$ визначається як

$$\tau_{ци} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$$

Тривалість циклу становить 0,2–0,5 с. За один цикл на поверхню напилюваної деталі переноситься 30–40 мг порошку. Тому зі збільшенням кількості циклів за одиницю часу продуктивність пристрою буде збільшуватись. Детонаційно-газове напилювання виконують лише порошковими матеріалами. Порошок може подаватися як в осьовому, так і в радіальному напрямках. Для одержання якісних покриттів потрібний рівномірний розподіл порошкових

частинок по перерізу ствола установки. Незважаючи на нетривалість перебування частинок у газовому потоці, гравітація істотно впливає на рівномірність розподілу. У нижній частині каналу ствола спостерігається збільшення кількості порошку, особливо крупних і важких фракцій. Цей недолік значною мірою усувається завдяки вертикальному розміщенню ствола установки. Але в будь-якому випадку розмір частинок не повинен перевищувати деякого максимального значення. Для оцінювання потрібних розмірів частинок порошку, що нашпилюється, використовують таку умову [3]:

$$j = \frac{(L - S)\rho_3}{\rho_4 d_4} \geq 1,$$

де j – безрозмірний критерій;

L – довжина ствола детонаційної установки, м;

S – відстань від відкритого кінця ствола до місця введення порошку (глибина завантаження порошку), м;

ρ_3 – густина газоподібних продуктів детонації, кг;

d_4 – діаметр частинок, м;

ρ_4 – густина матеріалу частинок порошку, кг/м^3 .

Як детонуючі гази використовують ацетилен (C_2H_2), метан (CH_4), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), водень й інші гази, а також продукти піролізу бензину, гаєу тощо. Однак найбільша ефективність напилювання забезпечується використанням ацетилену і, рідше, пропан-бутанової суміші. Це пояснюється високими значеннями теплофізичних властивостей цих газів (див. табл. 1) Крім того, ацетилен-киснева суміш є найбільш вибухонебезпечною і найбільш швидкозаймистою.

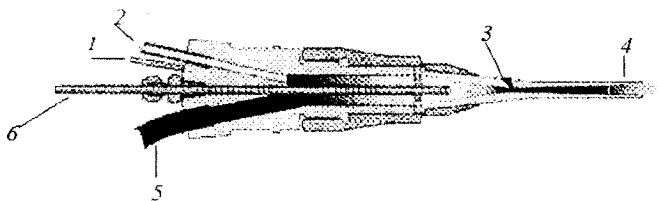
Детонаційно-газове напилювання використовують для нанесення покриттів різноманітного призначення з багатьох порошкових матеріалів, особливо з таких, які під час нагрівання сублімують або дисоціюють (наприклад, нітриди).

1.5. Газодинамічне напилювання

При газодинамічному способі нанесення покриттів тверді частинки порошків рухаються з високою швидкістю і за рахунок перетворення кінетичної енергії в теплову на поверхні виробу міцно на ній закріплюються.

Широкого застосування набули дві схеми газодинамічного напилювання: холодне газодинамічне напилювання високого тиску (рис. 10) та холодне газодинамічне напилювання низького тиску (рис. 11).

У розпилювачах холодного газодинамічного напилювання високого тиску (рис. 10) подача газу в камеру і його нагрівання збільшують швидкість газового потоку в звуженому соплі 3 до надзвукової. Напилюваний матеріал подається транспортуючим газом по трубопроводу 6 в камеру згорання в зону звуженого сопла, де набуває високі швидкості і спрямовується до напилюваної поверхні. Як робочий газ використовують азот або гелій під тиском вище 1,5 МПа і витратах 2 м³/хв. та електроні підігрівач газу потужністю більше 18 кВт.

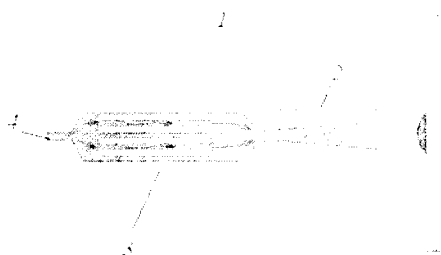


- 1 - датчик температури; 2 - датчик тиску; 3 - звужене сопло;
4 - зона надзвукової швидкості; 5 - подача газу;
6 - подача газопорошкової суміші

Рисунок 10 – Схема конструкції для холодного газодинамічного напилювання високого тиску

В розпилювачах холодного газодинамічного напилювання низького тиску (рис. 11) стиснений газ подіється через трубопровід 4 в камеру нагрівання 3, нагрівається до температури 400–600 °С і рухається до надзвукового сопла. Порошок для напилювання подають у надзвуковий потік повітря за критичним перерізом сопла 2, в тій частині, де тиск у потоці трохи нижчий за атмосферний і де потік набуває високої швидкості в напрямку поверхні напилювання. Як робочий газ використовують повітря під тиском 0,5–1,0 МПа і за витрат 0,5 м³/хв та електрондвіривач повітря потужністю 3–5 кВт.

Швидкість частинок для розглянутих розпилювачів становить 500–1000 м/с.



1 – подача порошку; 2 – зона надзвукової швидкості;
3 – камера нагрівання; 4 – подача стисненого повітря

Рисунок 11 – Схема конструкція для холодного газодинамічного напилювання низького тиску

Контрольні запитання до розділу 1

1. У чому полягає сутність напилювання покриттів електродуговим методом і які вихідні матеріали при цьому використовують?
2. Який принцип роботи детонаційної установки?
3. Які матеріали доцільно використовувати для напилювання покриттів плазмовим методом?
4. Які способи подачі матеріалів у зону напилювання застосовують при напилюванні покриттів газотермічними методами?
5. Які особливості подачі матеріалів для напилювання при газодинамічному напилюванні?
6. Що впливає на швидкість частинок при напилюванні?
7. Особливості газодинамічного напилювання.

2. ПОРОШКИ ДЛЯ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЮВАННЯ

2.1. Вимоги до порошків та їх класифікація

Порошкова подача матеріалу в зону напилювання є найбільш поширеною в практиці нанесення покриттів газотермічними методами. Якість покриттів, нанесених з використанням порошку, багато в чому визначається рівномірністю їх подачі в зону напилювання й умовами нагріву і плавлення. Останнє обумовлюється конструктивними особливостями пристроїв установок для подачі порошку, а також властивостями порошків [3].

До вихідних порошків ставиться низка вимог. Насамперед текучість порошків повинна бути достатньо високою. Основним фактором, що визначає текучість порошку, є сила тертя між його частинками під час їх взаємного переміщення, яка залежить від розміру частинок та їх форми. Певним чином також впливає щільність матеріалу порошку, особливо при гравітаційній їх подачі в зону напилювання. Важливе значення має стан поверхні частинок з точки зору її окиснення та наявності адсорбованої вологи.

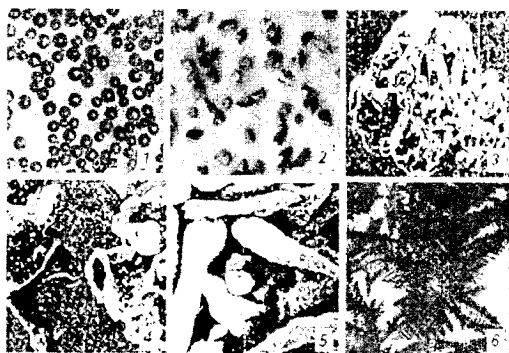
Текучість знижується зі зменшенням розміру частинок, підвищенням шорсткості їх поверхні та за наявності на ній вологи. Окиснення поверхні частинок порошків сприяє підвищенню текучості, оскільки в цьому випадку зменшується коефіцієнт тертя між тертьовими поверхнями внаслідок зниження їх шорсткості й утворення пар тертя $MeO-MeO$ чи $Me-MeO$.

На коефіцієнт внутрішнього тертя порошків значно впливає їх форма. Вона може бути сферичною, краплеподібною, неправильною, осколковою, дендритною, тарілчастою, лускоподібною і обумовлюється методами отримання порошку, характеристика яких викладена нижче. Наприклад, сферичну і краплеподібну форму мають порошки, отримані розпиленням розплавів газами, грануляцією у воду, деякими газофазовими методами. Неправильна, губчата форма характерна для порошків, які отримані відновленням і являють собою конгломерат дрібніших частинок. Форма у вигляді

осколка часто притаманна крихким матеріалам і зумовлена механічним подрібненням. Дендритну форму мають порошки, отримані за певних режимів електролізу водних розчинів солей металів. Для цієї форми частинок характерний високий коефіцієнт внутрішнього тертя, спричинений розвиненою поверхнею. Тарілчасту форму зазвичай отримують застосуванням методів, основаних на самоподрібненні, наприклад вихровий розмелу. Лускоподібну, пласку форму мають частинки порошків, отримані методами, що ґрунтуються на механізмі стирання. Форма деяких порошків показана на рисунку 12 [4].

Поряд із наведеними характеристиками форм частинок порошки атестують також за нерівновісністю частинок – співвідношенням розмірів частинок у двох перпендикулярних напрямках. Значення нерівновісності може змінюватись від 1,0 до 1,2 для сферичних порошків, до 5,0 і більше – для крапле- та лускоподібних.

Форму частинок порошків визначають за допомогою оптичних чи електронних мікроскопів на спеціально приготованих препаратах із суміші порошків і дисперсійних середовищ (гліцерину, скинидару). Текучість, під якою розуміють час сипливу певної наважки порошку (50 г) з вирви через калібрований отвір діаметром 2,5 мм, визначають відповідно до ГОСТ 20899–75.



- 1 – сферична;
- 2 – вузлувата;
- 3 – коагуляційна;
- 4 – вузлувата;
- 5 – голчаста;
- 6 – дендритна

Рисунок 12 – Форма частинок порошків

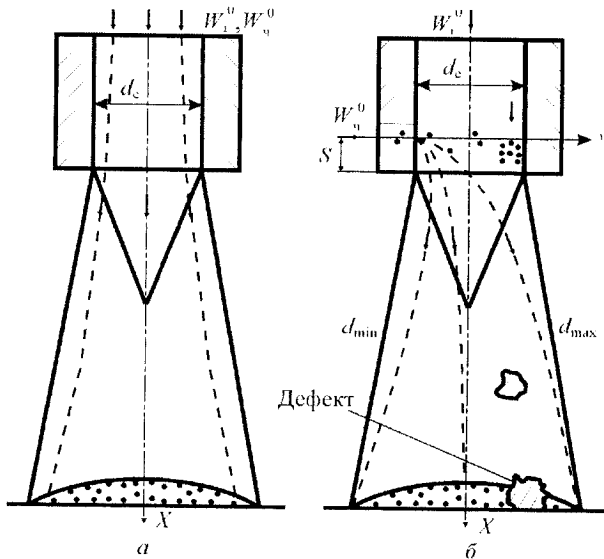
Експрес-характеристикою текучості може бути кут природного укосу, під яким розуміють кут між горизонтальною поверхнею і твірною конуса, утвореного з порошку під час його насипання на поверхню. Кут природного укосу може слугувати непрямою характеристикою текучості порошку і залежить від тих самих властивостей порошків, що й текучість. Так, зменшення кута природного укосу відповідає збільшенню текучості і навпаки.

З огляду на викладене вище, найбільш придатними порошками для напилювання покриттів є порошки з частинками сферичної або близької до неї форми, які, за рівних інших умов, мають найбільшу текучість. Але найвизначальною характеристикою, яка впливає на текучість, є розмір частинок порошків та їх гранулометричний склад. Відповідно до розміру частинок порошки можна поділити згідно з найбільш поширеною класифікацією на такі:

- ультратонкі (розмір частинок менше за 0,5 мкм);
- вельми тонкі (розмір частинок 0,5–10 мкм);
- тонкі (10–40 мкм);
- порошки середнього розміру (40–150 мкм);
- крупні порошки (150–300 мкм).

2.2. Взаємодія порошкових матеріалів для напилювання з газополуменевим і плазмовим струменем

Транспортування порошку в розпилювач. Форма і розмір порошку суттєво впливають на транспортування порошку в високо-температурний газовий струмінь і створення початкового розподілення дисперсних частинок в об'ємі газу. Порошок подається (вдувається) у газотермічний струмінь за допомогою транспорту-ючого газу. Існують два різних способи подачі порошку в газо-термічний струмінь – осьовий (рис. 13, *а*) і радіальний (рис. 13, *б*). Осьову подачу порошку використовують для газополуменевого, детонаційно-газового, та високочастотно-плазмового напилюван-ня, а радіальну для плазмо-дугового і детонаційно-газового [5].



$W_{Г}^0$ та $W_{п}^0$ – початкові швидкості газу та порошкових частинок відповідно;
 S – глибина завантаження порошку; d_{\min} та d_{\max} – мінімальний та максимальний діаметри частинок фракцій порошку, що наповнюються;
 d_c – діаметр сопла

Рисунок 13 – Схема осьової (а) та радіальної (б) подачі порошку в газотермічний струмінь

У разі осьової подачі пороникові частинки рухаються здебільшого в центральній частині газотермічного струменя, що забезпечує рівномірне нагрівання частинок і високу якість наносного покриття. Радіальну подачу можна виконувати під зріз плазмотрона, в зону анодної плями (у стовп дуги) або до анодної плями (доанодна подача). Основний недолік радіальної подачі – нерівномірний розподіл частинок по перерізу газотермічного струменя. Дрібні частинки рухаються біля одного боку, а великі – біля другого боку газотермічного струменя. Крім того, якщо швидкість подачі порошку дуже висока, то розплавлені частинки можуть досягати протилеж-

ної стінки сопла і затримуватися на ньому, утворюючи настил. Настил деякий час продовжує рости, а потім здувається газотермічним потоком і потрапляє на напиловану поверхню, утворюючи дефект покриття. Тому швидкість подачі порошку має узгоджуватися зі швидкістю газотермічного потоку.

Швидкість і шлях, який проходять частинки в напрямку осі y , можна визначити за допомогою рівнянь

$$\begin{aligned} W_y &= W_y^0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right); \\ y_c &= W_y^0 \tau_p \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right)\right], \end{aligned} \quad (1)$$

де W_y^0 – початкова швидкість руху частинки в напрямку осі y (швидкість подачі порошку);

τ – час руху;

τ_p – стала часу руху, $\tau_p = \frac{\rho_n d_n^2}{18\mu_t(1 + f(\text{Re}))}$

Порошок потрібно подавати з такою швидкістю, щоб його частинки проходили, не торкаючись до протилежної стінки сопла, тобто треба, щоб шлях руху частинки в напрямку осі y був меншим за діаметр сопла ($y_c < d_c$). Найкраще, коли швидкість подачі порошку така, що забезпечує рух частинок у центральній частині газотермічного струменя. При цьому вони будуть перебувати в найкращих умовах для нагрівання та прискорення.

Для досягнення оптимального і рівномірного розподілу частинок по перерізу газотермічного струменя, а також їх нагрівання у ньому необхідно використовувати, по можливості, більш вузьку фракцію напилованого порошку, тобто варто прагнути до виконання умови

$$d_{\max} - d_{\min} = \min ,$$

де d_{\max} та d_{\min} — максимальний та мінімальний діаметри частинок у фракції напилюваного порошку.

У практиці напилювання покриттів за порошкової подачі вихідного матеріалу найбільш часто використовують порошки з розміром частинок 10–150 мкм. У кожному випадку оптимальний розмір частинок залежить від методу напилювання, умов нанесення покриття, теплофізичних властивостей матеріалів та енергоносія.

Мінімально допустимий розмір частинок визначається переважно текучістю порошків та умовами нанесення покриттів. Крім того, слід враховувати взаємодію газопорошкового струменя з виробом, на який напилюють покриття. Річ у тім, що дрібні частинки можуть захоплюватись потоком газу, який обтікає виріб або відбивається від нього, і не потрапляти на виріб. Проведений В.В. Кудіновим аналіз траєкторії руху частинок у газопорошковому струмені дав змогу отримати рівняння, за допомогою якого можна оцінити їх мінімально допустимий розмір:

$$d_{\min} = 3\sqrt{2\mu \cdot l \cdot \gamma^{-1} \cdot v^{-1} \cdot St_{\text{кр}}},$$

де μ — коефіцієнт динамічної в'язкості плазми;

l — довжина траєкторії частинки;

γ — щільність частинки;

v — швидкість частинки;

$St_{\text{кр}}$ — критичне число Стокса, безрозмірна величина, яка визначає співвідношення між кінетичною енергією завислих частинок і енергією їх взаємодії з газом.

Згідно з цим рівнянням мінімальний розмір частинок може змінюватись у межах 1–5 мкм.

Для процесів, що розглядаються, важливою характеристикою порошків є також **максимально допустимий розмір** їх частинок d_{\max} . Як зазначено вище, розмір частинок впливає на шлях, який вони пролітають у горизонтальному напрямку (див. формулу 1) при введенні їх у канал пальника (плазмотрона). Також необхідно зважити на те, що збільшення діаметра частинок порошків призводить до збільшення часу переведення частинок у розплавлений стан при її перебуванні та нагріванні в газополуменовому або плазовому струмені. А це буде знижувати вірогідність створення покриттів з високою щільністю та заданими властивостями. Максимально допустимий діаметр частинок порошків, наприклад для випадку плазового напилювання покриттів, може бути оцінений за формулою, наведеною в довіднику Ю.С. Борисова та ін. [3]:

$$d_{\max} = \sqrt{\frac{4a\tau_{\text{II}}}{0,3}},$$

де a – коефіцієнт температуропровідності, $\text{K} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

τ_{II} – час перебування частинки в зоні нагріву, с.

Ця формула була отримана у результаті розв'язання задачі нестационарної теплопровідності у твердій частинці сферичної форми за початкової температури, рівної температурі плавлення матеріалу.

Нагрівання порошків у газовому струмені. Нагрівання частинок, що напилюються, так само як і розганяння, відбувається здебільшого на початковій ділянці газотермічного струменя, на якій зберігається постійна і висока температура [5]. На основній ділянці температура газового струменя різко знижується, тому нагрівання частинок продовжуватиметься доти, доки температура газового потоку буде перевищувати температуру частинок. Надалі, коли температура газового потоку стане меншою від температури частинок, вони почнуть охолоджуватись. Тому зміна температури

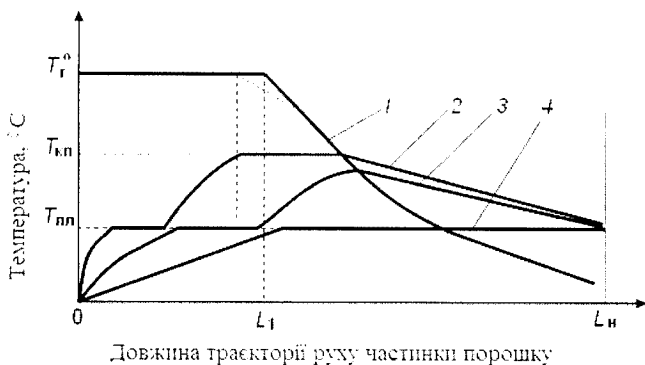
частинок від моменту введення їх у газотермічний струмінь до моменту ударяння об напиловану поверхню може включати такі стадії: 1) нагрівання до температури плавлення; 2) плавлення; 3) нагрівання після плавлення; 4) випаровування; 5) охолодження; 6) твердіння.

Надто дрібні частинки можуть включати стадії з 1-ї по 5-ту включно, частинки середніх розмірів – 1,2,3 і 5-ту стадії. Випаровування матеріалу за температур нижче температури кипіння не дуже значне, його можна не враховувати. Дуже великі частинки можуть досягти стадії плавлення, але повністю не розплавитись. У центрі частинки може залишитися тверда фаза.

Тому після зниження температури газового потоку до значень, менших температури плавлення, такі частинки почнуть затвердівати, а по завершенні цього процесу ще й охолоджуватись, але вже у твердому стані. Зміну температури частинок залежно від їх розмірів можна зобразити схематично (рис. 14).

Розв'язуючи задачу про нагрівання та охолодження частинок у газовому струмені, для спрощення вводять такі допущення:

- 1) порошкові частинки мають кулясту форму й однаковий розмір;
- 2) наявність частинок у газовому струмені не впливає на його температуру;
- 3) частинки не взаємодіють одна з одною та зі стінками сопла;
- 4) розподілення температури газу по перерізу струменя описується профілем Шліхтинга;
- 5) теплообмін між газом і частинками відбувається за конвективним механізмом (радіаційною складовою нехтують).



1 – зміна температури газу; 2, 3, 4 – температури частинок діаметрами d_1, d_2, d_3 ($d_1 < d_2 < d_3$)

Рисунок 14 - Схема нагрівання й охолодження порошкових частинок у газотермічному струмені: T_r^0 – початкова температура газу; $T_{пл}$ і $T_{ки}$ – температури плавлення та кипіння матеріалу частинок відповідно; L_1 – довжина початкової ділянки газового струменя; $L_н$ – дистанція напилування

Схему теплообміну частинки з газовим струменем показано на рисунку 15. Частинка сприймає тепло від газу всією своєю поверхнею рівномірно, чим забезпечується всебічне тепlopідведення. Для тіл, тонких для теплового нагрівання, у яких критерій Біо $B_i < 0,1$, температура поверхні приблизно дорівнює температурі в центрі. Порошкові напилувані частинки якраз підпадають під визначення тіла тонкого для теплового нагрівання. Тому для розрахунків зміни їх температури в газотермічному струмені припускають, що $T_{ц} \approx T_{п} = T_{ч}$, де $T_{ч}$ – загальна температура частинки.

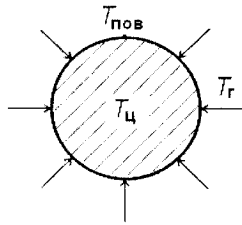


Рисунок 15 – Схема теплообміну частинки з газовим струменем:
 $T_г$ – температура газу; $T_ц$ і $T_{пов}$ – температура частинки в центрі і на поверхні відповідно

З урахуванням викладених припущень нижче розглянемо стадії нагрівання та охолодження порошкових частинок при наповненні з них покриттів газотермічними методами.

Після того як частинки потрапляють в газотермічний струмінь, між газом і частинками почине відбуватися теплообмін. Оскільки припускається, що теплообмін здійснюється конвективним методом, то за одиницю часу газотермічний струмінь передає на поверхню кожної частинки кількість теплоти

$$dQ_1 = \alpha F_{ц} (T_г^0 - T_ц) d\tau, \quad (2)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі на межі частинки з газом;
 $F_{ц}$ – площа поверхні частинки.

Кожна частинка сприймає за одиницю часу кількість теплоти, що обчислюється за допомогою формули

$$dQ_2 = C_{ц} \gamma_{ц} V_{ц} dT_{ц}, \quad (3)$$

де $C_{ц}$, $V_{ц}$ – теплоємність та об'єм порошкової частинки відповідно

$\gamma_{ц}$ – щільність матеріалу частинки.

В умовах балансу теплових потоків $dQ_1 = dQ_2$, тому, прівівнявши вирази (2) і (3), одержимо

$$\alpha F_{\text{ч}}(T_{\text{г}}^0 - T_{\text{ч}})d\tau = C_{\text{ч}}\gamma_{\text{ч}}V_{\text{ч}}dT_{\text{ч}}. \quad (4)$$

Для порошкових частинок сферичної форми площу поверхні та об'єм визначають за формулами

$$F_{\text{ч}} = \pi d_{\text{ч}}^2; \quad V_{\text{ч}} = \frac{\pi d_{\text{ч}}^3}{6}. \quad (5)$$

Тому, з урахуванням виразів (5), рівняння (4) набуде вигляду

$$\alpha(T_{\text{г}}^0 - T_{\text{ч}})d\tau = C_{\text{ч}}\gamma_{\text{ч}}d_{\text{ч}} \frac{dT_{\text{ч}}}{6}. \quad (6)$$

Розділивши змінні в рівнянні (6), будемо мати

$$\frac{dT_{\text{ч}}}{T_{\text{г}}^0 - T_{\text{ч}}} = \frac{6\alpha}{C_{\text{ч}}\gamma_{\text{ч}}d_{\text{ч}}}d\tau = \frac{d\tau}{\tau_{\text{н}}}, \quad (7)$$

де $\tau_{\text{н}} = C_{\text{ч}}\gamma_{\text{ч}}d_{\text{ч}}/6\alpha$ – стала часу нагрівання частинок.

Оскільки температура газу на початковій ділянці є сталою: $T_{\text{г}}^0 = \text{const}$, то рівняння (7) можна проінтегрувати. Для цього внесемо знак мінус і сталу $T_{\text{г}}^0$ під знак диференціала, тоді

$$\frac{d(T_{\text{г}}^0 - T_{\text{ч}})}{T_{\text{г}}^0 - T_{\text{ч}}} = -\frac{d\tau}{d_{\text{н}}}. \quad (8)$$

Інтегрування рівняння (8) дає

$$\ln(T_1^0 - T_q) = -\frac{\tau}{\tau_{II}} + C, \quad (9)$$

де C – стала інтегрування, значення якої знаходимо з початкових умов.

Якщо $\tau = 0$, $T_q = T_q^0$, де T_q^0 – початкова температура порошкових частинок, то $C = \ln(T_1^0 - T_q^0)$. Підставивши значення сталої інтегрування в рівняння (9), одержимо

$$\ln\left(\frac{T_1^0 - T_q}{T_1^0 - T_q^0}\right) = -\frac{\tau}{\tau_{II}}; \quad (10)$$

$$T_q = T_q^0 - (T_1^0 - T_q^0) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{II}}\right). \quad (11)$$

Таким чином, отримано рівняння, що описує процес нагрівання порошкових частинок у твердому стані до моменту початку плавлення. Оскільки $T_q^0 \ll T_1^0$, то рівняння (11) часто спрощують, нехтуючи величиною T_q^0 , тобто використовують рівняння

$$T_q = T_1^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{II}}\right) \right], \quad (12)$$

яке істотно не змінює значення температури частинок порівняно з виразом (11).

Тривалість нагрівання до початку плавлення частинок $\tau_{II,II}$ знаходять за допомогою рівняння (10) після підстановки в нього значення $T_q = T_{II,II}$, де $T_{II,II}$ – температура плавлення матеріалу частинок, тобто

$$\tau_{\text{пл}} = -\tau \ln\left(\frac{T_1^0 - T_{\text{пл}}}{T_1^0 - T_1^0}\right). \quad (13)$$

Із рівнянь (12) і (13) випливає, що температура порошкових частинок і час їх нагрівання до початку плавлення залежать від температури газу і сталої часу нагрівання. Чим вища температура газу, тим вища температура частинок і тим коротший час нагрівання до температури плавлення. Однак чим більша стала часу нагрівання, тим нижча температура частинок і тим більший час нагрівання до температури плавлення.

Для того щоб частинки брали участь у формуванні покриття, необхідно довести їх до розплавленого або до високопластичного стану. Якщо частинка, що досягла температури плавлення, продовжує залишатися на ділянці нагрівання, то з моменту часу $\tau_{\text{пл}}$ вона починає плавитись. При цьому фронт плавлення буде зміщуватись від поверхні частинки до її центра. Схематично цей процес зображено на рисунку 16. Оскільки плавлення частинок відбувається за постійної температури $T_{\text{пл}}$, то кількість теплоти, що підводиться до кожної частинки з боку газу, можна описати рівнянням

$$dQ_1 = \alpha F_n (T_1^0 - T_{\text{пл}}) dt. \quad (14)$$

Кількість теплоти, що сприймається при цьому кожною частинкою, задаємо рівнянням

$$dQ_2 = \gamma_n L dV_p, \quad (15)$$

де γ_n – щільність матеріалу частинки;

L – теплота плавлення матеріалу частинки;

dV_p – об'єм розплавленої частинки.

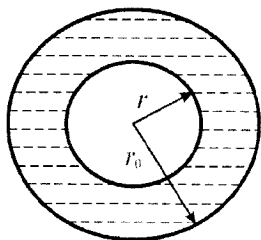


Рисунок 16 – Схема плавлення сферичної частинки: r_0 та r – початковий і поточний радіуси твердої частинки

Під час плавлення частинки тепловий баланс визначаємо рівністю

$$dQ_1 = dQ_2,$$

тому, прирівнявши вирази (14) та (15), одержимо

$$\alpha F_n (T_r^0 - T_{n,н}) dt = \gamma_n L dV_p, \quad (16)$$

де γ_n – щільність матеріалу частинки;

L – теплота плавлення матеріалу частинки;

dV_p – об'єм розплавленої частинки.

Після інтегрування виразу (16) за часом від початку плавлення $\tau_{n,н}$ до поточного значення τ і за об'ємом від нуля до поточного значення V_p маємо

$$\alpha F_n (T_r^0 - T_{n,н}) (\tau - \tau_{n,н}) = \rho_n L V_p. \quad (17)$$

Оскільки

$$F_n = 4\pi r_0^2, \quad \text{а } V_p = \frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r^3),$$

де r_0 та r – початкове та поточне значення радіуса твердої

частини частинки, то рівняння (17) набуває вигляду

$$\alpha r_0^2 (T_r^0 - T_{пл}) (\tau - \tau_{пл}) = \frac{\gamma_q L}{3} (r_0^3 - r^3).$$

Тоді залежність тривалості плавлення частинки від радіуса нерозплавленої частини можна описати рівнянням

$$\tau = \tau_{пл} + \frac{\gamma_q L (r_0^3 - r^3)}{3\alpha r_0^2 (T_r^0 - T_{пл})} \quad (18)$$

Коли частинка повністю розплавиться, то радіус r дорівнюватиме нулю, а час τ буде рівним часу кінця плавлення частинки і початку кипіння матеріалу частинки:

$$\tau_{кип} = \tau_{пл} + \frac{\gamma_q L r_0}{3\alpha (T_r^0 - T_{пл})}.$$

Залежність радіуса нерозплавленої частини частинки від тривалості плавлення згідно з рівнянням (18) буде мати вигляд

$$r = \sqrt[3]{r_0^3 - \frac{3\alpha r_0^2 (T_r^0 - T_{пл}) (\tau - \tau_{пл})}{\gamma_q L}}. \quad (19)$$

Рівняння (19) показує, що частинка дуже швидко плавиться і радіус нерозплавленої частини зменшується пропорційно кореню кубічному від часу плавлення (рис. 17).

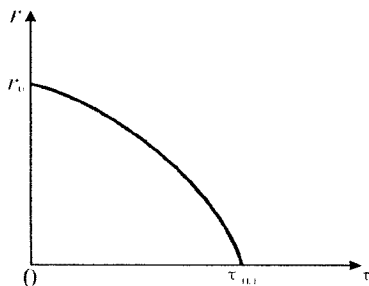


Рисунок 17 – Залежність радіуса нерозплавленої частинки частинки від часу плавлення

Незважаючи на високу швидкість плавлення, дуже великі частинки можуть повністю не розплавитись. У центрі частинки може залишитися тверда фаза. Тому ступінь оплавлення частинок можна знайти за допомогою виразу

$$\delta_0 = \frac{V_0 - V_1}{V_0} = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} \cdot 100\%,$$

де V_0 – початковий об'єм твердої частинки;
 V_1 – об'єм нерозплавленої частинки частинки.

Порошкові частинки, які повністю розплавилась і продовжують перебувати на початковій ділянці газового струменя, і далі нагріватимуться. При цьому газовий струмінь буде передавати на поверхню кожної частинки кількість теплоти, що становить

$$dQ_1^* = \alpha F_q (T_r^0 - T_q) d\tau.$$

Кількість теплоти, що поглинається частинкою:

$$dQ = c_q \gamma_q V_q dT_q.$$

Підставляючи вирази для площі поверхні F'_q та V'_q об'єму частинки одержимо, диференціальне рівняння, що описує зміну температури частинки у рідкому стані:

$$\frac{dT_q}{T_r^0 - T_q} = \frac{d\tau}{\tau_{II}}, \quad (20)$$

де $\tau_{II} = C_q \gamma_q d_q / 6\alpha$ – стала часу нагрівання частинки.

Оскільки температуру газу на початковій ділянці покладають постійною, то рівняння (20) можна проінтегрувати. Інтегрувати будемо від температури плавлення T_{III} до поточного значення температури T_q і від часу кінця плавлення $\tau_{кп}$ до поточного значення часу τ . Тому з рівняння (20) отримасмо

$$\ln \left(\frac{T_r^0 - T_q}{T_r^0 - T_{III}} \right) = - \frac{(\tau - \tau_{кп})}{\tau_{II}}$$

або

$$T_q = T_r^0 - (T_r^0 - T_{III}) \exp \left[- \frac{(\tau - \tau_{кп})}{\tau_{II}} \right].$$

Рівняння описує нагрівання розплавленої частинки до температури кипіння. Щойно буде досягнута температура кипіння, почнеться інтенсивне випаровування матеріалу частинки. До температури кипіння також відбувається випаровування матеріалу, але воно має набагато меншу швидкість, ніж за температури кипіння. Тому випаровуванням за температур нижче температури кипіння можна знехтувати.

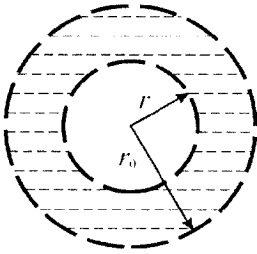
Час нагрівання матеріалу до початку його інтенсивного випаровування $\tau_{н.в}$ можна визначити із рівняння (20) після підстановки в нього температури кипіння $T_q = T_{кп}$, тобто

$$\tau_{\text{н.в}} = \tau_{\text{кп}} + \ln\left(\frac{T_1^0 - T_{\text{пл}}}{T_r^0 - T_{\text{кп}}}\right).$$

З цього моменту часу частинка буде інтенсивно випаровуватись і її початковий радіус почне різко зменшуватись (рис. 18).

Кількість теплоти, що підводиться від газу до частинки під час її випаровування, визначають за виразом

$$dQ_1 = \alpha F_{\text{ч}}(T_r^0 - T_{\text{кп}})dt. \quad (21)$$



r_0 та r – початковий та поточний радіуси частинки відповідно

Рисунок 18 – Схема зменшення радіуса частинки під час її випаровування

Випаровування матеріалу, як і його плавлення, відбувається за постійної температури. Тому кількість теплоти, що поглинається при цьому частинкою, задається виразом

$$dQ_2 = q \gamma_{\text{ч}} dV_{\text{н}}, \quad (22)$$

де q – питома теплота пароутворення матеріалу частинки;

$dV_{\text{н}}$ – випаровуваний об'єм частинки. Його значення можна подати як

$$dV_{\text{н}} = -F_{\text{ч}} dr. \quad (23)$$

Знак мінус вказує на те, що під час випаровування відбу-

васться зменшення розмірів частинки.

Привівнявши вирази (21) та (22) і врахувавши (23), одержимо

$$d\tau = -\frac{q\gamma_{\text{ч}}}{\alpha(T_{\Gamma}^0 - T_{\text{кп}})} dr. \quad (24)$$

Проінтегрувавши (24) за часом від початку випаровування $\tau_{\text{п.в}}$ до поточного значення τ і за радіусом від початкового значення r_0 до поточного r , одержимо

$$\tau = \tau_{\text{п.в}} + \frac{q\gamma_{\text{ч}}(r_0 - r)}{\alpha(T_{\Gamma}^0 - T_{\text{кп}})}. \quad (25)$$

Коли частинка повністю випарується, радіус r стане рівним нулю, а час τ стане дорівнюватиме часу кінця випаровування $\tau_{\text{к.в}}$, тобто

$$\tau_{\text{к.в}} = \tau_{\text{п.в}} + \frac{q\gamma_{\text{ч}}r_0}{\alpha(T_{\Gamma}^0 - T_{\text{кп}})}.$$

Із рівняння (25) також можна знайти залежність радіуса r частини, що випарувалася, від тривалості самого процесу випаровування τ , тобто

$$r = r_0 - \frac{\alpha(T_{\Gamma}^0 - T_{\text{кп}})}{q\gamma_{\text{ч}}}(\tau - \tau_{\text{п.в}}) \quad (26)$$

Рівняння (26) показує, що зменшення радіуса частинки під впливом випаровування відбувається згідно з лінійним законом (рис. 19). Дуже дрібні частинки можуть випаруватись повністю, а частинки, більші за розміром, – частково.

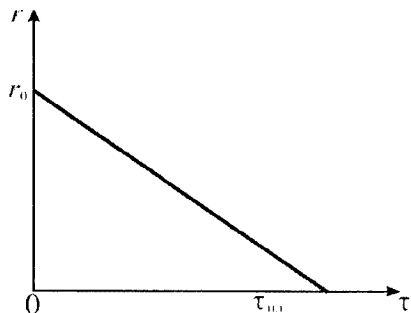


Рисунок 19 – Зміна радіуса частинки під час випаровування в газотермічному струмені

Необхідний мінімальний час перебування частинки порошку в зоні нагріву до повного її розплавлення можна оцінити нерівністю

$$\tau_{\text{н}} \geq \tau_{\text{н}}^1 + \tau_{\text{н}}^2,$$

де $\tau_{\text{н}}^1$ – час нагрівання частинки до температури плавлення матеріалу ($T_{\text{пл}}$), з якого вона виготовлена;

$\tau_{\text{н}}^2$ – час плавлення частинки.

Свою чергою

$$\tau_{\text{н}}^1 = \frac{c \cdot \gamma \cdot V_{\text{ч}}}{\alpha \cdot F_{\text{ч}}} \ln \sqrt{\frac{T_{\text{г}} - T_0}{T_{\text{г}} - T_{\text{пл}}}},$$

де c – теплоємність;

α – коефіцієнт теплопередачі;

$V_{\text{ч}}$ – об'єм частинки;

$F_{\text{ч}}$ – поверхня частинки;

$T_{\text{г}}$ – температура енергоносія (плазмового або газополуменевого струменя);

T_0 – початкова температура матеріалу;

γ – щільність матеріалу частинки.

$$\tau_{\text{п}}^2 = \frac{\gamma \cdot V_{\text{ч}} \cdot L_{\text{м}}}{\alpha \cdot F_{\text{ч}} (T_{\text{г}} - T_{\text{пл}})},$$

де $L_{\text{м}}$ – теплота плавлення матеріалу частинки порошку.

Оскільки час перебування частинок у високотемпературній зоні досить короткий, то необхідно знати максимальний розмір частинок, які можна напилювати. Для практичного визначення максимально допустимого діаметра частинок порошоків можна скористатися формулою, яка отримана в результаті розв'язання системи рівнянь нагріву та руху частинки за умови її сферичності:

$$d_{\text{max}} = R_0^{1,25} \cdot l_{\text{ч}}^{0,6} \cdot \frac{P_{\text{г}}}{3V_{\text{г}}^{1,5} \cdot \sqrt{\gamma_{\text{ч}} \cdot H_{\text{плм}}}}, \quad (27)$$

де R_0 – радіус сопла плазмотрона;

$l_{\text{ч}}$ – довжина шляху частинки в зоні постійної температури плазмового струменя;

$P_{\text{г}}$ – теплова потужність плазмового струменя;

$V_{\text{г}}$ – витрати газового енергоносія (наприклад, плазмотвірного газу);

$H_{\text{плм}}$ – теплосмієність матеріалу частинки порошку за температури плавлення;

$\gamma_{\text{ч}}$ – щільність матеріалу частинки порошку.

Аналіз формули (27) показує, що вона враховує конструктивні особливості та режими роботи плазмотвірного пристрою (пальника), а також теплофізичні властивості матеріалу частинок, що підвищує вірогідність отримуваних результатів при визначенні максимально допустимого діаметра частинок порошку або умов його напилювання.

Визначити оптимальні умови напилювання покриттів з того чи іншого матеріалу залежно від його теплофізичних властивостей

і розміру частинок порошків можливо за допомогою виразу, запропонованого Ю.С. Борисовим [1]:

$$\frac{T_r \cdot \lambda^2 \cdot l_q^{\min}}{(1 + f(Re)) \cdot (1 + x_d) \cdot (1 + x_i) \cdot G_r \cdot \mu_r} \geq \frac{C_e^2 \cdot T_{пл}^2 \cdot d_q^2 \cdot \gamma_q \cdot K_{II}}{4Nu} \quad (28)$$

де $T_r, \lambda, G_r, \mu_r, x_d, x_i$ – температура, теплопровідність, втрати, динамічна в'язкість, ступінь дисоціації, ступінь іонізації плазмотвірного газу відповідно;

C_e^2 – еквівалентна теплосмієть розплаву матеріалу порошку;

$T_{пл}^2$ – температура плавлення;

γ_q – щільність матеріалу порошку;

d_q – діаметр частинок порошку;

K_{II} – коефіцієнт пропорційності, який залежить від геометрії пальника;

Re, Nu – критерії Рейнольдса та Нуссельта.

Рівняння (28) дає можливість визначити найменшу довжину лету одиночної частинки порошку (l_q^{\min}) у високотемпературному газовому струмені, за час проходження якої вона розплавляється, і тим самим встановити оптимальну дистанцію напилювання.

Ліва частина рівняння (28) є енергетичною характеристикою пальника (плазмотрона) і визначає здатність високотемпературного струменя нагрівати частинки порошку, які перебувають у ньому.

Права частина рівняння, до якої входять теплофізичні характеристики напилюваного матеріалу, характеризує останній з точки зору важкості його плавлення і називається *параметром важкості плавлення (D)*. Він визначає співвідношення кількості теплоти, необхідної для розплавлення одиниці об'єму матеріалу, і часу перебування частинки порошку в зоні нагріву. На час перебування частинки в зоні нагріву, за інших рівних умов, значною мірою впливає

щільність матеріалу, яка визначає інерційність частинки порошку при її взаємодії з газовим потоком. Зі збільшення щільності матеріалу час перебування частинки в зоні нагріву збільшується, що підвищує вірогідність її плавлення. Для багатьох матеріалів цей фактор є визначальним. Параметр за відсутності побічних теплових ефектів і для тіл, що належать до «тонких» у тепловому відношенні, може бути визначений за спрощеною формулою

$$D = C_c^2 \cdot \gamma_{ч} \cdot T_{пл}^2,$$

де C_c – еквівалентна теплоємність розплаву при температурі плавлення матеріалу частинки порошку.

Зазвичай чим менше значення параметра важкості плавлення, тим більша вірогідність досягнення частинкою розплавленого стану. Значення параметра D для деяких найбільш використовуваних для напилювання покриттів металів, сплавів та сполук, згідно з Ю.С. Борисову [3], приведені в таблиці 2.

Але у тих випадках, коли процес напилювання матеріалу супроводжується побічними явищами (випаровування зі значним поглинанням теплоти, дисоціація з подальшим інконгруентним випаровуванням компонентів, велика протяжність процесу плавлення у часі, взаємодія матеріалу з навколишнім газовим середовищем з утворенням оксидів і нітридів тощо), параметр D не є визначальним, і, незважаючи на досягнення матеріалом розплавленого стану якісні покриття отримати неможливо.

Для оптимізації умов напилювання покриттів можливо також використовувати такий показник властивостей матеріалу, як коефіцієнт акумуляції теплоти який можна визначити за формулою [3,4]

$$b = \sqrt{c\gamma\lambda},$$

де c, γ, λ – теплоємність, щільність і теплопровідність матеріалу частинки порошку відповідно.

Встановлено, що вірогідність утворення якісних покриттів має місце за великих значень параметра b . Якщо цей параметр малий, то для отримання якісного покриття необхідно збільшувати енергетичні параметри процесу напильовання покриттів (ліву частину рівності (28) відносно значень, необхідних для розплавлення частинки порошку.

Таблиця 2 - Значення параметрів D і b для деяки матеріалів при напильованні покриттів із них плазмовим методом

Матеріал	Параметр важкості плавлення $D \cdot 10^{-10}, \frac{\text{кДж}^2}{\text{кг} \cdot \text{м}^3}$	Коефіцієнт акумуляції теплоти $b, \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}^{0,5}$	Температура плавлення, $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Щільність, $\gamma, \text{г/см}^3$
1	2	3	4	5
Метали				
Sn	0,052	-	-	7,29
Zn	0,156	-	420	7,13
Al	0,664	236	660	2,70
Ag	0,265	251	961	10,49
Cu	0,644	380	1083	8,96
Co	1,420	132	1493	8,90
Fe	2,081	108	1539	7,87
Ni	1,551	190	1453	8,90
Si	2,846	69	1423	2,33
Ti	1,310	-	1665	4,50
Zr	0,625	-	1862	6,53
Nb	1,190	132	2500	8,57
Ta	0,896	-	2996	16,50
Cr	2,132	138	3100	7,19
Mo	1,554	190	2620	10,20
W	1,270	183	3410	19,23

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
Сплави				
Бронзи	0,550	149	–	8,2–8,4
X18H9	1,657	109	–	7,90
X20H80	1,467	94	–	8,56
Ni-Cr-B-Si	1,000	–	980–1180	7,9–8,6
Тугоплавкі сполуки				
TiC	9,960	140	3147	4,92
TaC	6,370	133	3880	14,14
Cr ₃ C ₂	2,28	106	1895	6,7
WC	2,100	105	2720	15,77
TiN	8,700	183	3205	5,21
ZrN	6,460	99	2980	7,28
TiB ₂	10,750	137	2980	4,52
ZrB ₂	11,450	200	3040	6,09
HfB ₂	2,820	–	3250	11,20
CrB ₂	2,960	172	2200	5,60
Оксиди				
Al ₂ O ₃	6,880	56	2050	3,5
BeO	29,600	106	2550	3,01
MgO	14,750	53	2800	3,58
NiO	4,450	48	1990	7,45
TiO ₂	3,850	36	1855	3,85
ZrO ₂	4,160	31	2680	5,73
Ta ₂ O ₅	0,920	–	1470	8,735
Cr ₂ O ₃	4,570	37	1990	5,21
SiO ₂	1,440	6	1500	2,65
La ₂ O ₃	1,180	–	2320	6,51
Y ₂ O ₃	2,450	22	2410	5,046

2.3. Класифікація порошків для газотермічного напилювання покриттів

Типи порошків для газотермічного напилювання, їх класифікація за параметрами для різних видів покриттів і наплавки регламентуються стандартами. В Україні це міждержавний стандарт ГОСТ 28377 – 89 “Порошки для газотермического напыления и наплавки”. Порошки класифікуються за способом отримання, розміром частинок та хімічним складом. Класифікація за способом отримання наведена в таблиці 3.

За розміром частинки порошків поділяють на 18 класів (табл. 4).

За хімічним складом порошки поділяються на такі групи і підгрупи.

Самофлюсівні сплави: нікелеві; нікельхромові; залізохромові; нікельмідні; кобальтхромнікелеві.

Таблиця 3 – Класифікація порошків для газотермічного напилювання і наплавки за способом отримання

Тип порошку	Умовне позначення типу порошку
Розпилений	ПР
Відновлений	ПВ
Карбонільний	ПК
Автоклавний	ПА
Електролітичний	ПЕ
Механічно подрібнений	ПМ
Плакований	ПП
Конгломерований	ПГ
Аморфний	ПФ
Осаджений	ПО
Порошкова суміш	ПС

Таблиця 4 – Класи порошків для напилювання

Позначення класу	Розмір частинок (фракція), мкм	Позначення класу	Розмір частинок (фракція), мкм
1	5–20	10	100–140
2	5–45	11	100–280
3	20–45	12	100–400
4	Менше 45	13	100–630
5	20–63	14	160–280
6	Менше 63	15	280–400
7	40–100	16	Менше 400
8	Менше 125	17	Менше 630
9	90–160	18	Менше 800

Сталі і сплави на основі заліза: вуглецеві та низьколеговані сталі; хроммолібденові і вольфрамхроммолібденові сталі; кобальтхромові; кобальтхроммолібденові; хромисті, хромнікелеві, фосфористі сталі і сплави; хромалюмінієві сплави; високомарганцеві сталі; нікельмідьалюмінієві сплави; хромванадієві та хромванадійнікелеві евтектоїдні сталі; хромнікельалюмінієві евтектоїдні сталі; чавуни (хроммарганецькремнієві, нікельмідні).

Сплави на основі кольорових металів: бронзи алюмінієві, алюмінійзалізні; бронзи олов'янисті, оловонікелеві, оловоцинкові; бронзи хромові; латуні; нікельмідні, нікельмідномарганцеві; нікельмолібденові; кобальтхромвольфрамові; кобальтхромалюмінієві; нікельхромові; нікельалюмінієві, нікельхромалюмінієві.

Металеві сплави: нікельалюмінієві; нікельтитанові; титаналюмінієві; залізоалюмінієві.

Безкисневі тугоплавкі сполуки: бориди титану, хрому, цирконію; карбід титану, хрому, цирконію, ніобію, вольфраму; силіциди титану, хрому, ніобію, молібдену; нітрид титану, алюмінію, кремнію, цирконію, гафнію.

Оксиди:

- оксиди магнію, алюмінію, хрому, титану, ітрію;
- оксиди цирконію стабілізовані;
- магнійалюмінієві, магнійхромові, титаналюмінієві, хромалюмінієві;
- ферити.

Композиційні порошки:

- нікель–графіт;
- нікель–оксид алюмінію;
- нікель–карбід хрому;
- нікель–хром – карбід титану;
- нікель–кобальт – карбід вольфраму;
- нікель–карбіди хрому – титану;
- залізонікель–карбід титану;
- самофлюсівний нікельхромовий сплав–карбід вольфраму;
- нікель–алюміній, алюміній–нікель;
- алюміній–нікельхромовий сплав;
- алюміній–нікельхромовий самофлюсівний сплав;
- нікель–сплав карбід вольфраму–кобальт;
- нікель–алюміній–карбід титану;
- нікель–мідь–графіт;
- мідь–графіт.

Порошкові суміші:

- карбід хрому і самофлюсівні нікельхромові сплави;
- карбід вольфраму та самофлюсівні нікельхромові сплави;
- сплав карбіду вольфраму–кобальт і самофлюсівні нікельхромові сплави;
- алюміній–нікель композит, карбід вольфраму або карбід хрому, або сплав карбід вольфраму–кобальт і самофлюсівний нікельхромовий сплав;
- алюміній–нікель композит і карбід хрому;
- алюміній–нікель терморегулюючий і оксид алюмінію або оксид цирконію;
- карбід хрому і нікель або хромнікелевий сплав;
- оксид цирконію;
- залізо і нікельхромовий самофлюсівний сплав.

Метали:

- залізо, кобальт, титан, хром;
- нікель, мідь, молібден, алюміній.

Приклад позначення порошків відповідно до ГОСТу:

Порошок розпилений самофлюсівний нікельхромового сплаву розміром частинок 40–100 мкм:

ПР-НХ16СР2-7 або ПР-НХ16СР2-40/100

Порошок відновлений нікельтитанового з'єднання, розмір частинок 100–140 мкм:

ПВ-НТ45-10 або ПВ-НТ45-100/140

У міжнародній системі стандартів існує стандарт DIN 32529 – “Порошки для термічного розпилювання. Склад, технічні умови”, впроваджений у 1983 р.

Далі зупинимось на характеристиках порошків, які використовуються для напилювання покриттів газотермічними методами, та способах їх отримання.

Контрольні запитання до розділу 2

1. Які вимоги ставляться до порошків для напилювання?
2. Від чого залежить мінімальний і максимальний розмір частинок порошків, які використовуються для напилювання покриттів?
3. Які способи застосовують для транспортування порошку в зону напилювання?
4. Як визначити оптимальну швидкість подачі порошку в розпилювач?
5. Що таке параметр важкості плавлення і як його визначити?
6. Від чого залежить температура частинки порошку, коли та перебуває у газополуменевому або плазмовому струмені, і як її визначити?
7. Як визначити оптимальні умови напилювання покриттів?
8. Як розрахувати коефіцієнт акумуляції теплоти матеріалу?
9. Як класифікують порошки для напилювання покриттів газотермічними методами?
10. Як оцінити оптимальні розміри частинок порошків, які використовуються для газополуменевого напилювання покриттів?

3. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАПИЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ І СПОСОБИ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ

3.1. Порошки металів

Для напилювання покриттів застосовуються порошки алюмінію, міді, нікелю, цинку, молібдену, хрому, вольфраму, силіцію, танталу, кобальту, титану, берилію, кобальту та інші [1].

Для створення **корозійностійких покриттів** можуть використовуватись *алюміній, цинк, нікель, титан, тантал, молібден, вольфрам та інші метали*.

Так, *алюміній* може застосовуватись для напилювання корозійностійких покриттів на конструкції із заліза та його сплавів, які працюють у природних умовах, умовах підвищеної вологості та середовищі сірчаних газів за кімнатної та підвищених температур.

Цинк придатний для напилювання покриттів для захисту від корозії конструкцій зі сплавів на основі заліза, які працюють в умовах підвищеної вологості або в середовищі прісної та морської води. Це конструкції морських та річкових споруд, кораблів, трубопроводів і резервуарів для зберігання води.

Нікель може використовуватись для напилювання покриттів на елементи конструкцій, які працюють у природних умовах та за підвищеної вологості, а також у контакті з агресивними середовищами відповідно до його властивостей.

Титан є ефективним матеріалом для нанесення покриттів газотермічними методами, насамперед на деталі конструкції хімічного обладнання, ємностей для зберігання розчинів соляної кислоти. Він є також перспективним для напилювання покриттів на деталі обладнання харчової промисловості та інших галузей.

Тантал може використовуватись для напилювання корозійностійких покриттів на деталі ракетних двигунів, які працюють за високих температур, оснастку хімічних реакторів, клапани запірної арматури.

Молібден і *вольфрам* можуть застосовувати у ливарному та металургійному виробництві для захисту оснастки (металопроводи, виливниці, фурми тощо) від дії розплавів металів і сплавів. Зокрема, *вольфрам* – від дії розплавів цинку та міді, а *молібден* – від дії розплавів міді, чавуну і сталі.

Зносостійкі покриття можна створювати напилюванням покриттів із *молібдену*, *хрому* та *нікелю*.

Найбільш поширеними є зносостійкі покриття з *молібдену*. Вони наносяться на поверхні деталей машин і механізмів, які працюють в умовах тертя. Це можуть бути напрямні станин верстатів, вилки корбок передач, поверхні ковзання гідравлічних механізмів, поверхні фланцевих з'єднань, вали роторів турбін, які виготовлені з титану, тощо. Особливістю молібдену є те, що з нього можна наносити зносостійкі й антифрикційні покриття, які працюють за високих температур. Це покриття на поршневих кільцях, сідлах клапанів двигунів внутрішнього згорання тощо.

Хром може слугувати зносостійким покриттям, яке наносять на поверхню поршневих кілець двигунів автомобілів, стрічковпротяжних механізмів.

Нікель можна напилювати на поверхні тертя деталей, які виготовлені з алюмінію та його сплавів, з метою їх захисту від зносу.

Жаростійкі покриття можна напилювати з *вольфраму*, *танталу*, *алюмінію* та *силіцію*.

Вольфрам наносять на поверхню деталей ракетних сопел та газотурбінних двигунів, а також на деталі теплообмінників.

З *танталу* теж можна створювати жаростійкі покриття на деталях ракетних двигунів, а також клапанів двигунів внутрішнього згорання.

З *алюмінію* можна створювати жаростійкі покриття на деталях, які працюють за температур нижче за 600 °С, зокрема в сферах спалювання кам'яного вугілля. При цьому робоча температура збільшується зі збільшенням товщини покриття.

Силіцій наносять на поверхню графіту для запобігання його газифікації за високих температур у контакті з кисеньвмісним се-

редовищем. Кремній взаємодіє з графітом з утворенням карбіду силіцію, який не окиснюється за температур до 1600 °С.

При відновленні деталей машин і механізмів або **виправленні дефектів лиття** деталей із алюмінію, міді, нікелю можуть використовуватись *алюміній, мідь та нікель* відповідно.

Електропровідні та екрануючі покриття можна створювати напилюванням *алюмінію, міді, нікелю, цинку, танталу, кобальту*. Так, *тантал* може використовуватись для напилювання струмопровідних шляхів електронних пристроїв, *кобальт* – струмопровідних прошарків на поверхні діелектриків і магнітних екранів, *мідь, нікель, алюміній* – струмопровідних шляхів товстоплівкових електронних мікросхем, ліній заземлення, екранування приладів від дії радіохвиль.

Порошки *нікелю* та *молібдену* можна використовувати для напилювання *підшарів*, які збільшують міцність зчеплення основного покриття з основою.

Напилюванням металів, особливо тугоплавких (W, Mo, Ta), можна **виготовляти тонкостінні деталі** складної форми. Для цього на поверхню форми, виготовленої відповідно до форми деталі, наносять покриття з металу. Потім форму видаляють або виплавляють.

3.1.1. Методи отримання порошків металів

Для отримання порошків металів можна використовувати практично всі методи, які поширені в практиці порошкової металургії. Це *механічні, фізико-хімічні, газозфазові методи і методи диспергування розплавів* [4].

Механічні методи отримання порошків – це такі методи, при застосуванні яких під впливом зовнішніх сил матеріал подрібнюється. При цьому склад кінцевого продукту майже не відрізняється від складу початкового. Механічні методи можна застосовувати як самотійну операцію для отримання порошків, так і в сукупності з іншими методами, передусім фізико-хімічними. Застосування ме-

ханічних методів доцільне в разі використання як вихідного матеріалу відходів виробництва.

Процес механічного подрібнення – це руйнування твердих тіл під дією механічних навантажень. Види подрібнення залежно від початкового і кінцевого розмірів кусків подрібнюваного матеріалу наведено в таблиці 5.

Подрібнення характеризують ступенем подрібнення:

$$i = \frac{d_{\text{поч}}}{d_{\text{кін}}},$$

де $d_{\text{поч}}$ – початковий розмір частинок;

$d_{\text{кін}}$ – кінцевий розмір частинок.

Таблиця 5 – Класифікація методів подрібнення

Вид подрібнення	Розмір частинок до руйнування, мм	Розмір частинок після руйнування, мм
Дроблення	20	1–5
Подрібнення:		
грубе	1–5	0,1–0,4
середнє	0,1–0,4	0,05–0,015
тонке	0,1–0,4	0,001–0,005
колоїдне	0,1	0,0001

Ступінь подрібнення може змінюватися від 3–6 до 100 і більше залежно від виду застосованого обладнання і реалізації того чи іншого способу подрібнення. Останній своєю чергою, залежить від виду подрібнюваного матеріалу.

Матеріали можна подрібнити вільним чи стисненим ударом, роздавлюванням, розколюванням, різанням, стиранням, розламуванням і різними комбінаціями цих способів. Під час роздавлювання тіло під дією навантаження деформується по всьому об'єму до того моменту, поки внутрішня напруга не перевищить границю мі-

цності стиснення, після чого воно руйнується на окремі частини неправильної форми і різних розмірів.

У процесі розколювання матеріал подрібнюється під дією розмельних тіл у місцях концентрації найбільших напруг. Утворені при цьому частинки більш однорідні за розмірами і формою. У разі розламування тіло руйнується під впливом гнучких напружень. У цьому випадку механізм подрібнення подібний до механізму розколу.

Процес різання найбільш керований щодо отримання продукту із заданим розміром частинок. Під час різання матеріал диспергується під впливом стискальних, розтяжних і зрізувальних зусиль. Такий спосіб подрібнення дає змогу отримати дрібний порошок матеріалів різних класів.

У випадку подрібнення матеріалів ударом процес диспергування відбувається під дією динамічних навантажень, які, як правило, зумовлюють ефекти розколу й роздавлювання. Руйнування тіла вільним ударом відбувається у результаті зіткнення його з робочим органом подрібнювача чи іншими тілами в польоті. Ефект такого руйнування визначається швидкістю їх зіткнення. У випадку стисненого удару подрібнення матеріалу відбувається за рахунок руйнування між двома робочими органами подрібнення. Ефект такого подрібнення залежить від кінетичної енергії тіла, що ударяється.

При отриманні порошоків для напилювання найбільшого поширення набули методи подрібнення, в основі яких лежать способи, що забезпечують розколювання, стиснення та удар, а також їх поєднання. Це, а також тип використовуваного обладнання має забезпечувати отримання ізомерних порошоків з коефіцієнтом форми, близьким до одиниці. Для отримання таких порошоків доцільно використовувати розмельювання в *кульових, атриторних, вібраційних, вихрових* та інших млинах. Але при цьому слід брати до уваги, що умови та режими розмельювання в таких млинах повинні забезпечувати отримання порошоків із зазначеними вище властивостями.

Так, при одержанні порошків розмелюванням у *кульових мли-
нах* необхідно використовувати режим вільного падіння, а млини
мають бути оснащені сегментною сітчастою вставкою для попере-
дження здрібнення матеріалу до розміру частинок, меншого за не-
обхідний. При цьому, використовуючи сита з різним розміром сіт-
ки, можна регулювати розмір частинок отриманого порошку.

При застосуванні *атрикторних млинів*, які в практиці порош-
кової металургії призначені переважно для швидкого тонкого под-
рібнення матеріалів, у випадку отримання порошків для напилю-
вання покриттів необхідно забезпечувати велику швидкість подачі
рідини, що сприяє отриманню ізомерних порошків з розміром ча-
стинок більше 20 мкм.

Використовувати *вібраційні млини* необхідно такі, що пра-
цюють у неперервному режимі в замкнутому циклі з класифікато-
ром. Розмелений матеріал безперервно відбирається із зони подріб-
нення і розділяється на фракції з виділенням потрібної. Фракції по-
рошку з більшим розміром частинок повертаються на додаткове
розмелювання.

Вихрові млини використовують для отримання порошків із
пластичних, в'язких матеріалів, які часто є відходами інших вироб-
ництв. Є дві типові конструкції вихрових млинів. Перша складаєть-
ся з робочої камери, у якій на незалежних валах обертаються в про-
тилежних напрямках два пропелери з однаковою кількістю обертів
(3000 об/хв). Пропелери створюють вихрові потоки повітря, у яких
розмелюється матеріал, здебільшого завдяки вільному удару однієї
частинки об іншу. У камеру за допомогою насоса подається повіт-
ря, струмені якого виносять із неї частинки продукту розмелюван-
ня. Регулюючи швидкість газового струменя, можна отримувати
порошки з необхідним розміром частинок. Під час розмелювання
матеріал нагрівається і може окиснюватись. Для попередження
окиснення матеріал розмелюють у газовому середовищі із суміші
повітря й інертних газів за незначних їх витрат у зв'язку із замкну-
тою їх циркуляцією.

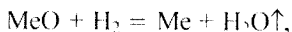
Продукти розмелювання виносяться з камери газовим струме-

нем і осідають у відстійнику (циклоні). Як вихідну сировину використовують обрізки дроту діаметром 1–1,25 мм завдовжки 3–4 мм, що є одним із недоліків таких млинів.

Вимоги до вихідних матеріалів знижуються за використання вихрових млинів іншої конструкції, у яких замість пропелерів передбачено один центральний вал із закріпленими на ньому білами. Така конструкція дає змогу використовувати як вихідний матеріал відходи металообробної промисловості (стружку) та обрізки дроту, що актуально при отриманні порошків для напилювання сплавів.

Фізико-хімічні методи отримання порошків ґрунтуються на реакціях відновлення оксидів і солей металів, електролізі водних розчинів та розплавів солей металів (електрохімічні методи), реакції дисоціації та випаровування і конденсації. До методів, які доцільно застосовувати для одержання порошків металів з метою їх використання для нанесення покриттів газотермічними методами слід віднести такі.

Відновлення воднем. Як вихідну сировину використовують спеціально виготовлені оксиди металів: рудну сировину, відходи виробництва (окаліну), а також інші хімічні сполуки, найчастіше хлориди і фториди. Водень як відновник придатний для відновлення оксидів металів, які мають невелику спорідненість до кисню ($\Delta Z_T^0 = 280$ кДж на 1 моль O_2), зокрема мідь, нікель, кобальт, залізо, молібден, вольфрам, реній. У цьому випадку реакції відновлення перебігають за схемою



Також воднем відновлюють хлориди:



Для відновлення найчастіше використовують муфельні (трубчасті, багатотрубчасті) прохідні печі. Отриманий продукт, переважно у вигляді губки, подрібнюють одним із розглянутих механічних методів, просіюють для виділення частинок потрібного розміру.

Але в деяких випадках продуктом відновлення є порошок, і розмір його частинок визначається розміром частинок вихідного оксиду, який зазвичай малий і не забезпечує отримання порошку металу з необхідним розміром частинок. Теоретично в процесі відновлення в оптимальних умовах з однієї частинки вихідного оксиду утворюється одна частинка порошку металу. При цьому розмір частинки металу завжди менший від розміру частинки оксиду.

Однак на практиці немає однозначної залежності між цими розмірами. Особливо це характерно для відновлення металів, оксиди яких мають за високих температур підвищену пружність пари. У цих випадках застосування високих температур сприяє отриманню більших частинок металу, ніж це визначають вихідні розміри частинок оксидів. Процес укрупнення порошоків здебільшого зумовлений перенесенням через газову фазу і топохімічними перетвореннями у твердій фазі.

Класичним прикладом цього є процес отримання порошоків вольфраму відновленням його оксиду WO_3 воднем. Відновлення оксиду вольфраму відбувається через стадії утворення оксидів $WO_3-WO_{2,3}-WO_{2,72}-WO_2-W$. Для отримання оптимальних розмірів частинок порошоків вольфраму, що обумовлені розміром вихідних оксидів, процес проводять на стадії відновлення від WO_3 до WO_2 за температури 650–700 °С, а на стадії відновлення від WO_2 до W – за температури 850–900 °С.

Під час проведення процесу на першій стадії за вищої температури, а також в умовах підвищеної вологості водню, створюються умови для отримання порошку вольфраму з частинками великого розміру. Це зумовлено тим, що вищі оксиди вольфраму WO_3 , $WO_{2,3}$ і $WO_{2,72}$ вже за температури 600–800 °С сублімують і утворюють із парою води сполуки $WO_3 \cdot nH_2O$, $WO_{2,72} \cdot nH_2O$, які мають високу пружність пари. Випаровуючись, ці оксиди відновлюються на каталітично більш активних частинках знову утвореного оксиду WO_2 , збільшуючи їх. У результаті одержують більші частинки порошку вольфраму. За вищих температур можливе також випаровування оксиду WO_2 у вигляді сполуки $WO_2 \cdot nH_2O$ з подальшим від-

новленням на частинках порошку вольфраму, що також збільшує їх розмір.

Це явище використовують на практиці для отримання крупнозернистого порошку вольфраму. Для цього процес варто проводити за високої температури та швидкого її підвищення по довжині печі, підвищеної вологості водню і малої швидкості його подачі в робочий простір печі. Крім того, потрібно забезпечити високий прошамок WO_3 у піддонах. Для отримання крупнозернистих порошоків процес проводять на першій стадії за температури 800–900 °С і на другій – за 1200 °С або ж в одну сталію за температури 1200 °С.

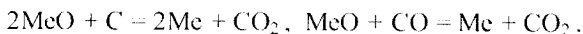
Висока температура відновлення сприяє сублімації вищих оксидів WO_3 , $WO_{2,9}$, а підвищена вологість газового середовища відновлення, що зумовлена малою подачею водню чи високим прошаком оксиду, – утворенню сполук $WO_3 \cdot nH_2O$ і $WO_{2,9} \cdot nH_2O$. Неодмінною умовою також є одночасне існування в робочому просторі вищих і нижчих оксидів $WO_3, WO_{2,9}, WO_2$. Останнє досягається високим прошаком засипання вихідного оксиду і швидким підвищенням температури по довжині печі (швидким просуванням піддонів у високотемпературну зону печі) чи відновленням за одну стадію за температури 1200 °С. У цих умовах верхні прошарки засипки відновлюються до WO_2 чи W раніше, ніж нижні, відновлення яких утруднюється через надходження водню до нижніх прошарків засипки і вилучення з них парів води дифузією по порових каналах.

Отримати крупні порошки за рахунок реалізації процесів перенесення через газову фазу можна тільки в тих випадках, коли можлива сумісність знаходження вищих і нижчих оксидів, тобто якщо вони не утворюватимуть проміжних сплавів, розчинів тощо. Наприклад, отримати крупнозернисті порошки молібдену за дії механізму перенесення через газову фазу неможливо, незважаючи на високу пружність парів оксиду молібдену MoO_3 . Така пружність зумовлена тим, що оксид молібдену MoO_3 утворює з проміжним оксидом складу Mo_4O_{11} евтектику з температурою плавлення близько 550 °С. Таким чином, не виконується одна з умов отримання великих частинок – сумісне знаходження нижчого і вищого оксидів

за високої температури (температура отримання порошку молібдену—900–950 °С). Тому на першій стадії нагрівання проводять повільно до температури 500 °С, забезпечуючи тим самим повне відновлення MoO_3 до MoO_2 . Потім температуру підвищують до 900–950 °С. Інакше, якщо оксид потрапляє у високотемпературну зону, шихта плавиться.

Розглянуті особливості відновлення оксидів молібдену зумовлюють малий розмір частинок порошку молібдену, який не відповідає вимогам до порошоків, використовуваних для напилювання покриттів газотермічними методами. Для отримання більш крупних порошоків молібдену їх пресують у брикети, які після спікання подрібнюють механічними методами на частинки заданих розмірів.

Відновлення вуглецем і вуглецьвмісними газами. Як вихідну сировину використовують оксиди та рудні концентрати. За вуглецьвмісний відновник слугує сажа, графіт, деревне вугілля, кокс тощо. Відновлення відбувається згідно з реакціями

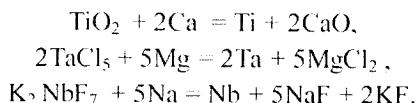


Для відновлення використовують муфельні, тунельні, конвекційні, графітотрубчасті (печі Таммана) та вакуумні печі.

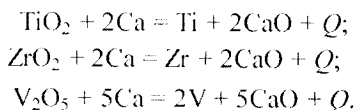
Застосування високих температур для відновлення вуглецем не сприяє збільшенню частинок порошку металу, навіть коли вихідні оксиди мають високу пружність парів. У цьому випадку за наявності дисперсних частинок сажі пари оксидів відновлюються не на частинках нижчих оксидів, а на каталітично активніших частинках сажі. Крім того, відсутність у газовому середовищі пари води призводить до менш інтенсивного випаровування вищих оксидів у вигляді сполук $\text{MeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, як у розглянутому випадку відновлення оксиду вольфраму WO_3 воднем. Відновлення вуглецем передбачає отримання крупних порошоків металів за температур, за яких отриманий порошок металу спікається в конгломерати. Надалі конгломерати подрібнюють механічними методами до потрібного ступеня та класифікують. За необхідності отримані порошки відпалюють у

газовому відновлювальному середовищі з метою зменшення в них вмісту кисню та вуглецю.

Металотермічне відновлення. Як вихідну сировину використовують оксиди, галогеніди, комплексні солі металів. Відновниками слугують Ca, Mg, Na, гідрид кальцію (CaH_2). В основі процесу лежать такі реакції:



Процес проводять у закритих або відкритих контейнерах або в спеціальних установках залежно від виду вихідної сировини та відновника, найчастіше з підігрівом. Відновлення за стандартних умов сприяє отриманню порошків з малим розміром частинок, що не завжди відповідає вимогам до порошків для напилювання покриттів. Так, наприклад, при отриманні порошків Ti, Zr, V відновленням їх оксидів кальцієм відбуваються реакції:



Відновлення проводять у герметичних реакторах, які після завантаження їх вихідною сировиною вакуумують та заповнюють аргоном чи воднем. Інертне або відновлювальне газове середовище потрібне для запобігання взаємодії відновлюваного металу з азотом і киснем повітря. Процес відновлення проводять за температур 1000–1100, 950–1100 і 1000 °C протягом 1–2 год для отримання відповідно титану, цирконію і ванадію. Застосування таких температур сприяє розплавленню кальцію і частковому його випаровуванню, що забезпечує якісний його контакт з відновлюваним оксидом.

Крім температури на швидкість і повноту перебігу процесу відновлення впливають кількість відновника і якість його контакту з оксидом. Відновника зазвичай беруть на 25–100 % більше від теоретично необхідного. Для поліпшення контакту шихту ретельно перемішують і брикетують. За таких умов отримують порошки з розміром частинок 1–3 мкм, які не можна безпосередньо використовувати для напилювання покриттів. Одержанню дрібних частинок сприяє утворення твердого оксиду кальцію, який виступає в ролі роз'єднувача і тим самим перешкоджає збільшенню частинок металу.

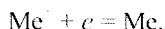
Тому в практиці виготовлення порошків для напилювання для отримання їх з більшим розміром частинок та меншим вмістом домішок до складу вихідної шихти необхідно вводити речовини, що розчиняють оксид кальцію і забезпечують частинкам металу рухливість, потрібну для їх збільшення. При відновленні кальцієм як таку домішку використовують хлористий кальцій. Механізм дії CaCl_2 полягає в тому, що за температур відновлення в рідкому стані він частково чи повністю розчиняє в собі утворений оксид кальцію, який виступає в ролі роз'єднувача. Якщо залежно від кількості доданого хлористого кальцію і температури процесу не весь CaO розчиняється в CaCl_2 , то частинки залишку нерозчиненого CaO перекристалізуються через розплав, набуваючи при цьому рухливості, що дає їм змогу об'єднуватись у більші частинки. Таким чином отримують порошки, які мають середній розмір частинок більше 15 мкм, і які можна безпосередньо використовувати для напилювання покриттів.

Одержаний після відновлення продукт із суміші частинок порошку, CaO і CaCl_2 подрібнюють, розчиняють у воді для гасіння CaO і розчинення CaCl_2 . Осад порошку металу промивають розбавленими кислотами (оцтовою, азотною чи соляною) і водою, сушать у вакуумі за температури 40–50 °С.

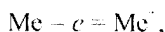
Електрохімічні методи. До цієї групи методів слід віднести насамперед отримання порошків *електролізом водних розчинів і розплавів солей металів*. Електролізом водних розчинів і розплавів

солей можна одержувати більше половини відомих елементів. При цьому близько 20 з них отримують із водних розчинів їх солей. Порошкоподібні метали можна одержати тільки для незначної кількості металів, передусім міді, срібла, нікелю, кобальту, заліза, вольфраму, молібдену, хрому, що зумовлено сутністю процесу електролізу.

Як відомо, процес вилучення металів з електролітів (водних розчинів солей металів) на катоді в разі пропускання через них електричного струму перебігає за схемою



Найчастіше джерелом іонів металу є анод, що складається з металу, який виділяється на катоді. При цьому метал переходить у розчин відповідно до схеми



тобто на аноді відбувається окиснювальний процес, а на катоді – відновлення металу.

При отриманні порошків металів електролізом водних розчинів солей металів утворюються осад трьох видів:

- 1) твердий, крихкий у вигляді великих кристалів, луски, густих прошарків, що потребують подальшого подрібнення;
- 2) губчастий у вигляді конгломератів дрібних кристалів, що потребують розтирання;
- 3) розсипчастий, так званий чорний осад у вигляді дисперсного порошку.

Основними чинниками, що визначають виділення того чи іншого виду осаду, є *густина струму і концентрація електроліту*. Так, розсипчастий осад отримують за співвідношення густини струму електролізу та концентрації електроліту

$$i = kC,$$

де k – стала, яка залежить від виду вихідної солі (для сульфатів дорівнює 0,53 моль/л).

За співвідношення

$$i \leq 0,2kC$$

отримують тверді, густі осади, і за

$$i = (0,2 - 0,1)kC$$

можливе виділення як тих, так і інших осадів.

Практичне значення мають розсипчасті, порошкоподібні осади. Розмір і форму частинок порошоків таких осадів можна регулювати, змінюючи співвідношення густини струму та концентрації електроліту. Так, зменшення густини струму приводить до отримання порошоків з більшим розміром частинок і навпаки, як це має місце при отриманні порошку нікелю (табл. 6). Збільшенню розміру частинок сприяє також збільшення концентрації електроліту і часу електролізу до моменту знімання осаду з катода.

Таблиця 6 – Гранулометричний склад (%) порошоків нікелю, одержаних за різних значень густини струму

Розмір частинок, мкм	Густина струму, А/м ²				
	2500	3000	3500	5000	6000
420–500	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
150–420	33,8	28,6	25,8	22,4	16,9
101–150	23,4	23,1	20,3	18,8	17,1
75–101	16,8	16,6	20,2	21,6	20,4
53–75	11,3	7,1	10,9	10,7	14,4
42–53	8,1	14,1	11,4	13,6	15,2
42	6,5	9,5	10,2	12,8	15,1

Стандартизовані марки порошоків, які сьогодні виробляються, малопридатні для порошкового напилювання покриттів. Це зумов-

лено тим, що унаслідок їх розвинутої поверхні та дендритної форми у них практично відсутня текучість. Тому при отриманні електролізом порошків для напилювання необхідно створювати умови, які б сприяли спрощенню форми. Для цього необхідно зменшувати густина струму, підвищувати концентрацію електроліту та збільшувати час електролізу.

Як вихідну сировину при отриманні порошків електролізом водних розчинів солей металів використовують переважно сульфати і хлориди металів. Електроліз проводять в електролізерах, які залежно від способу знімання осаду з катодів та видалення його з реактора, масштабів виробництва можуть мати різну конструкцію. У в промислових умовах найчастіше використовують електролізерні ванни ящикового типу від 2 до 10 м³. Корпус ванни можна виготовляти із залізобетону, металу або дерева, які футерують кислотостійким матеріалом – пластмасами, листовим сплавом свинцю із 6 % сурми. Можливе також виготовлення корпусу ванни з вініласту, футерованого склом.

Електролізер являє собою електрохімічну систему, що складається з ванни, заповненої електролітом, у якій містяться катоди й аноди пристроїв для живлення та підведення струму, системи циркуляції електроліту, вивантаження рихлого осаду. Аноди виготовляють здебільшого у вигляді пластин чи лиття з металу або сплаву на його основі, порошок якого отримують. Можливе також використання насипних анодів. У цьому разі як аноди використовують відходи виробництва – скрап або металеву стружку. Аноди, виготовлені з такого матеріалу, розчинні, тому їх періодично змінюють. Можливе також використання перозчинних або малорозчинних анодів з графіту, свинцю.

Катодами слугують нержавка сталь, алюміній, титан, графіт, мідь, катоди зі свинцево-сурм'янистого сплаву. Вибір матеріалу для виготовлення катода обумовлений умовами проведення електролізу.

Отриманий електролізом осад порошку по нахиленому чи копусному дну електролізера потрапляє у відстійники і після виван-

таження з них промивається гарячою водою. Для запобігання корозії порошку, спричиненої великою питомою поверхнею, після промивання водою його стабілізують обробленням розчинами в воді (350–400 г/м³) органічних речовин – милом, милонафтою, бензотриазолом. Після цього порошок знову промивають холодною водою та зневоднюють (випарюванням, продуванням стисненим повітрям, центрифугуванням). Отриманий таким чином порошок сушать, запобігаючи при цьому його окисненню. Сушіння можна проводити у вакуумних сушильних шафах, а також розширенням або в киплячому прошарку шихти в середовищі відновлювального газу. Якщо порошок одержано електролізом водних розчинів і він має підвищений вміст кисню, то застосовують його відновлювальний відпал з використанням технологічних способів (методи отримання порошків відновлення їх оксидів і солей металів газами-відновниками).

Електроліз розплавлених середовищ застосовують для одержання порошків металів, які мають високу спорідненість до кисню. Такі метали внаслідок високого негативного потенціалу виділення не можуть бути отримані електролізом водних розчинів їх солей. Цей метод застосовують переважно для одержання тугоплавких металів – Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, а також порошків Fe, Cr, Al, Mg, Na, Be, Th, U.

Як вихідну сировину для отримання порошків металів електролізом розплавлених середовищ використовують фториди і хлориди відповідних металів, а також їх комплексні солі з лужними металами типу $(K, Na)MeF_x$. Галоїдні солі деяких металів, що відповідають їх вищій валентності, під час плавлення не дисоціюють, а солі металів нижчої валентності мають високу температуру плавлення, тому для розчинення солей і зниження температури процесу до складу електролітів вводять розчинники, найчастіше хлориди лужних металів. Як розчинники використовують взаємні суміші хлоридів, особливо евтектичного складу, що дає змогу ще більше знизити температуру плавлення порівняно з чистими.

Процес електролізу проводять в електролізерах різних типів, у яких катодом можуть бути електролізні ванни, виготовлені з жаростійкої сталі, або електроди зі сталі чи металу, аналогічного виділеному. Аноди можуть бути розчинними (губка, металу, що виділяється, його оксиди, карбіди, нітриди, їх взаємні суміші) у вигляді стрижнів, брикетів або гранул і нерозчинні, найчастіше графітові. Найбільш прийнятні герметичні електролізери, які заповнюють інертними газами для запобігання окисненню і взаємодії з азотом повітря отриманого металу.

Під час електролізу розплавлених середовищ зазвичай відбуваються ті ж електролітичні процеси і явища, що й під час електролізу водних розчинів. Також спостерігається залежність показників процесу від концентрації електролітів, густини струму і температури тощо.

Отриманий електролізний продукт у вигляді закристалізованих солей-розчинників із вкрапленими частинками порошку розміром 50–70 мкм, наприклад танталу, розмелюють у млинах, які працюють у замкнутому циклі з повітряними сепараторами. Унаслідок цього частина електроліту відділяється і може використовуватись повторно в процесі електролізу. Після розмелювання продукт для більш повного видалення електроліту промивають на концентраційних столах водою. Для зменшення в порошок вмісту домішок металів (заліза, молібдену) та стабілізації поверхні частинок його оброблюють гарячим розчином азотної та соляної кислот. Потім порошок промивають водою і сушать у вакуумі.

Умови отримання деяких металів електролізом розплавлених середовищ вказані в таблиці 7.

Автоклавний метод отримання порошків може застосовуватись переважно для одержання порошків *міді, нікелю та кобальту*. За своєю фізико-хімічною суттю він належить до фізико-хімічних методів отримання порошків. Суть автоклавного методу отримання порошків полягає в тому, що метал відновлюється з водних розчинів його солей газоподібним відновленням за підвищених температур і тиску.

Таблиця 7 – Умови отримання деяких металів електролізом розплавлених середовищ

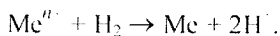
Метал	Склад електроліту, %		Густина струму, кА/м^2	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Вихід за струмом, %	Анод
	Джерело металу	Розчинник				
Титан	TiCl_2 (TiCl_3)	NaCl ; $\text{NaCl} +$ $+ \text{KCl}$; $\text{NaCl} +$ $+ \text{KCl} +$ $+ \text{MgCl}_2$	$a_{\text{к}} = 5-15$ $a_{\text{а}} = 1-3$	809–880	90	Титановий скрап
Цирконій	K_2ZrF_6 (25–30)	KCl ; NaCl (75–70)	$a_{\text{к}} =$ 3,5–4,5	750–800	88–90	Графіт
Залізо	FeCl_2 (11–12)	$\text{NaCl} +$ KCl (96–88)	$a_{\text{к}} = 50$ $a_{\text{а}} = 2-4$	750–900	80–90	Губчасте залізо
Тантал	Ta_2O_5 (3–3,5) K_2TaF_7 (25–30)	$\text{NaCl} +$ KCl (60–70)	$a_{\text{к}} = 5$ $a_{\text{а}} =$ $= 12-16$	680–720	80	Скрап, графіт
Ніобій	NbCl_2 (Nb) (5–8)	$\text{NaCl} +$ $+ \text{KCl} +$ NaF	$a_{\text{к}} = 10-20$	680–720	88–90	Скрап, графіт

Вихідною сировиною можуть слугувати сульфати цих металів чи металоаміачні комплексні солі, які використовують у готовому вигляді або отримують переробленням напівпродуктів металургійних переділів, що містять сульфіди чи металобрухт.

Процес проводять в автоклавах за загального тиску газу 3–4 МПа. Як відновник зазвичай використовують водень, оскільки він має вищу відновлювальну здатність. У процесі відновлення комплексних солей воднем перебігає реакція, яка для випадку отримання порошків міді має вигляд



Відновлення воднем проводять за його парціального тиску 1,0 – 3,0 МПа і температури 150–200 °С. Для використання аміачних комплексних солей потрібні вищі температури (180–200 °С), що зумовлено підвищеними енергетичними витратами на розкладання комплексних катіонів $Me(NH_3)_4^{2+}$. Розкладання спричиняється витісненням металу воднем у розчині з його простого катіона за схемою



Механізм витіснення металу в розчині воднем подібний до електролітичного виділення металу на катоді. При цьому рівноважну концентрацію іонів металу в розчині, перевищення якої спричинить до виділення металу, можна визначити за формулою

$$\lg a_{Me}^{n+} = -npH - \frac{n}{2} \lg P_{H_2} - \frac{nFE_{Me}^0}{2,303RT}$$

На рівноважну концентрацію іонів металу буде впливати як рН розчину, так і парціальний тиск водню. Зміна рН розчину на одиницю впливає так само, як збільшення тиску водню в 100 разів. На практиці процес проводять за підвищених тисків водню і температури. При цьому швидкість відновлення воднем прямо пропорційна квадратному кореню з його парціального тиску. Швидкість осадження металу варто пов'язувати з процесами, що відбуваються під час відновлення, і впливом на них різноманітних чинників, насамперед складу розчину, природи газу-відновника, його парціального тиску, температури, наявності каталізатора та інших домішок.

Одна з лімітуючих стадій автоклавного відновлення – процес зародження нової фази, якій може бути гомогенним чи гетерогенним. Гомогенний процес починається з повільного самочинного зародження нової фази, з появою якої процес значно прискорюється, тобто набуває автокаталітичного характеру. Самочинне утворення

нової фази в об'ємі розчину дуже повільне й енергетично мале, імовірно, у зв'язку з великими значеннями енергії дисоціації молекул газу (для водню 425 кДж/моль).

Метал виникає не в об'ємі розчину, а на твердих поверхнях, що сорбують гази з розчину, найчастіше на стінках автоклава та на інших металевих частинах апарата, що є небажаним явищем. Для прискорення процесу зародкоутворення в розчин вводять каталізатори, за які доцільніше використовувати дисперсні порошки металів, що аналогічні відновлюваному. Частинки металу, що вводяться, слугують центрами кристалізації. У цьому разі процес стає гетерогенним і швидкість процесу збільшується. При цьому, змінюючи кількість введеного порошку-затравки, можна регулювати розмір отриманого порошку, який при зменшенні вмісту каталізатора збільшується.

Як каталізатор, а також домішку, що регулює розмір отримуваних частинок порошку, можна використовувати поверхнево-активні речовини (ПАР), наприклад, поліакриламід. Збільшення вмісту введеного каталізатора зазвичай зумовлює зменшення розміру отримуваних частинок порошку. Механізми впливу на розмір одержуваних частинок порошку металічних порошоків і ПАР різноманітні. Зменшення розміру частинок отриманого порошку зі збільшенням кількості та дисперсності введеної порошкової домішки зумовлене перерозподілом виділеного металу між центрами кристалізації. Із введенням ПАР його молекули адсорбуються на поверхні частинок, блокуючи їх збільшення. Як наслідок, зменшується розмір отримуваних частинок порошку, спрощується їх форма, збільшуються текучість і насипна щільність. Оптимальний вміст введеного ПАР – 3–7 мг/г отриманого металу. За вищого вмісту ПАР проявляється їх флокувальна дія, що супроводжується утворенням конгломератів дрібних частинок і збільшенням середнього розміру отриманого порошку. Але при цьому в отриманому порошку підвищується вміст вуглецю, що неприпустимо, оскільки далі ускладнюється обробка порошку.

Температура процесу, інтенсифікуючи його, впливає на відновлення в автоклавах. Так, з підвищенням температури на 10 °С швидкість процесу зростає приблизно в 1,5–2 рази. При цьому підвищення температури також спричиняє збільшення частинок за рахунок їх агломерації, розкладання і десорбції ПАР, що обмежують ріст частинок. Залежно від вихідної сировини вибирають оптимальні температури. Так, для роботи із сульфатними розчинами температура процесу становить 150 °С, з аміачно-карбонатними – близько 170 °С, з аміачно-сульфатними – 195–205 °С.

Важливе значення для отримання порошків у автоклавах має інтенсифікація перемішування розчину, яка сприяє інтенсифікації дифузійного перенесення реагентів до реакційної поверхні і вилученню продуктів реакції, що істотно прискорює швидкість процесу в цілому. Інтенсивність перемішування залежить від кількості обертів мішалки та її конструкції. Однак для кожного конкретного випадку існує критична кількість обертів мішалки, за якої виникають кавітаційні явища. Зазвичай застосовують інтенсивність перемішування, що відповідає числу $Re = 10^4$.

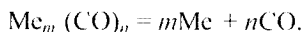
Загалом властивості отримуваних автоклавним методом порошків (розмір, форма і їх похідні) залежать від сукупності чинників, що впливають на процес відновлення. Так, форма частинок порошку головним чином залежить від складу розчину, з якого відбувається відновлення. Порошки з частинками рівноважної форми отримують з аміачно-сульфатних розчинів.

Один із технологічних варіантів регулювання розміру частинок – проведення процесу за декілька циклів. У цьому випадку розмір частинок збільшується послідовним нарощуванням металу на кристали, які випали першими. Для цього, після закінчення одного циклу, автоклав вимикають, після відстоювання осаду зливають відпрацьований розчин і заливають свіжий. Змінюючи кількість циклів, можна отримувати порошки з розміром частинок 50–200 мкм. Регулюючи режими отримання і склад розчинів, можна в широких межах варіювати властивості отримуваних порошків. Але слід зауважити, що цей метод більш доцільно використовувати для одер-

жання шлакованих композиційних порошоків для напилювання композиційних покриттів, на чому ми зупинимось нижче.

Газофазові методи практично не використовуються для отримання порошоків металів, які безпосередньо застосовуються для напилювання покриттів. Це зумовлено тим, що такі порошки мають малий розмір частинок (до 10 мкм) і в них практично відсутня текучість. Але вони можуть широко використовуватись при отриманні конгломерованих композиційних порошоків для напилювання покриттів газотермічними методами. До газофазових методів отримання порошоків металів слід віднести насамперед *карбонільний метод* і метод *випаровування-конденсації*.

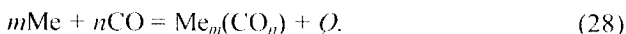
Карбонільний метод. Метод ґрунтується на розкладанні під час нагрівання карбонілів металів (сполук типу $Me_m(CO)_n$) за реакцією



Такий характер розкладання карбонілів зумовлений їх властивостями. Будова молекул карбонілів не відповідає валентностям металів і характеризується наявністю слабких зв'язків між атомами металу й атомами вуглецю груп CO.

Таким чином, залежно від будови молекул за формальними ознаками карбоніли складаються з нейтральних атомів металу і груп CO. Така будова молекул обумовлює властивості карбонілів зокрема низькі температури плавлення, кипіння і випаровування. Властивості карбонілів, які використовують для отримання порошоків металів і сплавів подано в таблиці 8.

Основою синтезу карбонілів є реакція



Таким чином, реакція (28) обернена і може перебігати залежно від умов у прямому і зворотному напрямках. За температури 200–300 °C і тиску 18,0–25,0 МПа рівновага зміщується в бік утворення карбонілу, а якщо тиск 0,1 МПа – у бік його розкладання.

Таблиця 8 – Властивості карбонілів, які мають практичне значення для отримання металів і сплавів

Карбоніл	Густина, г/м ³	Агрегатний стан за температури 20 °С та атмосферного тиску	Температура, °С			
			Плавлення	Випаровування	Кипіння	Розкладання
Fe(CO) ₅	1,47	Рідина	-20	100	103	60-250
Ni(CO) ₄	1,47	Рідина	-25	30	43	60-250
Mo(CO) ₆	1,31	Кристали	148	40	155	130-400
W(CO) ₆	1,96	Кристали	169	50	175	140-500
Co ₂ (CO) ₈	1,82	Кристали	51	45	Розкладається	25-52

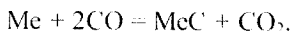
Для отримання порошків карбоніл випаровують, а потім у газоподібному стані подають у колону розкладання. Процес розкладання карбонілів проводять за тиску 0,1 МПа і температури 200–300 °С залежно від отриманого металу. Властивості отриманого металу залежать від багатьох чинників, серед яких найбільш дієві такі:

- 1) температурний режим;
- 2) концентрація парів карбонілу на вході в колону розкладання;
- 3) тиск;
- 4) об'ємна швидкість газів;
- 5) наявність третього компонента.

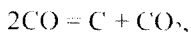
Комбінуючи ці чинники, можна отримати під час розкладання карбонілів метали у вигляді густих осадів (покриттів), металевої «вати» і порошків.

Порошкоподібний продукт утворюється таким чином. Спочатку розкладається карбоніл в об'ємі камери розкладання і утворюються атоми металу та молекули оксиду вуглецю. Потім відбувається зародження центрів кристалізації нової фази з двох і більше атомів металу і подальший їх ріст за рахунок концентрації та кристалізації на них пароподібного металу. Цей процес супроводжується

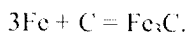
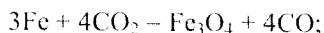
ся дифузією атомів металу на поверхні зародка з побудовою кристалічної ґратки утвореного металу в найвигідніших, з енергетичного погляду, місцях. На швидкість утворення зародків, їх ріст і склад отримуваних порошків, поряд з іншими чинниками, впливають супутні перетворення. Наприклад, можливе утворення карбідів металів і оксидів за реакціями:



Однак для розглянутих умов можлива тільки одна супутня реакція:



яка у випадку отримання порошку заліза приводить до утворення оксидів і карбідів заліза внаслідок взаємодії його з утвореними вуглецем і CO_2 :

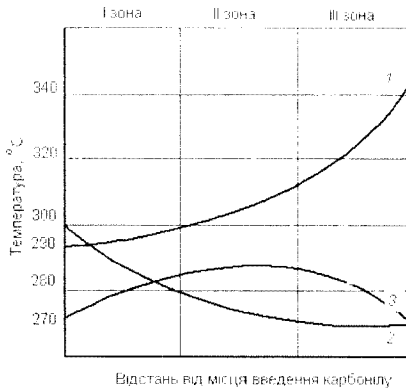


Температурний режим процесу розкладання карбонілів, під яким розуміють температуру процесу і її розподіл по висоті камери розкладання, істотно впливає на розмір частинок отримуваного порошку. Підвищення температури в межах оптимальних її значень на вході в камеру приводить до інтенсивного розкладання карбонілу й утворення великої кількості зародків частинок порошку, тобто більш дисперсного порошку. За температури, нижчої від оптимальної, індивідуальні частинки в об'ємі камери розкладання майже не формуються, утворений метал осаджується на стінках камери у вигляді великих конгломерованих блоків.

Підвищення температури понад оптимальну зумовлює утворення такої кількості зародків нової фази, що розмір сформованих частинок менше 0,5 мкм сприяє виявленню ефекту спонтанного

намагнічування частинок через наближення їх розмірів до розміру одиночного домена. У результаті частинки зростаються напрямлено одна з одною з формуванням ниткоподібних утворень у вигляді металевої «вати».

Важливе значення має розподіл температур по висоті камери. Можливе застосування трьох температурних режимів: стандартного, спадного і конвекційного (рис. 20). Застосування стандартного температурного режиму передбачає підвищення температури всередині камери розкладання в міру виділення від місця введення в неї парів карбонілу (рис. 20, крива 1). Такий характер розподілу температур забезпечує повніше розкладання карбонілу і підвищення коефіцієнта його використання. Розмір частинок порошку в разі застосування стандартного режиму становить 3,0–4,0 мкм. Спадний режим передбачає зниження температури по висоті камери розкладання (рис. 20, крива 2).



1 – стандартний; 2 – спадний; 3 – конвекційний

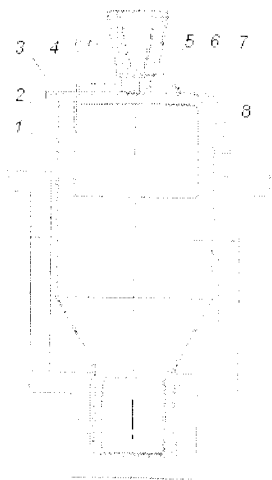
Рисунок 20 – Температурні режими отримання порошоків заліза розкладанням його пентакарбонілу

При цьому спостерігається незначне зниження середнього розміру частинок порошоків. Конвекційний режим, що передбачає

найвищі температури в середній частині по висоті камери розкладання (рис. 20, крива 3), застосовують для отримання порошків із середнім розміром частинок 6–7 мкм. Застосування цього режиму забезпечує умови для утворення конвекційних струмів газу. Посилена при цьому циркуляція газу збільшує час перебування частинок у камері розкладання, що сприяє їх збільшенню.

Отримання порошків диспергуванням розплавів. Цей метод слід вважати найбільш прийнятним при одержанні порошків металів і сплавів для їх подальшого використання при напилюванні покриттів. Це зумовлено тим, що він дає змогу отримувати порошки, які найбільшою мірою відповідають вимогам до них.

Найбільш поширеним є метод розпилювання розплавів, суть якого полягає в тому, що на струмінь розплаву діють струменем газу або рідини [4.6]. Для отримання порошків диспергуванням розплавів використовують різноманітні технологічні процеси, в яких основним обладнанням є установка для розпилювання, загальну схему якої показано на рисунку 21[4].

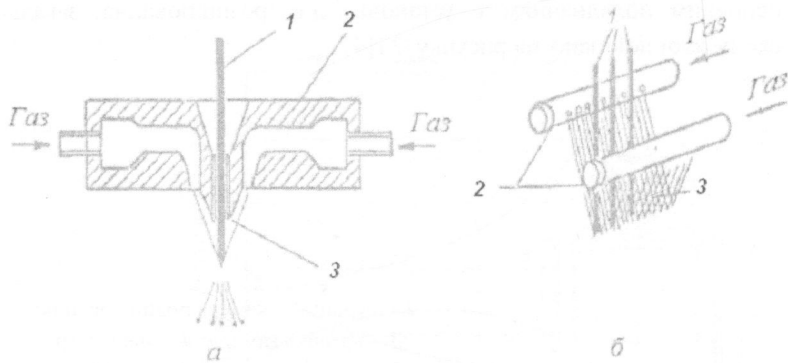


- 1 – екран; 2 – камера розпилювання;
- 3 – кришка камери; 4 – манометр;
- 5 – металоприймач; 6 – форсунка;
- 7 – спостережувальний отвір;
- 8 – витяжна труба

Рисунок 21 – Схема установки для отримання порошків розпилюванням розплавів

Особливості конструкції вузлів установки для розпилювання залежать від виду розпилюваного матеріалу й енергоносія, застосовуваного при цьому.

Найвідповідальніший вузол установки для розпилювання – форсунка, яка може бути пневматичною (розпилювання газом) та гідравлічною (розпилювання рідиною). Пневматичні форсунки залежно від швидкості витікання з них газу можуть бути дозвуковими й надзвуковими. Перевага віддається останнім, оскільки у цьому випадку процес розпилювання інтенсифікується і стабілізується. Ці форсунки можна використовувати для розпилювання гарячим і холодним дугтям. Для розпилювання холодним дугтям сплавів на основі заліза та міді використовують форсунку (рис. 22, а), в якій диспергується один струмінь металу.



1 – струмінь металу; 2 – камера із соплами; 3 – газовий потік

Рисунок 22 – Схема форсунок для розпилювання розплавів газами:

а) диспергування одного струменя металу;

б) диспергування трьох струменів металу

Також можна використовувати форсунку, схема якої показана на рисунку 22, б. При цьому диспергуються декілька струменів металу. Форсунка складається з двох трубкових камер із розміщеними

в декілька рядів круглими соплами, які формують два плоских газових потоки, спрямовані під кутом до струменів металу. Така форсунка характеризується надійністю і забезпечує високу продуктивність.

Розпилювальні камери відіграють важливу роль у формуванні потрібних властивостей порошку. Існують два типи камер: сухого розпилювання, у яких продукт розпилення охолоджується в середовищі газу, та мокрого розпилювання, у яких охолодження відбувається у воді. Камери сухого розпилювання застосовують для виробництва порошків із розплавів розпилюванням їх повітрям (для малоактивних металів) чи інертним газом (для легованих сталей і активних металів). Така схема розпилювання не потребує сушки порошків і відновлювального відпалу. До недоліків варто віднести великі габарити (висота) і складність системи газоочищення та регенерації газу.

Камеру мокрого розпилювання застосовують для розпилювання газом у воду і водою у воду малоактивних металів, а також активних із подальшим відновлювальним відпалом. Її перевага – малі габарити, система газоочищення простіша або її немає; недоліки – потреба в проведенні операцій зневоднення, сушіння і відпалу порошку, а також в очищенні води від тонкої фракції порошків.

Вихідним матеріалом при отриманні порошків диспергуванням розплавів є розплав металу або сплаву. Щоб підготувати розплав, зазвичай використовують індукційні плавильні печі, а як вихідну сировину – шихту або крап, склад яких подібний до складу отриманого порошку з урахуванням втрат, які можливі при розпилюванні за рахунок вигорання або випаровування. Виплавляють вихідні сплави потрібного складу традиційними металургійними методами.

Підготований до розпилення розплав перегрівають на 150–200 °С вище лінії ліквідусу з метою компенсації теплових витрат під час транспортування його до зони розпилювання, а також зниження в'язкості та поверхневого натягу, які істотно впливають на процес диспергування і формування властивостей порошку. Го-

товий розплав виливається у металоприймач, підігрітий до температури, наближеної до температури плавлення матеріалу, і звідти витікає в зону розпилювання.

Важливе значення для розпилювання має діаметр струменя металу. Для високого ступеня диспергування необхідно забезпечити мінімально можливий діаметр струменя, який залежить від температури плавлення матеріалу і його в'язкості. Для розпилювання різних металів і сплавів рекомендуються такі діаметри струменів розплаву, мм:

- заліза, нікелю і сплавів на їх основі: 9–12;
- міді, латуні та бронзи: 7–10;
- алюмінію: 6–9;
- олова, свинцю, цинку і сплавів на їх основі: 4–7.

Обмеження по діаметру струменя зумовлені можливістю переохолодження розплаву в каналі витікання і його закулювання. Розплав, що надійшов до камери, піддається розпилюванню. Енергоносій для розпилювання вибирають згідно з вимогами до властивостей порошку. Як гази для розпилювання застосовують аргон, азот і повітря. При цьому можливе розпилювання в аналогічне газове середовище чи рідину.

Аргон через високу вартість та великі витрати у разі використання на розпилювання застосовують тільки для отримання порошків сплавів заданого складу, коли небажаний контакт розплаву з киснем і азотом повітря. На практиці розпиленню аргоном піддаються розплави швидкорізальних сталей, жаростійких сплавів, а інколи й високочистого алюмінію.

Азот застосовують для розпилювання сплавів на основі кольорових металів і нікелю тоді, коли необхідно отримати частинку сферичної форми з малим умістом кисню, що не потребують подальшого відпалу.

Повітрям у повітря можна розпилювати бронзу, мідь, алюміній, олово, свинець, цинк. При цьому зазвичай отримують частинки порошку сферичної форми (рис. 23, а).

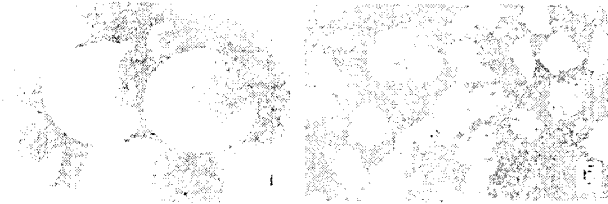


Рисунок 23 – Порошок отриманий розпилюванням повітрям (а) та водою (б)

Рідина (вода) як енергоносія найчастіше застосовуються, коли потрібно отримати порошки високої щільності та з малим ступенем окиснення (рис. 23, б). Водою можна розпилювати розплави нержавіжних сталей, заліза, кольорових металів, сплавів на основі міді, нікелю, олова. При цьому у воду іноді додають пасивувальні домішки, які утворюють на поверхні частинок захисні плівки, що перешкоджають їх окисненню під час сушіння.

Правильний вибір енергоносія – неодмінна, але недостатня умова для отримання порошків із заданими властивостями. Потрібно також забезпечити необхідні параметри енергоносія – тиск і витрати, що дають змогу досягти потрібної критичної швидкості його витікання.

Тиск газу під час розпилювання становить 0,2–2,0 МПа, а рідини – 6,0–10,0 МПа. Витрачання газу на кілограм розплаву – 0,4–1,0 м³. При цьому чим більша в'язкість розплаву, тим більше витрачання газу.

Швидкість руху газу, за якої починається інтенсивне диспергування струменя металу, називають критичною і її оцінюють за виразом

$$U_{\text{кр}} = 2 \sqrt{\frac{2\sigma_p}{\gamma_T d_k}},$$

де σ_p – поверхневий натяг розплаву;

γ_r – густина газового енергоносія;

d_k – діаметр першопочаткової краплі розливу.

У випадку використання як енергоносія рідини його критичну швидкість можна оцінити з виразу

$$U_{\text{кр}} = 7,7 \frac{\sqrt[4]{\sigma^3}}{\sqrt[4]{d_k}}.$$

На властивості порошоків, які отримують диспергуванням розплавів, насамперед їх розмір і форму, впливають багато факторів:

- 1) поверхневий натяг і в'язкість металевих розплавів;
- 2) температура і теплоємність розплавів;
- 3) температура газового середовища;
- 4) потужність газового потоку;
- 5) технологічні параметри.

В'язкість характеризує переміщення рідини з одного стану рівноваги в інший під дією сколовальних сил. Під час розливання в'язкість відіграє провідну роль у процесах зливу металу, диспергування струменя металу розливу, формоутворення частинок порошку. В'язкість – температурно залежна величина: з підвищенням температури в'язкість зменшується. Також в'язкість залежить від кількості частинок твердих домішок (гетерогенні рідини), особливо в разі незначного перегрівання розплавів металів у період кристалізації в температурному проміжку між лініями ліквідусу і солідусу. У цьому випадку в'язкість можна оцінити за формулою, яку запропонував Ейнштейн:

$$\eta_1 = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\theta\right),$$

де η_0 – в'язкість гомогенної рідини;

θ – об'ємна частка твердої фази.

Щодо розпилювання, то в'язкість визначає ступінь подрібнення струменя розплавленого металу на пучки й краплі, а надалі – на більш дрібні частинки. Очевидно, що зменшення в'язкості металевих розплавів має сприяти утворенню під час розпилювання більш дрібних частинок, що найчастіше спостерігається на практиці. У зв'язку з цим для отримання дисперсних порошків необхідно підвищувати температуру розплаву і забезпечувати умови розпилення, що перешкоджають його охолодженню до повного розпилювання.

Інша важлива характеристика розплавів, що впливає на процес їх диспергування і формування властивостей порошків, є *поверхневий натяг*. Він суттєво впливає на формування частинок порошку. Найбільш сприятливою з термодинамічного погляду є сферична форма, оскільки вона відповідає мінімуму поверхневої енергії:

$$E_{\text{пов}} = \sigma S,$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу;

S – площа поверхні.

Тому чим більший поверхневий натяг розплаву, тим правильніша форма частинок порошку, отриманого розпилюванням, і навпаки. Зважаючи на високе значення поверхневого натягу розплавів на основі заліза, нікелю, кобальту і деяких інших металів, частинки порошку, утворені з них розпилюванням газами, майже завжди мають сферичну чи близьку до неї форму. Однак унаслідок взаємодії з потоком газу крапель, що утворюються розпилюванням розплавів, частинки можуть деформуватися, тому їх форма може відхилитися від сферичної. Якщо за зоною розпилювання під дією сил поверхневого натягу вони не встигають відновити сферичність, то кристалізуються у різноманітних формах. Змінюючи поверхневий натяг розплавів та інші параметри процесу розпилення, можна отримувати порошки заданої форми. Як і в'язкість, поверхневий натяг більшості металевих розплавів залежить від температури:

зменшується з її підвищенням, хоч і менш інтенсивно, ніж в'язкість.

Як було зазначено вище, одним із діючих параметрів, який впливає на в'язкість і поверхневий натяг, є *температура розплаву* і утворених із нього крапель. Однак у результаті інтенсивного конвективного теплообміну їх з газовим середовищем і втрат через випромінювання їх температура швидко знижується аж до температури кристалізації. У результаті процес диспергування буде вичухати або взагалі припиниться. Тому важливо знати швидкість охолодження розплаву і його температуру в межах зони розшилювання. Одна з властивостей розплаву, яка характеризує швидкість його охолодження, – *теплосмієть*, що входить до рівняння теплового балансу:

$$-\frac{dt}{d\tau} = \frac{\alpha S}{Cm} (t_M - t_T),$$

де τ – час, с;

α – сумарний коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²/град);

S – площа поверхні краплі, м²;

C – *теплосмієть розплаву*, Дж/(кг/град);

m – маса краплі розплаву, кг;

t_M, t_T – відповідно температури розплаву і газу, який використовується як енергоносіє, °С.

Розв'язуючи це рівняння, можна визначити температуру краплі розплаву по закінченні часу τ :

$$t_{M2} = t_T + (t_{M1} - t_T) e^{-\frac{6\alpha_k \tau}{c\gamma d}},$$

де t_{M2} – температура частинок по закінченні часу τ ;

$t_{\text{м1}}$ – початкова температура краплі розплаву;

γ – густина розплаву.

Як видно з цього рівняння, на температуру продуктів диспергування також впливають теплофізичні характеристики енергоносія – температура, густина, швидкість, коефіцієнт тепловіддачі та інші. Теплофізичні характеристики розплавів і газів-енергоносіїв впливають на час сфероїдизації $\tau_{\text{сф}}$ і час охолодження $\tau_{\text{охол}}$ частинок рідини, що відіграє визначальну роль у формуванні частинок. Щодо отримання порошків для напилювання покриттів, то форма частинок повинна бути сферичною.

Процес формування треба пов'язувати з часом охолодження продуктів диспергування розплаву і часом їх сфероїдизації. Для того щоб отримати сферичну форму частинок, час сфероїдизації повинен бути меншим за час охолодження, тоді продукти диспергування встигають набути форми сфери. Час охолодження краплі розплаву, протягом якого можлива її сфероїдизація, становить

$$\tau_{\text{охол}} = \tau' + \tau'' , \quad (29)$$

де τ' – час охолодження краплі рідини до температури початку кристалізації.

τ'' – час кристалізації.

Час охолодження можна визначити за формулою

$$\tau' = \frac{c\gamma d}{6\alpha_k} \ln \frac{t_m - t_1}{t_k - t_1} ,$$

де t_m , t_k – відповідно початкова температура розплаву, температура початку кристалізації, °C;

t_1 – температура газового енергоносія (дугтя);

Час кристалізації визначають за формулою

$$\tau'' = \frac{Qm}{qS},$$

де Q – питома теплота кристалізації, Дж/кг;

q – питомий тепловий потік, Дж/(м²с), $q = \alpha_k(t_k - t_1)$.

Час сфероїдизації краплі, згідно О.С. Нечипоренком і Ю.І. Найдюю [6] можна оцінити за формулою

$$\tau_{\text{сф}} = \frac{3\pi\eta_p}{\sigma} (R - r),$$

де η_p – в'язкість розплаву;

R – радіус утвореної сферичної частинки;

r – радіус вихідного наса, що утворюється на початку диспергування струменя розплаву.

Таким чином, умовою сфероїдизації крапель буде виконання нерівності

$$\frac{3\pi\eta_p}{\sigma} (R - r) \leq \frac{c\gamma d}{6\alpha_k} \ln \frac{t_M - t_1}{t_k - t_1}.$$

Як зазначалось вище, важливе значення при напилюванні покриттів має розмір використовуваних частинок порошку. У зв'язку з цим отримання потрібних розмірів частинок – важливе завдання. Одержаний під час розпилювання розмір частинок порошку залежить від багатьох чинників: властивостей розплавів, енергоносія, параметрів процесу і може бути оцінений за допомогою емпірично встановленого рівняння:

$$d_{\text{ср}} = \frac{585}{U_1} \sqrt{\frac{\sigma_p}{\gamma_p}} + 597 \left(\frac{\eta_p}{\sqrt{\gamma_p \sigma_p}} \right)^{0,15} \cdot \frac{10^3 \sigma_p}{G_1}.$$

Розпилювання рідиною відрізняється від розпилювання газом передусім високою густиною енергоносія, за який найчастіше використовують воду, газ, емульсії на основі води. Емульсія інтенсивно охолоджує краплі розливу і зумовлює випаровування рідини в зоні безпосереднього її контакту з розплавом. Парова оболонка навколо краплі розливу може змінювати теплофізичні характеристики у системі рідина–розплав, різко знижувати тепловіддачу від краплі до рідини за наявності суцільної парової плівки навколо частинки. Якщо ж оболонка зруйнована і забезпечується контакт розливу з рідиною, то його охолодження значно прискорюється. Отже, використовуючи особливості процесу розпилювання розплавів рідиною та змінюючи властивості розплавів і параметри процесу, можна отримувати порошки різних металів і сплавів з широким діапазоном властивостей.

Як і в разі розпилювання газами, на властивості порошоків, отримуваних розпилюванням розплавів рідиною, впливають властивості розплавів – в'язкість і поверхневий натяг. Розпилюванням рідиною можна отримувати порошки з частинками округлої чи неправильної форми з різним ступенем сфероїдизації. У загальному випадку, як і в разі розпилювання газами, кінцеву форму частинок визначають співвідношенням часу охолодження продуктів диспергування і часу сфероїдизації.

Для розрахунків часу охолодження можна використовувати рівняння (29) з урахуванням зміни коефіцієнта тепловіддачі. Варто мати на увазі, що під час розпилювання рідиною, наприклад водою, висока температура розливу зумовлює її кипіння на поверхні крапель. При цьому теплообмін залежно від температури на межі розділу розплав–вода може відбуватись за однією з трьох схем.

За першою схемою, коли температура в контактній зоні близька до критичної для води ($<350\text{ }^{\circ}\text{C}$), що знаходиться під тиском 5,0–10,0 МПа, буде відбуватись бульбашкове кипіння води з максимальним ефектом теплопередачі. За другою схемою, коли температура перевищує критичну ($630\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$), кипіння води відбуваєть-

ся з утворенням поблизу краплі розплаву суцільної плівки пари з відносно низькою теплопровідністю. Третя схема характеризується проміжним станом (температура 390–650 °С) – плівко-бульбашковим кипінням. Коефіцієнт тепловіддачі визначають за допомогою емпіричної формули Кутателадзе:

$$\alpha_{\text{конт}} = \xi^{0,4} p - q_{\text{н}},$$

де ξ – коефіцієнт, що враховує характер кипіння і тип рідини (для води $\xi \approx 2,6$);

p – тиск;

$q_{\text{н}}$ – теплове навантаження.

Значення $q_{\text{н}}$ обчислюють з виразу:

$$q_{\text{н}} = 10^3 K \beta_{\text{в}} \sqrt{\sigma_{\text{в}} \gamma_{\text{н}}^2 (\gamma_{\text{ст}} - \gamma_{\text{н}})},$$

де K – коефіцієнт ($K = 0,16$);

$\beta_{\text{в}}$ – теплота пароутворення, ккал/кг;

$\sigma_{\text{в}}$ – поверхневий натяг води, кг/м;

$\gamma_{\text{н}}$ – густина пари, кг/м³.

Мінімального значення коефіцієнт тепловіддачі набуває під час шівкового кипіння. У цьому випадку час охолодження краплі збільшиться, і варто очікувати на утворення частинок порошку сферичної чи близької до неї форми.

Впливаючи на зону контакту і змінюючи її характер, можна керувати процесом теплопередачі та регулювати властивості отримуваних порошків: їх форму, насичену щільність, питому поверхню тощо.

Наприклад, для усунення плівкового кипіння можна знижувати температуру розплаву в межах, що забезпечує достатню текучість, чи за постійної температури збільшувати енергетичні пара-

метри процесу, тим самим створюючи умови для руйнування суцільної плівки пари навколо краплі та інтенсифікуючи теплообмін.

Потрібний для сфероїдизації краплі розплаву в умовах диспергування рідиною час можна визначити з виразу

$$\tau_{\text{охол}} = \frac{3}{4} \frac{\pi^2 \eta_M \gamma_c}{V_K \sigma_M \gamma_{\text{люв}}} (R_K^4 - r_{\text{пор}}^4),$$

де γ_c – ефективна густина енергоносія залежно від характеру кініння рідини поблизу краплі.

За відношення $\tau_{\text{охол}}/\tau_{\text{сф}} > 1$ створюються умови для отримання сферичної форми частинок, а в разі $\tau_{\text{охол}}/\tau_{\text{сф}} \leq 1$ – неправильної. Керуючи параметрами процесу і властивостями розплаву, можна регулювати властивості порошків у широкому діапазоні.

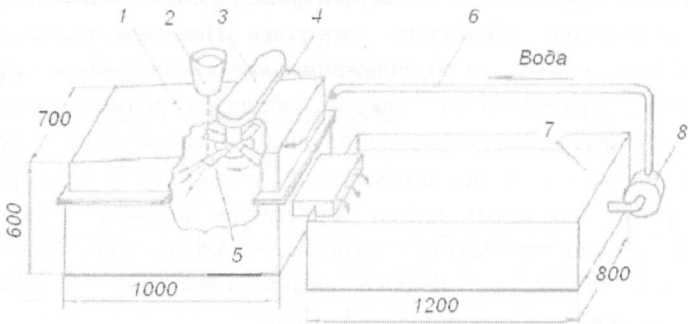
Серед перспективних і спеціальних методів отримання порошків варто відзначити **відцентрове розпилювання**, наприклад за допомогою обертового електрода. Переваги цього методу полягають у тому, що розпилювання можна проводити в інертному газовому середовищі чи у вакуумі, забезпечуючи тим самим високу чистоту отриманих порошків за високої економічності процесу. Але головним є те, що цим методом можна одержувати порошки з матеріалів, які мають високу температуру плавлення. Це можуть бути порошки чи гранули з тугоплавких металів або сплавів, тугоплавких сполук, які широко використовуються для створення зносостійких композиційних матеріалів.

Для розпилювання використовують електроди, виготовлені з вихідного матеріалу діаметром 50–75 мм. Електрод, що обертається зі швидкістю до 20000 об/хв, оплавлюється за допомогою водоохолоджувального електрода чи плазмового струменя. Утворений розплав центробіжними силами диспергується й охолоджується у вільному польоті. Отримані частинки мають сферичну форму. Їх розмір залежить від діаметра електрода та кількості його обертів:

$$d = \frac{A}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma_M}{D\gamma_M}},$$

- де ω – кутова швидкість обертання електрода;
 D – діаметр електрода;
 γ_M – густина матеріалу електрода;
 σ_M – поверхневий натяг розплаву матеріалу;
 A – стала ($A = 3-3,5$).

Перспективним також є метод отримання порошків металів і сплавів **механічним диспергуванням розплавів**. Одним із варіантів такого розпилювання може бути розпилювання на установці конструкції Ю.І. Найди, А.М. Степанчука та А.Ю. Найди [4,7] (рис. 24).



- 1 – корпус; 2 – металоприймач; 3 – клиноремінна передача;
 4 – електродвигун; 5 – полети; 6 – трубопровід; 7 – приймальний бак;
 8 – насос

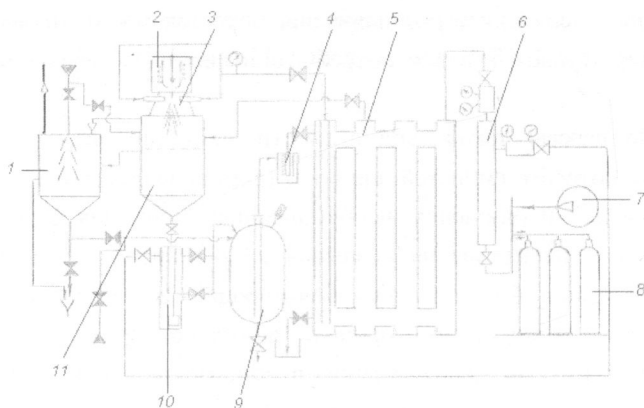
Рисунок 24 – Схема установки для механічного диспергування розплавів

Принцип дії установки полягає в тому, що розплав металу чи сплаву, підготовлений тим чи іншим методом, виливається в металоприймач, який підігрівається. Звідти розплав витікає через отвір у нижній частині металоприймача. Цівка розплаву подрібнюється за рахунок ударних лопаток (полет), які обертаються зі швидкістю від 2000 до 3500 об/хв залежно від типу сплаву та властивостей порошоків, які необхідно отримати. Змінюючи швидкість обертання лопаток, можна змінювати гранулометричний склад порошоків і тим самим їх технологічні властивості – насичену щільність, текучість та інші. Частинки розплаву після подрібнення охолоджуються, потрапляючи у воду (або в іншу рідину), якою заповнена камера розпилювання. Після циклу розпилювання порошок обезводнюють, стабілізують, сушать і, в разі потреби, відналюють у середовищі водню.

До переваг також слід віднести малі габарити установки: вона не потребує смістоєй для води (рідини), відстійників, а також фільтрів для її очищення, необхідних для отримання порошоків на установках диспергування розплавів водою високого тиску. Крім того, розглянутий метод одержання порошоків дає змогу регулювати властивості отримуваних порошоків за рахунок зміни умов охолодження продуктів диспергування в зоні подрібнення. Цей метод можна використовувати для виготовлення порошоків металів і сплавів на основі міді, нікелю та заліза для напилювання покриттів газотермічними методами. При цьому витрати азоту, який зазвичай використовується як енергоносіє у процесі одержання порошоків таких сплавів, розпилюванням розплавів газами, значно менші.

Отримання порошоків металів і сплавів з температурою плавлення до 1600 °С можливе за допомогою *малогабаритної установки* марки «МУРР» конструкції НТУУ “КІП” та ІІМ НАНУ (рис. 25).

Особливістю таких установок є те, що в них можна розпилювати розплави, використовуючи за енергоносії як рідини, так і газ. При цьому завдяки замкнутій системі можливе багаторазове використання енергоносіїв. Це значно знижує їх витрати, і таким чином досягається висока ефективність методу навіть у випадку використання енергоносіїв високої вартості. Це можуть бути рідини, які містять інгібітори корозії, інертні газы, азот. Останнє своєю чергою розширює номенклатуру порошків, які можна отримувати на установці.



1 – циклон; 2 – металоприймач (під плавлення); 3 – вузол розпилювання (форсунка); 4 – фільтр; 5 – колони високого тиску; 6 – ресивер;
7 – компресор; 8 – рампа; 9 – проміжний бак; 10 – збірник порошку;
11 – камера розпилювання

Рисунок 25 – Принципова схема універсальної малогабаритної установи для отримання порошків металів і сплавів розпилюванням розплавів рідинами високого тиску та газами

Розглянуту установку доцільно використовувати для одержання невеликих партій порошку, що особливо ефективно за невеликих масштабів виробництва або в разі отримання порошків для

напилювання покриттів газотермічними методами. Продуктивність установки може становити 20–50 кг/год.

3.2. Порошки сплавів

3.2.1. Властивості та галузі застосування порошків сплавів

Порошки сплавів найбільш поширені при напилюванні покриттів газотермічними методами. Відомості про їх види, характеристики (властивості), умови напилювання покриттів із них та галузі застосування досить широко описані в науково-технічній літературі [1,2]. Марки цих сплавів позначаються загально прийнятої ідентифікація, яка використовується в матеріалознавстві. Також в позначенні порошку позначають метод його отримання. Наприклад, порошок сплаву, одержаного розпилюванням розплавів, позначається ПР, порошкова суміш – ПС, порошок гранульований – ПГ, порошок терморегулюючий – ПТ. Так, сплав ПР-Х23Н28МЗДЗТ містить 23% хрому, 28% нікелю, 3% молибдену, 3% міді, 1% титану 9% (детально див. розд 2.1).

Найбільш широко використовуваними для напилювання покриттів газотермічними методами є порошки:

- інтерметалевих сплавів;
- сплавів на основі заліза;
- чавунів;
- сплавів на основі кобальту;
- самофлюсівних сплавів.

Інтерметалеві сплави. Найбільш широко застосовуються сплави Ni–Al, Ni–Ti, Ti–Ni та Ni–Al. Так, **сплав ПН70Ю30**, який має температуру плавлення 1600 °С, високу стійкість до окиснення на повітрі, може використовуватись для напилювання жаростійких покриттів на деталі, які працюють за температур до 1500 °С, а також у контакт з дугами. Покриття з цього сплаву мають високу твердість і, відповідно, зносостійкість, а тому можуть наноситись

на поверхні тертя. Незважаючи на високу твердість, вони можуть оброблятися різанням.

Сплав ПН85Ю15 має температуру плавлення 1400 °С. Також він має високу стійкість до окиснення і може використовуватись для напилювання жаростійких покриттів на деталі, які працюють за температури до 1300 °С. Завдяки своїй високій корозійній стійкості цей сплав використовується для отримання покриттів на деталі машин та механізмів, які працюють в агресивних середовищах, зокрема в контакті з кислотами та лугами. Твердість покриття з такого сплаву відносно нижча, ніж із попереднього сплаву, але воно також зносостійке. Слід зважити, що покриття із сплаву ПН85Ю15 дещо крихке, тому його можна наносити на деталі, які не мають ударних навантажень, наприклад для відновлення посадкових поверхонь валів. Завдяки високій міцності зчеплення покриття з такого сплаву зі сталлюю основою (40–45 МПа) його можна використовувати для напилювання перехідних прошарків при напилюванні інших покриттів.

Сплав ПТ88Н12 плавиться за температури 1400 °С. Має подібні з попереднім сплавом властивості. Міцність зчеплення із сталлюю основою становить 45–55 МПа. Використовується для напилювання з нього жаро- та зносостійких покриттів. Наприклад, для відновлення та зміцнення поверхні плунжерів і штоків гідроприводів, втулок і валів гідронасосів тощо.

Сплав ПТ65Ю35 з температурою плавлення 1460 °С в основному використовується для напилювання жаростійких покриттів при відновленні деталей металургійного й термічного обладнання.

Порошки сплавів на основі заліза. До цього класу матеріалів для напилювання покриттів газотермічними методами відносяться порошки з різноманітних вуглецевих і легованих сталей. Це можуть бути **порошки вуглецевих сталей** Ст.10, Ст.50, Ст.У8А, Ст.У12А, **порошки легованих сталей**, особливо нержавяких ПРХ18Н9, Ст.Х18Н9Т, П2Х13, ПРХ23Н28М3Д3Т, Ст.Р18, Ст.ШХ15, сталей іноземних марок Ст.М41С(Ф), Ст.316АІSІ. Такі сталі мають високу твердість (50–55HRC), яка залежить від виду та

кількості легувальних елементів. Для напилювання також використовуються сплави на основі заліза систем FeCrBSi (колмоної), FeNiAlCu, FeCrAlY та евтектичні сплави марок ПР18Х16Н8Ф3ТР, ПР29Х14Ф12Д, ПР10Г10Т1П5 й інші.

Порошки сплавів для напилювання покриттів застосовуються у різноманітних галузях. Насамперед вони використовуються для ремонту та відновлення деталей різноманітних машин та механізмів, наприклад ступиць валів і зубчатих коліс.

Поширеним є їх застосування для створення зносостійких покриттів. Так, високолеговані сталі використовуються для напилювання на шийки валів механізмів, які працюють в умовах дії абразивних мас (змішувачі, бетономішалки, екструдери), підшипники та сальники. При цьому стійкість таких деталей збільшується в десятки разів. Нержавкі сталі можуть використовуватись для напилювання зносо- та корозійностійких покриттів на деталі нафтодобувної, хімічної, суднобудівної та інших галузей виробництва. Порошки нержавкіх сталей застосовуються і в інших галузях. З них напилюють покриття на деталі, які працюють в умовах абразивного зносу – витяжні вентилятори, нилезбірники циклонів, сопла гідравлічних турбін, деталі машин друку тощо.

Порошки чавунів. Як матеріал для напилювання покриттів можуть використовуватись чавуни вітчизняних марок СЧ18–36, ПР–ЧН15Д7, зарубіжних марок М 92F, МРА ZIS 555 та інші чавуни, особливо з високим вмістом силіцію. Порошки чавунів застосовуються для напилювання зносо- та корозійностійких покриттів. Можуть також використовуватись для створення покриттів, стійких до адгезійного зносу, наприклад покриттів на твердих поверхнях підшипників. У цьому випадку збільшується стійкість матеріалу – пари тертя з алюмінієм до тужавіння та заїдання. Однією з переваг чавунів над іншими сплавами на основі заліза є їх значно менша вартість.

Порошки сплавів на основі кобальту. До порошоків сплавів на основі кобальту, які можуть використовуватись для напилювання покриттів, належать сплави систем Co–Cr–Al–Y, Co–Cr–Ni–W,

Co–Cr–W–Ni, Co–Ni–Cr, Co–Mo–Cr–Si. Це різні марки стелітів, алюїв, колмоноїв, трибалоїв, порошки марок ПГ–АН15, ПГ–10К–01 та інші. Покриття з таких сплавів мають твердість 45–60 HRC, яка залежить від складу сплаву, високу корозійно-, жаро- та зносостійкість. Завдяки цьому порошки сплавів кобальту використовуються для нанесення покриттів на елементи запірної арматури в ядерній енергетиці, хімічній та нафтодобувній промисловості, двигунах внутрішнього згорання, уцільнювальних покриттях і покриттях іншого призначення на деталях газотурбінних двигунів, наприклад лопаток. Такі сплави використовуються також для ремонту і відновлення відповідних деталей. Основним недоліком сплавів на основі кобальту є їх відносно висока вартість.

Порошки сплавів на основі міді. Для напилювання покриттів використовують Cu–Al (ПГ–19М–01, ПГ–АН 12, LCU–2), Cu–Ni (ПГ–АН13, МА–1, LSN–1, М 57–NS), Cu–Zn (ПЛ–63, латуні), Cu–Sn та Cu–P (ПГ–АН10, ПГ–АН11, ПГ–АН14), свинцеві бронзи.

Сплави на основі міді використовуються насамперед для напилювання антифрикційних та зносостійких покриттів. Це різного типу покриття на плушерах, втулках валів, стрижнях клапанів, деталях шасі літаків. Підшипники з покриттями зі свинцевої бронзи можуть працювати у вузлах тертя з великими навантаженнями. Покриття на поверхні тертя з бронз і латуней вимагають мінімум змащування, їх працездатність у декілька разів вища, ніж деталей, виготовлених із литих матеріалів.

Покриття з бронз мають високу стійкість до корозії, тому їх можна напилювати на деталі, які працюють у контакті з морською водою (засуви, гребні гвинти), деталі хімічної апаратури. Завдяки високій міцності зчеплення покриттів зі сплавами міді з алюмінієм з поверхнею різних матеріалів вони придатні для напилювання проміжних підшарів при створенні інших покриттів.

Порошки сплавів на основі нікелю. Серед сплавів на основі нікелю широкого застосування набули Ni–Cr(ПХ40Н60, ПХ20Н80, Плазматек–NiCr, Ампері 250), Ni–Cr–Si, Ni–Al, N–Ti, Ni–Cr–Al та

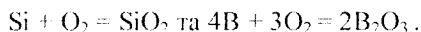
Ni–Cr–B–Si. Сплави Ni–Cr–B–Si належать до групи самофлюсівних сплавів і більш детально на їх характеристиці ми зупинимося нижче. Сплави на основі нікелю застосовуються для нанесення теплозахисних, жаро- та корозійностійких покриттів. Так, зі сплаву нікелю і хрому можна напилювати покриття з робочою температурою до 1000 °С на деталі пічного обладнання, оснастки для термічної обробки деталей, головки поршнів двигунів внутрішнього згорання, вихлопні труби, камери згорання парових котлів, деталі обладнання хімічної промисловості та морських споруд.

Нанесення покриттів зі сплавів на основі нікелю доцільне з метою ремонту та відновлення деталей з відповідних матеріалів. Завдяки високій міцності зчеплення покриттів з основою зі сплавів на основі заліза вони придатні для напилювання проміжних підшарів при нанесенні інших покриттів.

Самофлюсівні сплави (СФС) посідають одне з провідних місць серед матеріалів, які застосовуються для напилювання покриттів на деталі машин та механізмів з метою їх відновлення, зміцнення, захисту від дії навколишнього середовища – вологи, хімічно активних речовин і газів, температури тощо. Традиційно до самофлюсівних сплавів відносять сплави на основі нікелю, заліза та кобальту, які мають у своєму складі бор та силіцій у кількості не менше 1,5 %. Однією з переваг таких сплавів є те, що покриття з них можна оплавляти, чим досягаються висока міцність зчеплення з основою (до 450 МПа), практично стовідсоткова щільність і, як наслідок, високі експлуатаційні властивості деталей з такими покриттями. Оплавлення можливе в тих випадках, коли сплави мають властивість самофлюсівності, а їх розплави змочують поверхню напилювання.

У загальному випадку суть процесу самофлюсівності є такою. При нагріванні сплавів до температури 1000–1200 °С відбувається їх плавлення. Якщо цей процес відбувається в контакт з окиснювальним середовищем, то складові сплаву будуть окиснюватись. За наявності в сплавах бору та силіцію з високою спорідненістю до ки-

сно вони будуть окиснюватись у першу чергу з утворенням відповідних оксидів згідно з реакціями:



При цьому оксиди, що утворились, будуть формувати боросилікатні шлаки, температура плавлення яких з вмістом оксиду силіцію до 80 % завжди менша за температуру плавлення сплаву – зазвичай 850–950 °C (рис.26) [8].

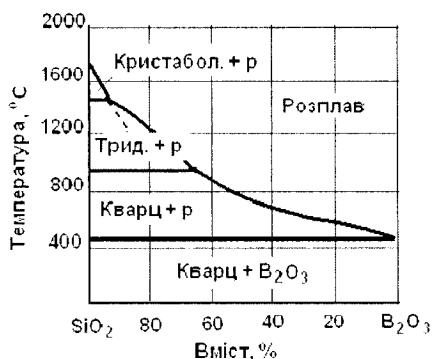


Рисунок 26 – Діаграма стану системи B₂O₃-SiO₂

Завдяки цьому ще до початку активного окиснення інших складових сплаву та матеріалу основи на його поверхні буде створюватись тонкий прошарок розплаву боросилікатного шлаку, який захищатиме окиснення складових сплаву. Позитивним у цьому процесі є також те, що ці шлаки активно взаємодіють з оксидами заліза, кобальту, хрому, тугоплавких металів. Тому в контакті з такими оксидами вони будуть їх розчиняти і тим самим звільняти поверхню від них. Останнє сприятиме підвищенню якості зчеплення покриттів із СФС з основою та формуванню покриттів з високими характеристиками міцності зчеплення з нею.

Самофлюсівні сплави на основі нікелю. До основних властивостей СФС на основі нікелю слід віднести низьку температуру

плавлення за наявності зони «ліквідус-солідус», високу твердість і зносостійкість, жароміцність та жаростійкість, стійкість у багатьох агресивних середовищах. Ці властивості сплавів забезпечуються наявністю в них таких легувальних елементів, як хром, бор, силіцій, вуглець. Вміст бору в сплавах може змінюватись у межах 1,0–4,0%, силіцію – 2,0–5,0 %, хрому – 5,0–27, 0%, вуглецю – до 1,0 %. Крім цих елементів, до складу СФС можуть входити вольфрам, молибден та інші карбідо-і боридотвірні елементи. У цьому випадку значно збільшуються зносостійкість та жароміцність покриттів із таких сплавів. Введення до складу СФС марганцю, міді та фосфору сприяє підвищенню триботехнічних властивостей покриттів та знижує температуру плавлення сплавів.

Властивості СФС суттєво визначаються їх структурою. Так, сплави, які містять 8,0–20,0 % хрому та 1,5–4,5 % бору, мають переважно трифазову структуру: твердий розчин, бориди нікелю та хрому. При легуванні сплавів силіцієм останній не створює самостійних фазових складових і входить до твердих розчинів. Силіцій збільшує активність хрому в твердих розчинах завдяки утворенню його боридів і, за наявності в складі сплавів вуглецю, – карбідів хрому. Вуглець у сплавах системи нікель-хром-кремній-бор міститься переважно в складі карбідів хрому та інших карбідотвірних елементів. Таким чином, за структурою СФС на основі нікелю являють собою композиційні матеріали з легованою нікелевою матрицею та зміцнюючими її карбідними і боридними фазами.

Твердість СФС на основі нікелю головним чином, за інших рівних умов, визначається вмістом бору та кремнію і змінюється залежно від ступеня легування в межах 40–60 HRC, що зумовлюється збільшенням кількості карбідних і боридних фаз. Збільшення вмісту силіцію також сприяє підвищенню твердості сплавів. Зміна вмісту заліза в межах до 10 % практично не впливає на твердість.

У цілому має місце комплексний вплив легувальних елементів на твердість СФС на основі нікелю, якій може бути встановлений за допомогою рівнянь регресії. Так, згідно даним [8] для системи

Ni–Cr–B–Si–C–Fe залежність між твердістю СФС та вмістом у ньому складників (ваг. %) має такий вигляд:

$$\text{HRC} = -11,1 - 4,98 \text{ C}^2 + 10,1 \text{ Si} - 0,516 \text{ Si}^2 + 1,6 \text{ Cr} - 0,0385 \text{ Cr}^2 + \\ + 19,5 \text{ B} - 0,277 \text{ Fe} - 1,18 \text{ C Si} + 0,275 \text{ C Cr} + 0,649 \text{ C Fe} - 0,04 \text{ Si Cr} - \\ - 1,55 \text{ Si B} + 0,553 \text{ Si Fe} - 0,227 \text{ Cr B} - 0,0106 \text{ Cr Fe} - 0,136 \text{ B Fe}.$$

Згідно цим рівнянням, як уже відзначалось вище, найбільше на твердість покриттів впливають бор і силіцій. Високотемпературна твердість СФС на основі нікелю залежить від вмісту бору, вуглецю та заліза і при нагріві до температури 700 °С зберігається у межах 1500–2000 МПа. При цьому сплави з більшим вмістом вуглецю мають більшу твердість.

Висока зносостійкість СФС на основі нікелю зумовлена тим, що за різних умов тертя та зносу вони являють собою матеріали з високим рівнем структурної пристосовуваності в трибосистемах за рахунок утворення на поверхні тертя вторинних структур, які забезпечують мінімальний знос. Так, наприклад, зносостійкість покриттів з СФС на основі нікелю в умовах абразивного зносу в 4–100 разів вища, ніж у термооброблених сталей.

Такі властивості СФС зумовлюють їх широке використання при напилюванні зносо-, корозійно-, жаростійких, теплозахисних покриттів, покриттів, які напилюють з метою відновлення та зміцнення поверхонь деталей різного призначення. Так, згідно з рекомендаціями фірми «Метко» США, СФС на основі нікелю доцільно використовувати при напилюванні покриттів:

1) стійких до зносу абразивними частинками і робочих температур до 540 °С – пневків бетономішалок, штоків грязьових насосів, штанг для осадних труб у нафтодобувній промисловості, з'єднувальних тяг нафтових насосів та багато чого іншого;

2) стійких до зносу при дії на них твердих поверхонь і абразивних частинок в умовах низьких температур;

3) стійких до заїдання.

Крім того, СФС на основі нікелю набули широкого застосування при напилюванні жароміцких та жаростійких покриттів на деталі термічного обладнання, двигунів внутрішнього згорання, газотурбінних двигунів, деталі обладнання хімічної промисловості, деталі, які експлуатуються в умовах підвищеної вологості та морської води. СФС на основі нікелю також широко застосовуються у складі композиційних матеріалів, про які йтиметься нижче.

Основним недоліком СФС на основі нікелю є їх висока вартість, пов'язана з дефіцитністю та високою вартістю вихідних компонентів при їх виготовленні, які зазвичай використовуються в чистому вигляді. Також виникають складнощі із введенням у розплав таких елементів, як бор і силіцій, зумовлені їх малою щільністю. Останнє спричиняє їх до вигорання та переходу в шлаки, що збільшує їх витрати.

Самофлюсівні сплави на основі заліза. СФС на основі заліза мають суттєву перевагу над подібними сплавами на основі нікелю – відносно меншу вартість (у деяких випадках на порядок), менший вміст дефіцитного в Україні нікелю, вихідні компоненти можна використовувати у вигляді феросплавів, які менш дефіцитні та мають меншу вартість, ніж чисті елементи.

У науково-технічній літературі СФС на основі заліза приділено значно менше уваги ніж СФС на основі нікелю. Характеристику таким сплавам можна дати, виходячи із загального принципу, що до СФС належать сплави, які містять бор і силіцій у кількості більше 1,5 %. Склад і деякі характеристики таких сплавів подано в таблиці 9.

Згідно з діаграмою стану системи Fe–Ni–Cr–B–Si у структурі таких сплавів можуть бути γ -Fe, бориди заліза Fe₂B і хрому Cr₂B, борокарбідна фаза, склад якої можна визначити як (Cr,Fe)₂₃(B,C)₆. У трійковій системі Fe–B–Cr мають місце фази γ -Fe, Fe₂B, Cr₂B, Cr₄B, Cr₅B₃, Cr₃B.

Таблиця 9 – Характеристика сплавів на основі заліза, легованих бором і силіцієм

Марка	Вміст легувальних елементів, %						Твердість, HRC
	Ni	Cr	B	Si	C	Інші	
ПГ–ФБХ6–2	–	32–37	1,3–2,0	1,0–2,5	3,5–5,5		52
240X29C2P2	–	29,0	1,7	2,0	2,4	Mn	55–62
ПП–АН140	–	7 12	0,5–0,6	1–2	0,3–0,8	Mn, Ti	58–60
У36Х18Р	–	18,0	1,1	0,65	3,6	Mn	786 HV
У38Х24РГ4	–	24,0	1,1	0,4	3,8	Mn	780 HV
ПГ–Ж14	33–39	13 17	2,0–2,8	2,0–3,0	1,2–1,8	Mo, Cu	–

У структурі сплавів, які можуть використовуватись для напилювання покриттів, наприклад у сплаві 08X17N8C5Г2, в аустенітно-феритній структурі з'являється боридна евтектика, яка складається переважно з боридів хрому, а також заліза та силіцію. Кількість цієї фази в структурі сплавів збільшується зі підвищенням вмісту бору. Структура сплаву ПП–АН140 являє собою мартенсит, карбіди і бориди у складі евтектики і невелику кількість аустеніту.

Покриття зі сплаву тину Х13Р3С3Г1 мають заевтектичну структуру, в дрібнозернистій евтектиці містяться надлишкові кристали карбоборидів тину $(Cr,Fe)_{23}(B,C)_6$. У сплавах, легованих бором і кремнієм з різним вмістом хрому та вуглецю, збільшення вмісту силіцію веде до збільшення вмісту карбоборидної фази, що може бути зумовлено впливом кремнію на розчинність вуглецю в залізі. Зменшення в сплавах вмісту бору сприяє тому, що в структурі надлишкова фаза представлена переважно карбідом Cr_7C_3 .

Найбільш повно дослідження процесів отримання та властивостей самофлюсівних сплавів на основі заліза (СФЗ) проведено в роботах А.М. Степанчука та О.О. Нечипоренка в НТУУ «КПІ» [9–11]. Розроблено СФЗ марок СФЗ–КПІ-1, СФЗ–КПІ-2 і СФЗ–КПІ-3. Ці сплави мають властивості, притаманні СФС. Покриття з них у багатьох випадках мають експлуатаційні властивості, які епівірні властивостям СФС на основі нікелю та кобальту. Властивос-

ті сплавів (твердість, зносостійкість, структура, температура плавлення тощо) залежать від їх складу, який може змінюватись у таких межах (%): Ni = 15–40; Cr = 3,5–10; B = 2–4; Si = 1–3; C = 0,8–2 (основні елементи); Mo = 0–3,5; Cu = 0–8; Mn = 0,5–1,5; P = 0–0,8.

Залежність твердості та зносостійкості СФЖ від складу, згідно роботи [10] може бути представлена за допомогою рівнянь регресії:

$$Y_1 = 45 - 3,1X_1 - 0,4X_2 + 6,6X_3 - 1,9X_4 + 6,1X_5,$$

$$Y_2 = 0,42 + 0,0025X_1 + 0,025X_2 + 0,05X_3 + 0,015X_4 + 0,045X_5,$$

де Y_1 , Y_2 – твердість та зносостійкість сплаву відповідно;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 – вміст нікелю, хрому, бору, кремнію та вуглецю в сплаві відповідно.

У СФС найбільш суттєво впливає на величину твердості та зносостійкості впливають бор, вуглець і нікель. При цьому збільшення вмісту бору та вуглецю призводить до збільшення твердості та зносостійкості, а нікелю – до зменшення твердості. Змінюючи вміст легувальних елементів, можна отримати необхідну структуру сплавів, які мають задану твердість та зносостійкість для роботи у відповідних умовах. Так, сплави, які містять (%): бору – 3,0–4,0; вуглецю – до 2,0; кремнію – 2,0–3,0; нікелю – 20,0–30,0, мають дрібнозернисту структуру, твердість 50–55 HRC та відносну зносостійкість 0,6–0,75. Введення до складу сплавів до 10 % хрому призводить до збільшення твердості до 60–62 HRC за відносної зносостійкості 0,8

Як відзначалося вище, важливе значення для СФС які призначені для газотермічного нанесення покриттів, має їх температура плавлення, оскільки вона визначає технологічні параметри нанесення покриттів та їх оплавлення. СФЗ мають температуру плавлення в межах 970–1220 °C. При цьому у сплавах, які не містять фосфору та міді, температура плавлення вище і лежить в межах 1040 – 1220 °C. Введення цих елементів до складу сплавів знижує їх

температуру плавлення на 80–100 °С. Найбільш низьку температуру плавлення мають сплави, які містять 4,0–5,0 % міді та 0,4–0,5 % фосфору за мінімального вмісту хрому–4,0–5,0 %. Збільшення вмісту хрому в сплавах призводить до підвищення температури плавлення, що зумовлено властивостями хрому та його сполук. Останні більш тугоплавкі, ніж залізо та його сполуки з бором і вуглецем.

Важливою характеристикою СФС є кут змочування їх розплавами різних матеріалів, від якого залежить можливість оплавлення покриттів із цих сплавів та перебігу процесів сплавоутворення при напилюванні композиційних покриттів за їх участю. Кут змочування сталей самофлюсовними сплавами заліза близький до нуля. Кут змочування карбідів перехідних металів зменшується при переході від карбідів металів IV^а підгрупи таблиці Д.І. Менделєєва до карбідів перехідних металів VI^а підгрупи, а також зі збільшенням часу і температури змочування.

Перспективними галузями застосування СФЗ є такі ж, як і для СФС на основі нікелю, особливо при напилюванні зносостійких покриттів, покриттів, стійких до газообразивного зносу, покриттів, які напилюються з метою відновлення та зміцнення деталей різного призначення.

3.2.2 Отримання порошків сплавів

Порошки сплавів можна отримувати багатьма методами, які використовуються для отримання порошків металів.

Механічні методи одержання порошків сплавів доцільно використовувати в тому випадку, коли вихідною сировиною є відходи металообробної промисловості або інших виробництв (стружка, шліф-порошки, обрізки дроту, дрібний скрап). Для цього застосовують млини та умови розмелювання, які були розглянуті вище. Механічні методи також можуть використовуватись у поєднанні з іншими методами отримання порошків сплавів, які не забезпечують заданих властивостей порошків, особливо, відносно оптимального розміру їх частинок.

Найбільш прийнятним методом одержання порошків сплавів для напилювання покриттів є **диспергування розплавів**. Але треба зважити, що при отриманні цим методом порошків високолегованих сплавів на основі заліза, які містять елементи з високою спорідненістю до кисню, останні можуть окиснюватись. Тому особливу увагу необхідно приділяти вибору енергоносія. Найбільш придатними у цьому випадку є інертні гази й азот. З урахуванням високої вартості цих газів і великих їх витрат при форсунковому розпилюванні доцільно використовувати механічне диспергування розплавів, розпилювання в малогабаритних установках типу «МУРР» та відцентрове розпилювання. Характеристика цих методів подана вище. Найбільш придатним є метод розпилювання розплавів для отримання порошків СФС. У цьому випадку завдяки їх властивості самофлюсування вимоги до вибору енергоносія знижені.

При одержанні порошків високолегованих сплавів рідиною обов'язковою вимогою до неї є її антикорозійні властивості. Такою рідиною може слугувати вода з доданими до неї інгібіторами корозії, керосин.

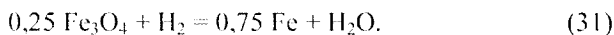
Подальша переробка порошків високолегованих сплавів після розпилювання повинна забезпечувати умови, які б попереджували взаємодію цих порошків із зовнішнім середовищем. Для цього використовують пасивацію поверхні порошків, сушіння проводять у вакуумі тощо.

Як вихідні матеріали при отриманні порошків розпилюванням розплавів можна використовувати відповідний скрап, який перед розпилюванням розплавляють, або готувати вихідний розплав із компонентів традиційними металургійними методами.

Порошки сплавів також можна отримувати **сумісним відновленням оксидів металів**. Цей метод застосовують у тих випадках, коли метали, що входять до складу сплаву, мають низьку спорідненість до кисню, наприклад Cu, Fe, Co, Ni, Mo, W. Можливе також сумісне відновлення оксидів металів **комбінованим відновником** з додаванням вуглецю. Термодинамічні особливості отримання порошків сплавів майже такі самі, як і в разі одержання порошків ок-

ремних металів відновленням воднем, вуглецем, хоч у цьому випадку на константу рівноваги впливають активності металів сплаву.

Так, наприклад, при сумісному відновленні оксидів молібдену та заліза відбуваються реакції



Константу рівноваги реакції (30) визначають із співвідношення

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \alpha_{\text{Mo}}^{\frac{1}{2}},$$

де α_{Mo} – активність молібдену, що визначається за формулою

$$\ln \alpha_{\text{Mo}} = \ln X_{\text{Mo}} + (1 - X_{\text{Mo}})^2 \frac{Q}{RT};$$

Q – енергія змішування молібдену і заліза для твердого розчину, яка дорівнює 25 кДж/моль;

X_{Mo} – молярна частка молібдену в твердому розчині Fe–Mo.

Для реакції (31) константа рівноваги визначається як

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \alpha_{\text{Fe}}^{\frac{3}{4}},$$

де α_{Fe} – активність заліза у твердому розчині, що обчислюється за формулою

$$\ln \alpha_{\text{Fe}} = \ln X_{\text{Fe}} + (1 - X_{\text{Fe}})^2 \frac{Q}{RT},$$

де X_{Fe} – молярна частка заліза у твердому розчині Mo – Fe.

Для відновлення оксидних систем, у яких один із оксидів відновлюється легше, має місце ефект взаємного впливу оксидів. При цьому важковідновлюваний оксид уновільнює до певної міри від-

новлення легковідновлюваного. Своєю чергою, легковідновлюваний оксид, відновлюючись до металу, чинить каталітичну дію на відновлення важковідновлюваного оксиду.

Поряд із термодинамічними характеристиками на кінетику процесу сумісного відновлення оксидів металів і подальшого процесу сплавоутворення значно впливає площа контакту між компонентами вихідної шихти. Чим більша контактна поверхня, тим інтенсивніший процес сплавоутворення, оскільки лімітуюча стадія процесу отримання порошків сплаву – процес сплавоутворення, швидкість якого визначається швидкістю взаємної дифузії компонентів. Цей процес для сумісного відновлення оксидів характеризується відносно великою швидкістю, яка є результатом вищої активності частинок металу, утвореного безпосередньо з оксидів.

Особливістю кінетики процесів отримання порошків сплавів є те, що, на відміну від одержання порошків чистих металів, у цьому випадку після стовідсоткового відновлення оксидів потрібно забезпечувати ізотермічні витримки, які необхідні для гомогенізації сплаву.

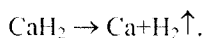
Загалом процес сплавоутворення в разі сумісного відновлення оксидів має малу швидкість і отримані при цьому продукти не завжди гомогенні. Але цей недолік у випадку одержання порошків сплавів для напилювання покриттів не має суттєвого значення з огляду на те, що кінцева гомогенізація сплаву може відбуватись при напилюванні покриттів та їх оплавленні.

Для отримання порошків сплавів, до складу яких входять елементи з високою спорідненістю до кисню, такі як Cr, Ti, Al тощо, можна застосовувати метод **сумісного відновлення сумішею оксидів і металевих порошків гідридом кальцію**. Він дає змогу виготовляти порошки сплавів без обмежень за хімічним складом.

Термодинамічні особливості отримання порошків сплавів відновленням гідридом кальцію аналогічні відновленню оксидів важковідновлюваних металів. Як і в разі відновлення індивідуальних оксидів, для одержання сплавів важливе значення має тепловий ефект реакції відновлення, що визначає умови цього процесу.

За сумісного відновлення оксидів на тепловий ефект, крім стехіометричності шихти, істотно впливає склад вихідної шихти (табл. 10). Як видно з таблиці 10, значення теплового ефекту реакції можна значною мірою змінювати, додаючи до складу вихідної шихти не оксиди, а чисті метали частково чи повністю відповідно до потрібної їх кількості в готовому сплаві.

Механізм відновлення суміші оксидів металів – складний процес. На його хід може впливати взаємодія оксидів, швидкість якої збільшується зі зростанням температури. Якщо оксиди металів мають різну спорідненість до кисню, то на них можуть впливати раніше відновлені метали в процесі відновлення важковідновлюваних оксидів. У разі відновлення гідридом кальцію останнє зумовлено тим, що під час нагрівання шихти перебігає реакція



Таблиця 10 – Теплові ефекти шихт різного складу

Сплав	Склад шихти для отримання 1 кг сплаву, кг			Тепловий ефект на 1 кг шихти, кДж	Характер реакції
	Оксид	CaH ₂	Шихта		
X18H15	Fe ₂ O ₃ – 0,957 Cr ₂ O ₃ – 0,263 NiO – 0,191	1,187	2,598	360	Бурхлива (вибух під час нагрівання)
	Fe – 0,670 Cr ₂ O ₃ – 0,263 NiO – 0,191	0,356	1,48	117	Спокійна
	Fe – 0,670 Cr ₂ O ₃ – 0,263 Ni – 0,150	0,24	1,323	118	Те саме
X20H80	Ni – 0,800 Cr ₂ O ₃ – 0,292	0,266	1,358	68	Те саме
	NiO – 1,015 Cr ₂ O ₃ – 0,292	0,758	2,065	360	Бурхлива (вибух під час нагрівання)

Виділений водень в активному стані може відновлювати легковідновлювані оксиди, наприклад заліза, нікелю, кобальту, молібдену, за реакцією



Утворена пара води неспричиняє окиснення металів, оскільки вона взаємодіє з кальцієм за реакцією



Із підвищенням температури відновлення до 1100–1200 °С майже всі оксиди відновлюються кальцієм. При цьому досягається задовільний контакт оксидів з відновником, оскільки кальцій за температури відновлення частково перебуває в газоподібному стані, і тиск його парів становить 0,0133 МПа.

Підвищення температури не тільки прискорює процес відновлення оксидів, але й сприяє інтенсифікації сплавоутворення. Наприклад, у разі відновлення оксидів заліза, нікелю і хрому за температури 1000 °С утворення сплаву майже не спостерігається, і в результаті отримують суміш порошків. Водночас підвищення температури до 1200 °С і достатнє витримування за такої температури приводить до повної гомогенізації сплаву.

Висока температура процесу також сприяє отриманню більших частинок, що зумовлено їх агломерацією. При цьому чим менший розмір частинок вихідних металів, тим вищий ступінь їх агломерації. Підвищення ступеня агломерації зумовлене підвищеною активністю дрібних частинок за рахунок більш дефективної кристалічної ґратки.

Загалом потрібні властивості отриманих порошків сплавів визначаються властивостями вихідних речовин – умістом домішок, розміром частинок, якістю їх змішування. Для інтенсифікації процесів сплавоутворення розмір вихідних частинок порошків оксидів і металів має бути якомога меншим для забезпечення більшої контактної поверхні між компонентами шихти.

На гомогенність отримуваних сплавів суттєво впливає якість змішування вихідних компонентів. Якщо вміст одного чи декількох компонентів у шихті малий, то змішування механічними методами майже неможливе. Тут варто застосовувати методи хімічного змішування, коли речовина вводиться в шихту у вигляді водного розчину солі. Під час випаровування сіль із розчину рівномірно осідає на поверхні частинок основного компонента. Методи регулювання розміру частинок отримуваних порошків сплавів аналогічні методам, застосовуваним для металотермічного відновлення металів.

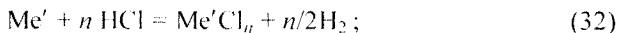
Важливого значення для одержання порошків сплавів набуває технологічність утвореного продукту – спека, який зазвичай підлягає гідрометалургійній обробці безпосередньо чи після попереднього дроблення. Зі зменшенням умісту оксидів у вихідній шихті спек збільшується, що утруднює його механічне дроблення і подальше очищення в процесі гідрометалургійної обробки.

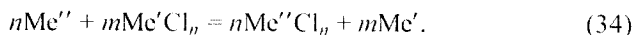
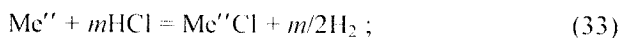
Для отримання порошків для напилювання покриттів зі сплавів на основі заліза легованими елементами, що утворюють важко-відновлювані оксиди (Ti, V, Cr, Mn, S тощо), які економічно не вигідно або складно отримати іншими методами, можна застосовувати **метод термодифузійного насичення з точкових джерел**.

Суть методу полягає в тому, що готують суміш із порошків відповідних металів і хлористого амонію (NH_4Cl), завантажують її у герметичний контейнер і нагрівають до температури 1000–1100 °C при витриманні за цієї температури 4–6 год. Під час процесу хлористий амоній розкладається з утворенням хлористого водню і аміаку:



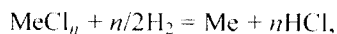
Хлористий водень взаємодіє з металевими порошками, утворенням хлоридів відповідних металів, які надалі беруть участь у процесі дифузійного насичення. При цьому відбуваються реакції:





У результаті реакції (32) і (33) утворюються хлориди металів у складі шихти, а відповідно до реакції (34) хлориди взаємодіють з поверхнею металевих порошоків з утворенням активних атомів металів, які дифундують углиб металу, на поверхні якого вони виділились, утворюючи сплав. При цьому можливе як одно- так і двостороннє перенесення. В основі спрямованого перенесення металів через газову фазу лежать закономірності, пов'язані з їх властивостями та властивостями їх хлоридів. Напрям перенесення металів пов'язаний із ізобарно-ізотермічним потенціалом реакції утворення хлоридів із простих речовин, а взаємодія з HCl – з теплою сублимації та енергією кристалічної ґратки металів. Метал переноситься від речовини, що зазнала значної зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу під час його утворення, до речовини з меншою її зміною чи від металу з меншими теплою сублимації та енергією кристалічної ґратки до металу з більшими значеннями цих величин.

Одночасно з відновленням хлоридів, що супроводжується утворенням активних атомів металів, утворюється хлористий водень за реакцією



який взаємодіє з металевими порошками, утворює нові порції хлоридів, тобто повторюються циклічні реакції. Ця обставина має важливе практичне значення, оскільки дає змогу вводити у вихідну шихту набагато менше хлористого амонію, ніж його потрібно для переведення всіх вихідних металів у хлориди.

Оптимальні температури процесів отримання сплавів насичення з точкових джерел становлять 1100–1150 °С для низько- та середньолегованих сплавів і до 1180 °С для високолегованих сплавів. При цьому час ізотермічного витримання становить у пер-

шому випадку 3–4 год, а в другому – до 5 год.

Для нормального процесу отримання порошків сплавів важливе значення має кількість введеного до складу вихідної шихти хлористого амонію. За рахунок того що в процесі мають місце циклічно повторювані реакції, регенерується HCl і хлориди. Для успішного проходження процесу хлористого амонію достатньо 1–2 %. Однак його оптимальною масовою часткою варто вважати 10 %. У разі нижчого його вмісту отриманий продукт являє собою щільну губку, яка важко піддається подрібненню. Крім того, отримані в цьому випадку сплави не завжди гомогенні, що зумовлено погіршенням газопроникності шихти внаслідок її спікання. За наявності в шихті понад 10 % NH_4Cl , який частково можна замінити вуглекислим амонієм $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, губчастий продукт легко подрібнюється, а утворений сплав – гомогенний.

На гомогенність отриманих порошків сплавів поряд з наявністю хлористого амонію впливають час ізотермічного витримання і розмір частинок порошків металу основи. Гомогенність сплавів, за інших однакових умов, підвищується зі збільшенням ізотермічного витримання за температури процесу, що зумовлено інтенсивнішими дифузійними процесами як основи сплавоутворення. Зазвичай оптимальний час ізотермічного витримання становить 3–5 год, але зростає зі збільшенням легувальних елементів та розміру частинок порошку основи, не перевищуючи при цьому 5–6 год.

Зменшення розміру частинок порошку основи за оптимальних режимів процесу приводить до збільшення ступеня гомогенності отриманих порошків сплавів, що зумовлено зменшенням шляху дифузії атомів легувального елемента.

У разі отримання порошків деяких багатокомпонентних сталей і сплавів (X18N9 , X18N15 , X23N18 , 2X13N4G9 , X17N2B2 тощо) методом насичення з точкових джерел важко забезпечити гомогенність порошків, що зумовлено складним характером перенесення металів через газову фазу (рис. 27, *a–в*). Для наведених

випадків характерне перенесення металів на нікель без зворотного процесу. Якщо вміст у сплаві нікелю малий (не більше 10 %), то отримати порошки гомогенних сплавів одночасним насиченням з точкових джерел окремо взятих елементів важко. Схема дифузійного перенесення металів через газову фазу значно спрощується, якщо як вихідні порошки використовувати не чисті метали, а сплави (рис. 27, а–ж).

У цьому випадку процес отримання порошків сплавів проводять у дві стадії. Спочатку отримують порошки залізонікелевих (для X18H9, X18H15, X23H18, 2X13H4Г9) чи залізонікельвольфрамових (для X17H2B2) сплавів сумісним відновленням оксидів, а потім проводять дифузійне насичення легувальними елементами з точкових джерел. Отримання порошків сплавів Fe–Ni і Fe–Ni–W сумісним відновленням оксидів значно підвищує економічну ефективність виробництва порошків високолегованих сплавів.

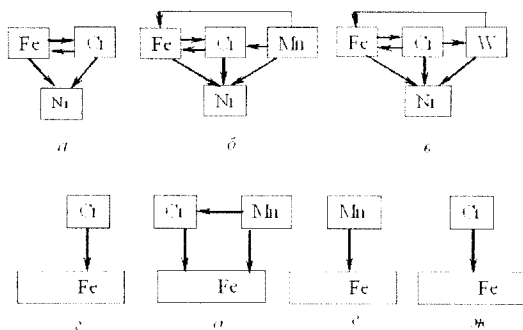


Рисунок 27 – Схема взаємного перенесення металів через газову фазу для отримання порошків багатоконпонентних порошкових сплавів насиченням із точкових джерел [4]

Одержати порошки сплавів на основі заліза з використанням відходів виробництва можливо **методом міжкристалічної корозії**. В основі методу лежать електрохімічні процеси утворення гальва-

нічних мікроелементів. Суть методу полягає в тому, що проводять спеціальну термічну обробку вихідної сировини, найчастіше скрапу у вигляді стружки, обрізків, таким чином, щоб поблизу границь зерен сплаву утворювались прошарки матеріалу зі знизеним граничним значенням хімічної стійкості. У подальшому при обробці отриманого таким чином вихідного матеріалу розчинами кислот прошарки розчиняються і вихідний матеріал перетворюється на порошок із розміром частинок, що відповідає розміру зерен у компактному матеріалі.

Так, наприклад, для отримання порошоків нержавних сталей типу Х18Н9 вихідний матеріал гартують (1200 °С) і проводять його провокуючий відпал за температури 500–700 °С. У результаті такої термообробки ділянки сплаву поблизу границь зерен збагачуються на хром унаслідок виділення карбідів хрому. Надалі, в процесі обробки такого металу водним розчином, який містить 10 % H_2SO_4 і 11% $CuSO_4$, відбувається інтенсивне розчинення ділянок сплаву, збагачених на хром, і утворення гальванічних мікроелементів, у яких розчинними анодами є ділянки сплаву, збагачених на хром, а катодом – зони сплаву, багаті хромом. У результаті сталь розпадається на окремі зерна. При цьому розмір частинок отриманого порошку визначається розміром частинок вихідного сплаву після його термообробки.

Аналогічно можна отримати порошок складнолегованого сплаву на нікелевій основі, що містить Co, Cr, Mo, Fe, Ti, Al, C. Гартування такого сплаву за температури 1100 °С, відпал за 650–750 °С і подальша його обробка водним розчином суміші азотної та плавикової кислот приводять до утворення порошку з відповідним складом вихідної сировини. Як сировину доцільніше використовувати обрізки дроту, листів і тощо.

Метод міжкристалічної корозії є перспективним для отримання порошоків для напилування покриттів із порошоків високолегованих сплавів завдяки тому, що може бути реалізований на будь-якому виробництві.

3.3. Порошки тугоплавких сполук

3.3.1. Властивості та галузі застосування порошків тугоплавких сполук

При створенні матеріалів, що мають високі температури плавлення, твердість, зносостійкість, пластичність за високих температур, специфічні магнітні й електричні властивості, значного поширення набули тугоплавкі сполуки, до яких передусім належать карбіди, бориди, нітриди та силіциди перехідних металів IV^a–VI^a підгруп періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Деякі властивості тугоплавких сполук наведені в таблиці 11.

Їх високі твердість, міцність, хімічна та жаростійкість, зумовили широке їх застосування як складових різальних інструментальних матеріалів, вільних і зв'язаних абразивних матеріалів. Головне місце серед інструментальних матеріалів посідають вироби з порошкових твердих сплавів.

Таблиця 11 – Властивості тугоплавких сполук [12]

Сполука	Температура плавлення, °С	Густина, г/см ³	Мікротвердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа	КТР $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Теплопровідність, Вт/(смК)
1	2	3	4	5	6	7
TiC	3147	4,92	32,0	460	7,47	0,068
ZrC	3530	6,66	26,0	413	6,73	0,116
НiС	3890	12,67	29,1	470	6,30	0,163
VC	2810	5,48	28,0	430	7,20	0,098
NbC	3480	7,82	24,0	518	6,65	0,150
TaC	3880	14,40	18,0	573	6,30	0,219
Cr ₃ C ₂	1895	6,74	13,0	380	11,70	0,190
MoC	2700	9,16	15,0	544	7,80	0,318
WC	2720	15,77	24,0	735	3,84	0,293
TiN	3205	5,21	19,9	440	9,35	0,418

Продовження таблиці ІІ

1	2	3	4	5	6	7
ZrN	2980	7,28	15,2	400	10,2	0,282
HfN	2982	13,84	16,0	463	6,9	0,190
VN	2360	6,04	15,2	267	8,35	0,029
NbN	2300	7,98	14,0	493	10,10	0,042
TaN	3090	13,80	16,6	587	3,6	0,055
TiB ₂	2980	4,52	33,7	540	4,5	0,645
ZrB ₂	3040	6,09	22,5	496	5,9	0,230
HfB ₂	3250	11,20	29,0	479	6,3	0,213
VB ₂	2400	5,10	28,0	340	7,9	0,422
NbB ₂	3000	7,00	26,0	637	7,7	0,240
TaB ₂	3100	12,62	25,0	686	7,9	0,167
CrB ₂	2200	5,60	16,0	450	10,5	0,318
Mo ₂ B ₃	2100	7,48	23,5	672	8,6	0,268
WB ₅	2300	13,10	26,6	775	7,8	
TiSi ₂	1500	4,39	8,53	355	12,5	0,415
ZrSi ₂	1700	4,88	10,63	260	8,3	-
HfSi ₂	1750	7,20	9,12	-	-	-
VSi ₂	1660	4,66	9,6	-	11,2	-
NbSi ₂	2150	5,45	10,5	255	8,4	-
TaSi ₂	2200	8,83	15,6	-	8,9	-
CrSi ₂	1500	4,91	11,3	269	10,4	-
MoSi ₂	2030	6,12	11,5	440	8,25	0,485
WSi ₂	2165	9,8	10,9	530	6,25	0,466

Багато тугоплавких сполук використовуються як конструкційні матеріали в апаратах, що експлуатуються на хімічних виробництвах. Це, насамперед твёрдосплавна арматура насосів для перекачування агресивних розчинів і пульп та компресорів для стиснення газів. Деталі з тугоплавких сполук застосовуються у вузлах різних машин, що працюють в умовах високих температур, підвищеного газообразивного зношування тощо.

Тугоплавкі сполуки мають високі вогнетривкі властивості та стійкість у контакті з розплавленими металами, задовільні міцність і ерозійну стійкість. Широко як вогнетривкий матеріал засто-

совують карбід силіцію, що є основою вогнетривів, які мають високі теплопровідність, механічну міцність і абразивну стійкість.

Використання тугоплавких сполук як випарників дало змогу значно розширити можливості вакуумної металізації, яка уможливила нанесення металевих покриттів на метали, скло, кераміку, пластмасу, шкіру і тканини. Як посудину для випаровування алюмінію, міді, нікелю застосовують диборид, карбід та нітрид титану. Вогнетривкі матеріали на основі диборидів, дисиліцидів молібдену і карбиду силіцію застосовують як захисні чохла термонар для неперервного контролю температури сталі, чавуну, кріолітоглиноземного розплаву, алюмінію, міді, сплавів на основі кольорових металів.

Тугоплавкі сполуки входять також до складу матеріалів електротехнічного призначення. Так, наприклад, дисиліцид молібдену, карбід силіцію використовуються як нагрівники високотемпературних печей з робочою температурою до 1650 °С. Дисиліцид молібдену є основним резистивним матеріалом печей сучасної електроніки. Як нагрівники для печей із нейтральним середовищем або вакуумних із робочою температурою до 2800 °С можна використовувати карбід ніобію. Застосування таких нагрівників дає змогу забезпечити найважливіші технологічні процеси вирощування монокристалів, термообробку спецсплавів. Перспективним є використання тугоплавких сполук як матеріалів зі спеціальними електрофізичними властивостями. Високі термоелектричні властивості в поєднанні з високою вогнетривкістю дають можливість виготовляти з них термоелектроди високотемпературних термонар. Так, для вимірювання температури в окиснювальних середовищах використовують термоелектроди з дисиліцидів молібдену і вольфраму ($\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$). Вимірювати температуру нейтральних і активних газових середовищ (наприклад, вуглецьвмісних) до 2000–2500 °С можна термонарами з термоелектродами з графіту і дибориду цирконію (C/ZrB_2), графіту і карбиду титану (C/TiC).

Багато тугоплавких карбідів і боридів мають високі термоемісійні властивості і використовуються для виготовлення з них като-

дів потужних пристроїв катодної електроніки для плавлення тугоплавких металів і сплавів, а також для виготовлення установок з термоелектронного перетворення теплової енергії на електричну.

Всі перелічені вище властивості тугоплавких сполук перехідних металів періодичної системи Д.І. Менделєєва – карбідів, нітридів, боридів, силіцидів та їх сплавів можуть бути використані при застосуванні їх для напилювання покриттів газотермічними методами.

У багатьох випадках експлуатаційне значення має тільки поверхня виробів із тугоплавких сполук. Тому з метою здешевлення таких виробів та економії дефіцитних і дорогих матеріалів, до яких належать тугоплавкі сполуки, більш доцільно наносити покриття з них. Уже тепер широкого застосування набувають карбіди і бориди у складі наплавних матеріалів і матеріалів для нанесення жароміцних і зносостійких композиційних покриттів газотермічними методами.

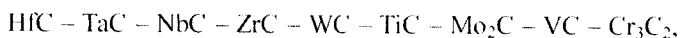
Так, наприклад, **карбіди** (TiC , Cr_3C_2 , WC , Mo_2C та інші) використовуються для напилювання зносостійких покриттів на деталі, які працюють в умовах дії агресивних середовищ, високих температур, у вакуумі, в умовах газоабразивного зношування при дії на них газових потоків великої швидкості, які містять дрібні абразивні частинки (корпуси і лопатки турбін, газопроводи). Покриття з карбідів також використовують для захисту обладнання в хімічній промисловості від дії хімічно активних кислот, лугів та інших речовин.

Бориди використовують переважно для напилювання покриттів на деталі для захисту їх від дії агресивних середовищ за високих температур та розплавів металів. Так, їх напилюють на поверхні ливарних жолобів і тиглів, які контактують із розплавами металів і сплавів, камер для випаровування алюмінію, стінок реакторів синтезу, сопел для розпилювання розплавів металів. Бориди також можна використовувати для напилювання зносостійких покриттів в умовах тертя та на поверхню металорізального інструмента. Бориди, особливо рідкісноземельних металів (LaB_6) з огляду на їх емі-

сійні властивості застосовуються для напилювання покриттів при створенні великогабаритних катодів.

Нітриди та силіциди використовуються для напилювання покриттів значно менше, оскільки в умовах плазмового струменя вони можуть дисоціювати, що зумовлює невідповідність фазового та хімічного складу покриття – складу вихідних матеріалів. Тому їх доцільно вводити до складу композиційних порошків, про які йтиметься нижче.

Слід зауважити, що питання термічної стабільності тугоплавких сполук також слід брати до уваги при напилюванні покриттів із боридів і особливо карбідів. Відомо, що вже за температур, нижче температури плавлення більшість із них дисоціюють з наступним конгруентним або інконгруентним випаровуванням продуктів дисоціації. При цьому механізм випаровування значною мірою залежить від температури. Як наслідок, склад кінцевого продукту відрізняється від складу вихідного матеріалу. Тугоплавкі сполуки, зокрема карбіди, можна розмістити у ряд в міру зменшення їх термодинамічної стійкості:



що ґрунтується на розгляді рівняння, яке запропонував І.С. Куліков для розрахунку потенціалу дисоціації сполук і з'ясування на його основі можливого механізму їх дисоціації. У випадку, коли потенціал дисоціації позитивний, компонент при дисоціації буде перебувати в конденсованому стані. Якщо ж потенціал дисоціації негативний, то компонент буде перебувати тільки в газоподібному стані. Відносно карбідів перехідних металів, то при їх дисоціації у газоподібному або конденсованому стані можуть бути одержані як вуглець, так і метал.

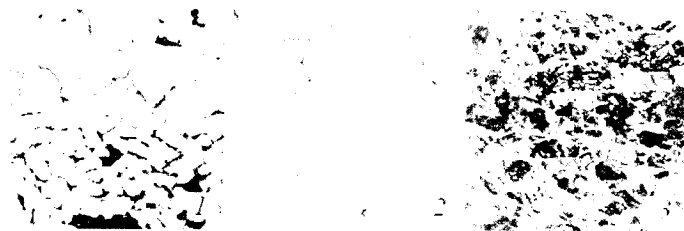
Зазвичай за температур нижче температури плавлення тугоплавкої сполуки для карбідів тиск пару металу вищий за тиск пару вуглецю. За температур, близьких до температури плавлення, значення тиску парів металу та вуглецю співмірні. Коли ж температу-

ра плазми перевищує температуру плавлення карбіду, то тиск пару вуглецю більший за тиск пару металу і значно зростає з підвищенням температури. Виходячи з цього, можна передбачити, що залежно від умов напилювання тугоплавких сполук (температури нагріву частинок тугоплавкої сполуки у плазмовому струмені) буде відбуватись зміна їх складу.

При нагріванні частинок тугоплавкої сполуки у плазмовому струмені до температур нижче температури плавлення слід чекати на зменшення вмісту металу в сполуці, а в покритті – на наявність вільного вуглецю та відсутність гомогенності покриття. За умов, які забезпечують нагрів частинок тугоплавкої сполуки до температури близької до температури плавлення, завдяки конгруентному випаровуванню продуктів дисоціації зміни складу при напилюванні покриттів із них не передбачається. Коли ж температура частинок тугоплавкої сполуки значно перевищує температуру плавлення, відбувається переважне випаровування вуглецю, яке супроводжується інтенсивним газовиділенням, і, як наслідок, змінюється склад тугоплавкої сполуки. У цьому випадку за наявності області гомогенності (карбіди перехідних металів IV^a-V^a підгрупи таблиці Д.І. Менделєєва) зміна фазового складу покриттів зазвичай не відбувається. Але можлива невідповідність властивостей покриттів властивостям вихідного карбіду, що зумовнюється залежністю властивостей карбідів у межах області гомогенності від вмісту в них вуглецю.

У випадку, коли область гомогенності вузька (карбіди перехідних металів V^a підгрупи) або практично відсутня (карбіди перехідних металів VI^a підгрупи, бориди), слід чекати на зміну фазового складу. Так, продукти плавлення карбіду ніобію містять фази NbC і Nb₂C, карбіду молібдену – фази Mo₂C та α -MoC_{1-x}, а карбіду вольфраму – фази WC та W₂C. Залежно від умов плавлення також змінюється структура плавлених тугоплавких сполук. Крім того, за рахунок інтенсивного газовиділення може збільшуватись пористість покриттів [13]. Так, структура плавлених карбідів, отриманих у низькотемпературній плазмі за різної температури, яка збільшу-

ється зі збільшенням густини струму дуги, має вигляд, показаний на рисунку 28.



1 – густина струму менша за оптимальну; 2 – оптимальна густина;
3 – густина більша за оптимальну

Рисунок 28 – Мікроструктура плавлених карбідів, одержаних за різних густин струму

Таким чином, можна зробити висновок, що при одержанні покриттів із тугоплавких сполук заданого складу та високої щільності необхідно забезпечувати умови, які б запобігали зміні складу вихідного матеріалу внаслідок дисоціації та інконгруентного випаровування. Останнє можливе за рахунок прецизійного регулювання умов напилювання покриттів, зокрема температури нагріву частинок порошків тугоплавкої сполуки у плазмовому струмені.

3.3.2. Отримання порошків тугоплавких сполук

Методи отримання порошків тугоплавких сполук досить повно висвітлені в навчальному посібнику А.М. Стенанчука, І.І. Білика, П.А. Бойко “Технологія порошкової металургії” [12]. Тому зупинимось на загальній характеристиці методів відносно їх використання при одержанні порошків для напилювання покриттів.

Карбіди. Залежно від поставлених до карбідів вимог щодо складу, допустимого вмісту домішок, вартості застосовується той або інший метод їх отримання. Карбіди можна одержувати:

- 1) прямим синтезом із елементів;

- 2) відновленням оксидів металів вуглецем з одночасною карбідизацією;
- 3) методом самопоширюваного високотемпературного синтезу;
- 4) плазмохімічним методом;
- 5) осадженням з газової фази;
- 6) електролізом розплавлених середовищ.

Практичне значення для одержання порошків карбідів для напнювання покриттів із них мають перших три методи.

Прямий синтез із елементів застосовують для отримання карбідів як у промисловій, так і в дослідницькій практиці. При цьому залежно від характеристики вихідних матеріалів і варіанта здійснення синтезу можна одержати продукт високого ступеня чистоти. Технологію виробництва показано на рисунку 29.

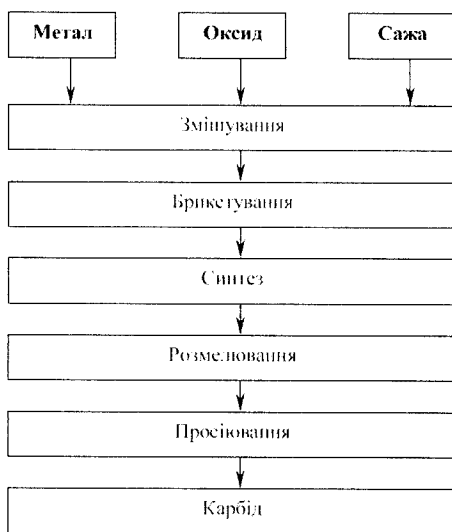
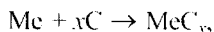


Рисунок 29 – Узагальнена технологічна схема виробництва карбідів синтезом з елементів або відновленням карбідизацією

Як вихідні матеріали для отримання карбідів цим методом використовують порошки відповідних металів і сажі, узяті в співвід-

ношеннях, потрібних для одержання карбіду потрібного складу за реакцією



де $x = 0,5-1,0$ залежно від необхідного вмісту вуглецю в карбіді в межах зони гомогенності.

Узяті в потрібних співвідношеннях вихідні компоненти змішують у змішувачах, найчастіше у кульових млинах, що дає змогу додатково подрібнювати вихідні компоненти і тим самим збільшувати реакційну поверхню.

Одержану таким чином шихту, як правило, брикетують на механічних пресах за тиску 50–150 МПа з метою зменшення об'єму шихти і поліпшення контакту між її компонентами.

Підготовлену в такий спосіб шихту нагрівають у печах опору в середовищі захисного газу або вакуумі для запобігання окисненню і азотуванню під час взаємодії з киснем і азотом повітря. Карбіди, які отримують у вакуумі, містять меншу кількість домішок. Для збільшення продуктивності можна застосовувати електричні вакуумні печі револьверного типу і прохідні вакуумні печі. Синтез карбідів здійснюється за температур 1200–1600 °С.

Окрім розглянутих варіантів, можливі **синтез карбідів у дугових печах** із застосуванням витратних електродів або непрямого нагрівання шихти в електричній дузі. Проте в цьому випадку продукт містить велику кількість вільного вуглецю і неоднорідний за складом.

Після карбідизації продукт є спеченою губкою. Для отримання з неї порошку її подрібнюють на цоккових, валкових або іншого типу дробарках до розміру кусків 5–20 мм і розмелюють у млинах. Для подрібнення крихких і твердих карбідів у кульових млинах потрібно забезпечити ударну дію куль. Після розмелу одержаний матеріал класифікують на вібраційних ситах для виділення необхідної фракції.

Методи отримання карбідів **відновленням оксидів відповідних металів вуглецем з одночасною карбідизацією** порівняно з прямим синтезом економічніші. Їх досить широко використовують для одержання карбідів тугоплавких металів IV^a-V^a підгруп, а також карбідів хрому.

Для промислового виробництва карбідів як початкову сировину використовують оксиди металів і сажу або чистий графіт. Вихідні матеріали змішують у кульових млинах. При цьому для приготування шихти вуглець беруть із надлишком 5-10 % порівняно з теоретично необхідною кількістю з метою відшкодування втрат за часткового його вигорання. Приготовану шихту брикетують або щільно упаковують у графітові патрони.

Для отримання карбідів використовують вакуумні печі з графітовим нагрівником або печі Таммана. В останніх процес ведуть у середовищі водню, осушеного й очищеного від домішок кисню й азоту.

Основа процесів одержання карбідів – відновлення оксидів металів вуглецем і подальше насичення вуглецем відновлених металів. Під час отримання карбідів у вакуумі процес відбувається швидше і продукт виходить чистішим від домішок. Вища швидкість процесу в цьому випадку зумовлена видаленням із реакційного простору оксиду вуглецю, внаслідок чого його парціальний тиск постійно зберігається набагато меншим від рівноважного. Це зміщує рівновагу реакції $\text{MeO} + \text{C} = \text{MeC} + \text{CO}$ у бік утворення карбіду (MeC). Наявність вакууму також сприяє рафінуванню через прискорення випаровування летких домішок.

У разі отримання карбідів у середовищі водню на швидкість процесу певним чином впливає регенерація оксиду вуглецю, який разом із твердим вуглецем відновлює оксиди металів, а також утворення ацетилену C_2H_2 . Наявність вуглецю в газовій фазі у вигляді CO або C_2H_2 значно збільшує реакційну поверхню і тим самим прискорює процеси відновлення і карбідизації. На швидкість цих процесів впливають температура, дисперсність частинок оксидів металів і відновника, наявність активуючих домішок.

Температури отримання карбідів залежать від виду отримуваного карбіду і умов його одержання. Так, при проведенні процесу в вакуумі оптимальні температури змінюються в межах 1500–1800 °С, а при використанні газового середовища – 1500–2000 °С. Оскільки процес отримання карбідів лімітується процесом дифузії компонентів у твердій фазі, то швидкість процесу збільшується з підвищенням температури. Проте підвищення оптимальної температури і тривалості ізотермічної витримки може призвести до знеуглецьовування продукту й отримання карбіду, відмінного за складом від стехіометричного. Крім того, високі температури процесу призводять до спікання одержаного продукту, що значно утруднює його подальшу переробку. Отримані за оптимальними режимами карбіди подрібнюють, розмелюють і просіюють.

Високотемпературний самопоширюваний синтез (метод СВС) – один із перспективних методів одержання тугоплавких сполук. В його основі лежить реакція екзотермічної взаємодії двох або декількох хімічних елементів, яка перебігає в режимі направленої горіння. Із хімічного погляду схема СВС – процесу отримання карбідів – аналогічна схемі прямого синтезу карбідів з елементів, що проводиться в термічних печах.

Для здійснення процесу СВС використовують порошки металів з частинками розміром до 50 мкм і сажі – до 1 мкм. Причому чим менший розмір вихідних частинок, тим повніше й інтенсивніше перебігає процес синтезу. Для зменшення розміру частинок вихідні порошки металів у разі потреби подрібнюють. Оскільки більшість перехідних металів відносно пластичні, що утруднює їх подрібнення, перед подрібненням їх можна окрихчувати гідруванням. Після помелу крихких гідридів проводять процес дегідрування.

Одержані порошки металів змішують з ламповою або ацетиленовою сажею в співвідношеннях, потрібних для отримання карбіду заданого складу. Змішування зазвичай проводять у кульових млинах протягом 4–8 год. Після змішування з метою компактування шихти і збільшення площі контакту між компонентами її брике-

тують за тиску 50–150 МПа. Розмір і маса брикетів залежать від габаритів робочого простору агрегату для синтезу.

Синтез карбідів відрізняється від інших методів їх отримання відносною простотою технології, що зумовлено простотою технологічного устаткування, високою швидкістю процесу, відсутністю енергетичних витрат на нагрівання матеріалу до температур синтезу. Замість високотемпературних печей використовують прості реактори. Реактор – це герметична циліндрична посудина, здатна працювати у вакуумі (1 Па) і витримувати тиск до 1 ГПа. Внутрішню поверхню посудини футерують вогнетривким матеріалом, за який найчастіше використовують графіт. Процес синтезу можна здійснювати як у вакуумі, так і під тиском інертного газу. Після завантаження шихти в реактор і його герметизації проводять ініціювання шихти (локальне нагрівання) за допомогою спеціального пристрою. При цьому потужність ініціювання має бути не менше 40 Дж/(см²с) за тривалості до 5 с.

Надалі процес перебігає самостійно в режимі горіння за рахунок інтенсивного тепловиділення, яке характерне для отримання сполук з великою ентальпією утворення. Тепло передається від нагрітих прошарків суміші до холодних. Високотемпературний самопоширюваний синтез – процес, що характеризується швидкістю поширення фронту горіння 0,5–15 см/с і температурою 2000–4000 °С.

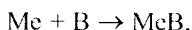
Бориди. Бориди можна отримувати:

- 1) прямим синтезом із елементів;
- 2) високотемпературним само поширюваним синтезом, (метод СВС);
- 3) відновленням оксидів металів бором з одночасним боруванням;
- 4) відновленням оксидів металів вуглецем карбіду бору (борокарбідний метод);
- 5) сумісним відновленням сумішей оксидів металів і борного ангідриду вуглецем (вуглетермічний метод);
- 6) металотермічним відновленням;

- 7) електролізом розплавлених середовищ;
- 8) осадженням із газової фази;
- 9) методом плазмохімічного синтезу.

Для отримання порошків для напильовання покриттів газотермічними методами доцільно використовувати перших п'ять методів.

Отримання бориду прямим синтезом з елементів. Синтез проводять із забезпеченням умов проходження реакції за схемою



яка може здійснюватися як у рідкій фазі (плавленням шихти в дугових або індукційних печах), так і в твердому стані (спіканням цієї шихти в печах опору різного типу).

В основі процесу утворення бориду в цьому випадку лежить дифузія бору в метал. Реальна швидкість дифузії значною мірою залежить від кінетичних чинників, розміру частинок металу і бору, якості приготування шихти відносно рівномірності розподілу компонентів у ній, наявності та виду газового середовища в реакційному просторі, наявності на поверхні частинок металу оксидів. Тому оптимальні режими отримання бориду в кожному конкретному випадку потрібно встановлювати експериментально залежно від властивостей вихідних матеріалів і умов проведення синтезу. У разі одержання бориду синтезом із елементів без плавлення оптимальна температура становить 1300–2500 °С. При цьому як середовище можна використовувати вакуум, якщо процес відбувається за низьких температур або інертні газу – якщо за високих.

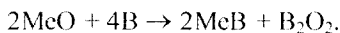
Недоліком методу синтезу бориду з елементів є те, що отримати чистий борид можна тільки з використанням чистих вихідних компонентів, які мають високу вартість. Висока вартість і в деяких випадках дефіцитність вихідних матеріалів збільшує вартість і ускладнює виробництво бориду за цим методом, роблячи його нерентабельним.

Цих недоліків можна уникнути, якщо для отримання бориду використати **метод СВС**, суть якого розкрита за допомогою мето-

дів отримання карбідів і нітридів. Система *метал-бор* належить до типу «безгазових систем» з усіма властивими їм закономірностями. Як і в разі одержання карбідів, на отримання бориду методом СВС істотно впливають співвідношення вихідних компонентів, розміри частинок металу і бору, щільність брикетів вихідних сумішей. Іноді для зменшення виділення теплоти і підтримання температури процесу в оптимальних межах до складу вихідної шихти вводять «інертну» речовину, якою може бути порошок готового бориду. Температура процесу без додавання домішок змінюється у межах 2050 – 3250 °С, а за наявності домішок – 1700–2700 °С.

Перевага методу СВС порівняно з іншими методами прямого синтезу бориду полягає у високій швидкості, простоті процесу, малій енергоємності, можливості проведення синтезу в захищеному середовищі. Усе це забезпечує високу рентабельність процесу і якість одержаного продукту.

При отриманні бориду **відновленням оксидів металів бором з одночасним боруванням** основую процесу є реакція

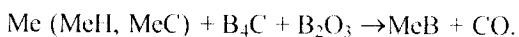
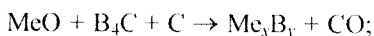


Для здійснення процесу шихту, що складається з відповідного оксиду металу і бору, узятих у стехіометричних співвідношеннях, пресують у брикети під тиском 50–100 МПа, завантажують у контейнер з ідентичного бориду і поміщають у вакуумну піч. Процес відновлення і борування проводять тиском 10–100 Па, що інтенсифікує видалення утворюваного газоподібного B_2O_3 і значної частини легких домішок, які містяться у вихідних речовинах. Крім того, це дає змогу отримувати продукти високого ступеня чистоти навіть у разі використання промислового магнієтермічного бору, що містить домішки магнію у вигляді бориду. Під час дисоціації останнього магній, що має за температури процесу високу пружність пари, випаровується з подальшим видаленням із реакційного простору.

Більшість боридів одержують за температури, коли леткість B_2O_3 висока, а леткість бору незначна. Температура процесу залежить від отриманого бориду і змінюється в межах 1500–1700 °С.

Недоліком методу відновлення оксидів металів бором є відносна складність устаткування і мала продуктивність, що зумовлює відносно високу вартість бориду.

Отримання боридів відновленням оксидів металів вуглецем карбіду бору (борокарбідний метод). Метод відноситься до промислового отримання боридів перехідних металів. В основі цього методу лежать реакції



Технологічна схема промислового отримання боридів включає операції приготування вихідних матеріалів і шихти з них, брикетування шихти, нагрівання і подальшу переробку одержаного продукту помелом і просівом. Як вихідні матеріали для отримання боридів використовують метали або їх оксиди залежно від вибраної схеми виробництва, карбід бору, сажу і борний ангідрид.

Вихідні компоненти змішують у кульовому млині протягом 6–8 год. Після змішування шихту для руйнування конгломератів і підвищення однорідності протирають через сито. Для зменшення об'єму шихти з метою підвищення продуктивності та збільшення площі контакту між частинками суміші брикетують за тиску 50–100 МПа або щільно набивають у контейнери з графіту. Процес отримання боридів можна здійснювати у вакуумних печах з графітовим або металевим нагрівником чи в печах опору з графітовою трубою (печі Таммана) в середовищі водню або конвертованого газу.

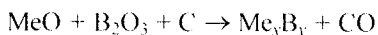
У разі проведення процесу у вакуумі відбувається неперервне видалення оксиду вуглецю і зміщення рівноваги реакції у бік утворення бориду. Крім того, проведення реакції у вакуумі запобігає азотуванню й окисненню одержуваного бориду. Процес отримання боридів проводять за початкового тиску в печі 1,5–2,0 Па і температури 1500–1800 °С. При цьому слід мати на увазі, що оптимальні

температури і тривалість ізотермічної витримки необхідно уточнювати стосовно конкретних умов здійснення процесу. Температура і тривалість можуть змінюватися зі зміною маси завантажуваної шихти, робочого тиску, об'єму робочого простору. Збільшення маси шихти і підвищення тиску зумовлюють потребу підвищення температури і тривалості нагрівання.

Для здійснення процесу в печах Таммана шихту готують аналогічно. На склад і гомогенність одержуваного продукту впливають температура процесу, тривалість нагрівання до ізотермічної витримки. Крім того, можуть впливати також якість вихідної сировини та середовище нагрівання. Оптимальною температурою отримання бориду в цьому випадку для титану, цирконію і ніобію є 1900 °С, для ванадію, хрому і вольфраму (W_2B_5) – 1800 °С, для гафнію 2000 °С. Тривалість ізотермічної витримки має становити не менше 60 хв.

Одержаний продукт, що є спеченою губкою, мелють у кульових млинах і просіюють з виділенням заданої фракції порошку.

Отримання бориду сумісним відновленням сумішею оксидів металів і борного ангідриду вуглицем (вуглецевий метод). Цей метод застосовують для виробництва бориду в промислових масштабах. Він ґрунтується на реакції



і відрізняється від борокарбідного тим, що як вихідну сировину можна використовувати дешевші матеріали (оксиди, борний ангідрид). Вихідні компоненти, підготовані відповідним чином, змішують. При цьому кількість борного ангідриду, що вводиться до складу шихти, має перевищувати теоретично потрібну через високу його леткість за температур відновлення. У промислових умовах процес зазвичай проводять у печах Таммана з використанням захисного середовища. На склад і властивості одержуваного бориду впливають температура, тривалість ізотермічної витримки, склад

шихти і властивості вихідних компонентів, швидкість підвищення температури до досягнення температури ізотермічної витримки.

Характер впливу швидкості нагрівання, температури і тривалості ізотермічної витримки для отримання бориду карботермічним методом аналогічний впливу в разі їх отримання карбоборидним методом.

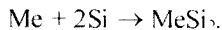
Оптимальні температури процесу одержання диборидів у цьому випадку такі: для титану, цирконію і ніобію – 1900 °С, для гафнію – 2000 °С, для ванадію і хрому – 1800 °С, для вольфраму (W_2B_5) – двостадійне відновлення за температури 850 °С і витримка протягом 60 хв, а потім підвищення температури з максимальною швидкістю до 1600 °С. Тривалість ізотермічної витримки для отримання всіх боридів становить 60–120 хв.

Силіциди. Для одержання силіцидів перехідних металів можна застосовувати такі методи:

- 1) прямий синтез із елементів;
- 2) відновлення їх оксидів з одночасним силіціюванням;
- 3) синтез із розчинів у металевих розливах;
- 4) осадження з газової фази;
- 5) електроліз розплавлених середовищ.

З метою отримання порошків для нанілювання покриттів найбільш придатні перших два методи.

Метод отримання силіцидів прямим синтезом із елементів ґрунтується на перебігу реакції



Ця реакція з термодинамічного погляду перебігає легко, оскільки утворення силіцидів супроводжується значним екзотермічним ефектом. Технологічна схема виробництва силіцидів традиційна для отримання порошків тугоплавких сполук (див. рис. 29) і включає операції підготовки вихідних матеріалів, нагрівання одержаної шихти і подальшу переробку через подрібнення і помел утвореного продукту. Для отримання силіцидів прямим синтезом із елементів

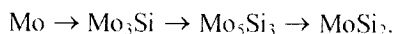
як вихідну сировину використовують порошки відповідних металів або їх гідридів і порошки силіцію. Виготовляючи шихту, слід ураховувати високу леткість силіцію і вводити відповідний його надлишок залежно від умов синтезу. Вихідні компоненти після змішування для зменшення об'єму шихти і збільшення поверхні контакту між реагентами пресують у брикети за тиску 100–150 МПа.

Процес синтезу можна здійснювати в муфельних печах опору в середовищі аргону за температури 1000–1200 °С або у вакуумних печах і печах з графітовим нагрівником у середовищі водню або конвертованого газу. Отримувати силіциди тугоплавких металів можна також синтезом із елементів, спікаючи вихідну шихту гарячим пресуванням у графітових прес-формах. При цьому відбуваються такі процеси: 1) дифузійне утворення силіцидних фаз; 2) випаровування силіцію через пори графітової прес-форми; 3) насичення вуглецем вихідних матеріалів і утворених продуктів за рахунок вуглецю прес-форми.

Закономірності проходження першого процесу аналогічні викладеним вище для отримання силіцидів у печах. Для запобігання випаровуванню силіцію потрібно підбирати такі режими спікання і властивості вихідних порошків, щоб швидкість утворення силіциду перевищувала швидкість випаровування силіцію та швидкість взаємодії компонентів шихти з вуглецем прес-форми. Для забезпечення цих умов для гарячого пресування доцільно застосовувати порошки з розміром частинок менше 50 мкм і нагрівати шихту до температури спікання з максимальною швидкістю. Зазвичай у разі гарячого пресування застосовують температури, вказані нижче, а тривалість ізотермічної витримки підбирають залежно від розмірів пресовки і встановлених значень гомогенності та цільності одержуваного продукту. Рекомендовані температури гарячого пресування (°C): TiSi_2 – 1350, ZrSi_2 – 1650, VSi_2 – 1500, NbSi_2 – 1830, TaSi_2 – 1650, WSi_2 – 1800. Іноді гарячим пресуванням, незважаючи на максимально допустимі ізотермічні витримки, одержати гомогенні продукти не вдається. Тоді потрібен додатковий гомогенізувальний відпал в інертному середовищі протягом декількох годин.

Це характерно для отримання гарячим пресуванням дисилцидів хрому і молібдену.

Для одержання силіцидів металів синтезом із елементів також можна використовувати **метод СВС**. У цьому разі процес відбувається за типом безгазового горіння, характерного для отримання карбідів і боридів. Проте багатофазовість силіцидів, вузькі зони їх гомогенності зумовлюють складність синтезу однофазових силіцидів. Для горіння в таких системах характерна хімічна стадійність перетворення речовин, і щоб отримати однофазові продукти, треба забезпечити повний перебіг кожної стадії. Наприклад, у системі $\text{Mo} - \text{Si}$ MoSi_2 утворюються за такі стадії:

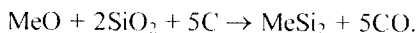
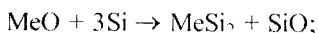


Тому для отримання однофазового дисилциду молібдену слід забезпечити повноту проходження першої та другої стадій.

Отримання силіцидів відновленням з оксидів з одночасним силіціюванням може відбуватись за декількома варіантами:

- 1) відновлення оксидів металів силіцієм;
- 2) сумісне відновлення оксидів металів і силіцію вуглецем;
- 3) відновлення оксидів металів карбідом силіцію;
- 4) сумісне відновлення оксиду силіцію, силікатів з оксидами металів вуглецем.

Найширше у виробництві силіцидів у промислових масштабах застосовують перших два варіанти, в основі яких лежать реакції

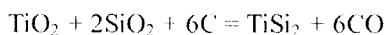


Застосування першого варіанта дає змогу одержувати чистіші продукти (менше домішок, особливо вуглецю). Процес отримання силіцидів можна проводити у високотемпературних печах у захищеному газовому середовищі або у вакуумі за температури

1300 – 1800 °С. На швидкість і повний перебіг реакції утворення силіцидів впливають якість підготовки шихти і її ущільнення, тем-

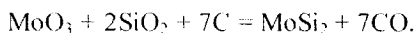
пература процесу, тривалість ізотермічної витримки, швидкість нагрівання до оптимальної температури, тиск у робочій камері печі.

Силіциди **сумісним відновленням оксидів металів вуглецем або карбідом силіцію** отримують за вищої температури. Так, наприклад, рівноважна температура реакції



за тиску 100 кПа становить 1750 °С, а за тиску 10 кПа – 1550–1570 °С.

Цей спосіб найпридатніший для отримання дисиліцидів молібдену і вольфраму, оскільки відновлення силіцієм для них неприйнятне через високу леткість оксидів молібдену і вольфраму. Використовуючи початкову шихту з деяким надлишком оксиду силіцію, за температури 1900 °С можна одержати відносно чистий дисиліцид молібдену:



За стехіометричного співвідношення вихідних компонентів реакція перебігає за температури 1600–2300 °С з утворенням Mo_5Si_3 , що містить домішки вуглецю і карбіду силіцію.

У разі отримання силіцидів у вакуумі на хімічний і фазовий склад продуктів взаємодії істотно впливає залишковий тиск у печі. Так, для проведення процесу за оптимальних режимів і залишкового тиску 0,1 Па кінцевий продукт містить до 5 % оксидів металів. Для отримання чистих продуктів процес необхідно проводити відновленням оксидів силіцієм у вакуумі за залишкового тиску 1–10 Па.

На склад утворюваних дисиліцидів також впливає матеріал оснащення. Так, застосування графітових нагрівників і графітових контейнерів призводить до забруднення продуктів вуглецем і утворення карбіду силіцію. Домішки вуглецю відсутні, якщо використовувати ці ж нагрівники і контейнери, просочені силіцієм, і процес вести за температур нижче за 1500 °С. Вищі температури призводять до утворення в продукті, разом із карбідом силіцію, карбідів відповідних металів.

Чисті дисиліциди майже стехіометричного складу можна одержувати, застосовуючи вакуумні печі з вольфрамовими нагрівниками і тиглі з плавленого Al_2O_3 .

Нітриди. Основні методи отримання нітридів такі:

- 1) азотизація металів або їх гідридів;
- 2) метод СВС;
- 3) метод плазмохімічного синтезу;
- 4) відновлення оксидів металів твердим відновником у середовищі азоту (аміаку);
- 5) осадження нітридів із газової фази.

Отримання порошків **азотизацією металів** здійснюється під впливом азоту, аміаку або якого-небудь іншого азотовмісного газу на порошки металів або їх гідридів у муфельних прохідних печах за температури 800–1200 °С за неперервної подачі газу. Залежно від характеристик вихідних порошків тривалість процесу становить 1–2 год.

Істотно впливають на процес отримання нітридів розміри частинок використовуваних металевих порошків. Оскільки процес азотизації відбувається на межі розділу *метал-азот*, то збільшення поверхні контакту сприяє прискоренню процесу. У зв'язку з цим як вихідні порошки варто застосовувати порошки з великою питомою поверхнею, яка за інших рівних умов збільшується зі зменшенням розміру частинок. Отже, для прискорення процесу утворення нітридів необхідно максимально подрібнити порошок до того ступеня, коли малій розмір частинок не перешкоджатиме газопроникності шихти. Крім того, необхідно мати на увазі, що якщо металу властиве поверхнєве окиснення, то одночасно зі збільшенням ступеня його подрібнення зростатиме відносний вміст кисню в ньому і азотизацію проводити буде важко. Останнє зумовлено вищим коефіцієнтом дифузії в метал кисню порівняно з азотом. З цієї ж причини необхідно вживати заходи для запобігання потраплянню кисню повітря в зону реакції, а також очищати азот або інший азотовмісний газ від кисню.

Застосування як вихідних матеріалів гідридів металів має низку переваг, оскільки вони крихкіші, ніж відповідні метали, і легко піддаються подрібненню. Крім того, водень, що виділяється під час розкладання гідридів, відновлює оксидні плівки, підвищуючи тим самим активність металу, сприяє утворенню нітридів високого ступеня чистоти. Недолік застосування гідридів – уповільнення процесу азотизації на початкових стадіях. У цьому разі для здійснення азотизації необхідно забезпечити розкладання гідриду металу, яке починається за температури 900–1000 °С, що пов'язано з додатковими витратами енергії. В міру видалення водню метал насичується азотом.

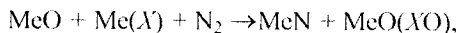
Для підвищення продуктивності під час отримання порошків нітридів процес можна вести в спеціальних реакторах за температури 1200 °С. Реактор є вертикальною колоною, заповненою азотом. У центрі колони розміщується зона нагрівання. Дисперсний порошок металу з бункера у верхній частині колони подається в реакційну зону нагрівання. Під час прольоту через зону нагрівання метал азотизується. Вміст азоту в одержуваному таким чином продукті становить 70–80 % від теоретичного. Підвищити його можна доазотуванням. Перевага описаного способу полягає в його неперервності та високій продуктивності.

Перспективним синтезом нітридів з елементів є метод СВС, суть якого було розглянуто стосовно отримання карбідів. Апаратурне оформлення процесу отримання нітридів аналогічне отриманню карбідів. Як вихідні матеріали зазвичай використовують дисперсні порошки металів і газоподібний азот.

Для виробництва порошків нітридів можна застосовувати **метод плазмохімічного синтезу**. У цьому випадку як вихідні речовини використовують порошки металів, їх галогеніди, оксиди, які вводять або безпосередньо в зону розряду, або у високотемпературний струмінь плазми поза зоною розряду. При цьому процес синтезу нітридів спрощується, оскільки азот, будучи плазмотвірним газом, одночасно є і компонентом реакції утворення нітридів.

В основі процесу утворення нітридів згідно з плазмохімічним методом синтезу, як і в разі отримання їх іншими методами, лежить дифузія азоту вглиб частинок металу. При цьому макроскопічність частинок призводить до зменшення ступеня насичення азотом. Оскільки в умовах дугового розряду швидкості плазмових струменів високі, дифузія не відбувається до кінця, наслідком чого зазвичай є утворення сполук нестехіометричного складу і наявність у кінцевих продуктах вихідних металів, що не прореагували.

Отримання нітридів відновленням оксидів металів твердим відновником у середовищі азоту. Основою процесу є реакція



де Me – метал-відновник;

X – неметалевий відновник (вуглець, силіцій, бор).

Найчастіше як відновник використовують вуглець, що разом із нітридами утворює карбіди відновлюваних металів як неперервний ряд твердих розчинів. Тому цей метод застосовують здебільшого для отримання нітридів технічної чистоти – зазвичай нітридів титану, цирконію, ванадію, ніобію і гафнію. Для зменшення вмісту вуглецю в одержуваному продукті процес належить проводити за максимально можливих низьких температур, що знижує імовірність утворення карбідів.

На швидкість процесу отримання нітридів істотно впливає газопроникність ущільненої шихти залежно від розміру пор і геометричної форми брикетів. Реакції відновлення з подальшою азотизацією перебігають, головним чином, усередині пор шихти. Тому важливе значення має швидкість відведення із зони реакції CO і доставляння у зворотному напрямі азоту. Якщо швидкість циркуляції цих газів перевищить швидкість реакції утворення нітридів, то процес лімітуватиметься останнім. Уповільнення швидкості відведення оксиду вуглецю із зони реакції зумовить підвищення його парціального тиску в порах і зниження тиску азоту, що, своєю чер-

гою, призведе до утворення карбідів, а отже, й до забруднення продукту вуглецем.

Оптимальні режими отримання нітридів ґрунтуються на врахуванні рівноважних і кінетичних особливостей перебігу реакцій відновлення і азотування. Так, наприклад, для отримання нітридів титану і ніобію оптимальними є температури відповідно 1250 і 1400 °С за тривалості ізотермічного витримування для гранульованих шихт 3–4 год. тиску азоту 0,4 МПа. У цьому разі нітрид титану містить 0,5–0,7 % вуглецю, а в нітриді ніобію його немає.

3.3.3. Грануляція (укрупнення) частинок порошків тугоплавких сполук

Порошки тугоплавких сполук, отримані одним із розглянутих методів, на стадії поставки виробниками не завжди відповідають вимогам, які ставляться до порошків, призначених для напилювання покриттів із них газотермічними методами. Насамперед їх розмір може бути менше за 20 мкм. Тому можуть виникати проблеми при подачі їх в зону напилювання.

В інших випадках порошки ТС являють собою конгломерати з високою пористістю та низькою насипною щільністю. Це збільшує їх активність при взаємодії з навколишнім середовищем та уловільноє нагрівання. Ці фактори ускладнюють отримання якісних покриттів із таких порошків. Тому іноді виникає необхідність привести властивості отриманих порошків ТС у відповідність до вимог.

Для збільшення розміру частинок порошків проводять їх **грануляцію**. Для цього дисперсні частинки порошків замішують зі зв'язкою. Як зв'язку використовують 1,5 – 2,0 %-ний розчин полівінілового спирту у воді, розчин бакеліту або каучуку в спирті тощо. Отриману суміш спочатку гранулюють протиранням через сито з відповідним розміром отворів чарунок. У подальшому для надання частинкам сферичної форми їх гранулюють обкаткою, наприклад у конусних грануляторах. Потім гранули просіюють з виділенням необхідної фракції, сушать. Такі порошки уже можна вико-

ристовувати для напилювання покриттів, коли метою грануляції є збільшення розміру частинок. У тому випадку, коли необхідно збільшити їх міцність та зменшити пористість, гранули після сушіння спікають при режимах, які забезпечують задані властивості. Для спікання використовують високотемпературні вакуумні печі або печі з графітовим нагрівником (печі Таммана). Зазвичай температура спікання гранул становить 0,6–0,8 від температури плавлення тугоплавких сполук, час ізотермічної витримки 1–2 год.

Іншим варіантом збільшення розміру частинок порошків та їх щільності є виготовлення з дисперсних порошків пресовок у вигляді брикетів довільної форми, їх спікання та подрібнення до необхідного ступеня. Як і в першому випадку, дисперсні порошки тугоплавких сполук змішують зі зв'язкою, яка також слугує пластифікатором. Для приготування суміші порошків зі зв'язкою використовують змішувачі з примусовим перемішуванням (шнекові, лопатні). Час змішування зазвичай становить 1–2 години. Отриману суміш протирають через сито з розміром отворів 1–2 мм і пресують у брикети одним із методів формування порошкових виробів. Потім їх спікають таким же чином, як і гранули. Отримані спечені брикети подрібнюють для отримання порошків необхідного розміру.

Перспективними для напилювання покриттів є порошки плавлених тугоплавких сполук. Такі порошки мають практично стовідсоткову щільність, більш високу корозійну стійкість та стійкість до окиснення на повітрі, міцність зерен порівняно з порошками отриманими іншими методами [4,14–18].

Перспективним є застосування плавлених карбідів тугоплавких металів IVa–VIa підгруп таблиці Д.І. Менделєєва або їх сплавів з нітридами і боридами цих же металів – карбонітриди і карбоборидів. Отримати ці сполуки в плавленому стані можна методами, які поділяють на такі групи:

- за видом вихідної сировини;
- за методом плавки.

Своею чергою, методи за видом вихідної сировини поділяються на методи, за яких вихідною сировиною є суміш металу або

його оксиду і вуглець- або боровмісного компонента, і методи, за яких вихідною сировиною є порошки готових тугоплавких сполук або їх суміші.

Отримати плавлені тугоплавкі сполуки можна плавленням:

- за допомогою витратного електрода;
- за допомогою невитратного електрода;
- непрямим нагріванням;
- прямим пропусканням струму;
- на повітрі;
- у захищеному середовищі;

Загальну технологічну схему отримання порошків плавлених тугоплавких сполук показано на рисунку 30.



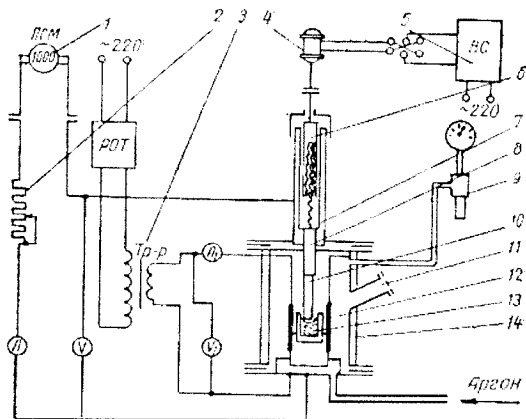
Рисунок 30 – Узагальнена технологічна схема отримання порошків плавлених тугоплавких сполук

З нашої точки зору, найбільш придатним методом отримання тугоплавких сполук в плавленому стані є плавлення у дугових печах за допомогою витратних електродів під тиском газу до 15 МПа. В цьому методі береться до уваги те, що тугоплавкі сполуки під час нагрівання та плавлення можуть розкладатись (дисоціювати) з подальшим випаровуванням продуктів дисоціації. Створення ж тиску активного або інертного газу в камері плавлення буде запобігати випаровуванню продуктів дисоціації і тим самим сприятиме отриманню плавленої тугоплавкої сполуки заданого складу. При цьому, змінюючи тиск у камері плавлення, можна регулювати склад і щільність отриманого продукту.

Суть методу полягає в тому, що з матеріалу, який плавиться, виготовляють витратні електроди у вигляді стрижнів. Для формування заготовок таких електродів можна використовувати мундштучне пресування, пресування в розбірних прес-формах, ізостатичне радіальне формування та інші методи формування довгомірних виробів. Сформовані електроди тим чи іншим способом спікаються. При цьому для підвищення їх термостійкості умови спікання вибирають такими, щоб електроди були електропровідними, але мали залишкову пористість 20–25%.

Для плавлення можна використовувати установку, схема якої показана на рисунку 31 [4,14].

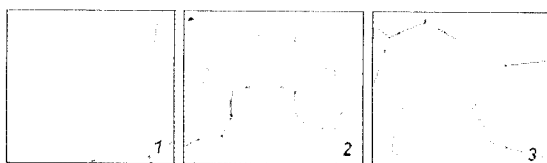
Плавка відбувається в графітовий тигель, який для попередження взаємодії розплаву з внутрішнього боку футерують такою ж тугоплавкою сполукою, що плавиться. Метод дає змогу у широких межах регулювати густину струму дуги від 30–40 до 500–550 А/см² (тим самим змінювати її температуру, яка підвищується зі збільшенням густини струму) і тиск газу від 0,1 до 10–15 МПа, що дає можливість у широких межах регулювати хімічний склад і властивості плавлених тугоплавких сполук залежно від потреб.



1 – генератор постійного струму; 2 – регулятор струму; 3 – трансформатор; 4 – електродвигун постійного струму механізму подачі електрода; 5 – випрямляч струму; 6, 7 – механізм подачі електродів; 8 – електродотримач; 9 – манометр; 10 – витратний електрод; 11 – оглядове віконце; 12 – графітний нагрівач; 13 – кристалізатор; 14 – водоохолоджувальний корпус

Рисунок 31 – Схема дугової печі для плавки тугоплавких сполук за допомогою витратних електродів під тиском газу

Отже, плавлені тугоплавкі сполуки, що за хімічним складом близькі до вихідних матеріалів, можна отримувати за певних умов, які залежать від виду тугоплавкої сполуки. Так, наприклад, одержати деякі плавлені карбіди та їх сплави зі стовідсотковою щільністю (рис. 32) та хімічним складом, подібним до складу вихідних матеріалів, можна за тиску газу в робочій камері понад 6 МПа та густини струму дуги, вказаної в таблиці 12.



1 – TiC; 2 – ZrC; 3 – NbC

Рисунок 32 – Мікроструктура плавлених карбідів, одержаних за оптимальних режимів

Таблиця 12 – Оптимальні значення густини струму дуги під час плавлення тугоплавких сполук

Сполука	Густина струму, А/см ²	
	Без підігріву	З підігрівом
TiC	250	120
ZrC	330	160
VC	330	200
NbC	340	200
TaC	400	320
Cr ₃ C ₂	200	–
Mo ₂ C	210	–
WC	220	220
TiC-TiB ₂	–	180-220
TiC-TiN	–	180-200

Для отримання порошків із плавлених тугоплавких сполук для напилування покриттів із заданим розміром частинок після плавлення зливки подрібнюють спочатку в щоккових дробарках, а потім у млинах до необхідного ступеня подрібнення.

Для отримання порошків зі сферичною формою частинок із тугоплавких сполук перспективним є також метод **розпилювання за допомогою обертового електрода**, суть якого була розглянута вище відносно одержання порошків металів і сплавів з високою температурою плавлення.

3.4. Порошки оксидів. Характеристики, галузі застосування й отримання

У практиці напилювання покриттів оксиди широко застосовуються для створення покриттів, які роблять поверхню деталей зносо- та корозійно стійкою, стійкою до впливу високих температур і агресивних середовищ. Досить поширене їх використання для напилювання електроізоляційних покриттів та у багатьох інших галузях науки і техніки. Для напилювання таких покриттів можуть використовуватись монооксиди (наприклад, Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , BeO , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , оксиди рідкісноземельних металів), складні оксиди (магнетити, шпінелі, корунди, шамоти, суміші оксидів, хімічні сполуки оксидів ($MgAl_2O_4$, $NaCr_2O_4$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ та інші). Характеристики деяких оксидів наведені вище (див. таблицю 2).

Галузі використання оксидів обумовлені їх властивостями—високою температурою плавлення, стійкістю в окиснювальному середовищі, стійкістю до дії кислот і лугів, високими триботехнічними властивостями.

Найбільш широке застосування для напилювання різноманітних покриттів мають оксид алюмінію та оксидні матеріали на його основі. Він та інші оксиди використовуються для напилювання зносостійких покриттів у легкій промисловості на деталі прядильних машин (наприклад, нитководії, диски та шини крутильно-втяжних машин, деталі ворсувальних станків), на пари тертя різноманітних пристроїв, які працюють в умовах абразивного зношування, на уцільнювачів валів, на ріжучий інструмент, пуансоны, матриці. При цьому такі покриття можуть працювати в умовах як високих, так і низьких температур. Для напилювання таких покриттів використовуються також оксиди кремнію, титану, хрому.

Багато оксидних матеріалів використовуються для напилювання покриттів на деталі, які працюють у контакті з розплавами сталі, чавуну та кольорових металів у металургійному виробництві та в контакті з розчинами кислот і лугів у хімічній промисловості.

Ефективно застосовувати оксиди при створенні теплозахисних і жаростійких покриттів у ракетній техніці (головки ракет, сопла, камери згорання та інші деталі ракетних двигунів), газотурбінних двигунах, виробках металургійної промисловості (деталі металургійних печей, сопла пальників). Доцільно також використовувати оксиди для напилювання електро- і теплоізоляційних покриттів, стійких до ерозії та окиснення (графітових електродів, електродів електродугових печей, анодів алюмінієвих електролізерів).

Покриття з оксидів рідкісноземельних елементів використовують як нейтронні екрани для захисту від високих температур у ядерній енергетиці, емісійних вузлах (CeO_2). Ферити застосовуються для створення фазорегуляторів у радарних системах (ферит літій), фазообертачів НВЧ-антенних пристроїв, магнітних і магнітооптичних пристроїв.

Особливістю нанесення покриттів з оксидів є попереднє напилювання перехідних прошарків для збільшення міцності зчеплення з основою та зменшення градієнта коефіцієнта термічного розширення між основою та оксидним покриттям.

Отримання порошків оксидів. У більшості випадків порошки оксидів та оксидних систем, які є продуктами гідрометалургійної та хімічної промисловості, є дисперсними системами. Такі порошки не мають текучості і не можуть використовуватись безпосередньо для напилювання покриттів при порошковій подачі їх у зону напилювання. Вони придатні для виготовлення стрижнів і гнучких порошкових шнурів із них (див. нижче) або отримання порошків із більшим розміром частинок, які б мали текучість. Для одержання таких порошків можна використовувати методи порошкової металургії.

За одним із варіантів дисперсні порошки пресують у брикети, які потім спікають та подрібнюють з ступенем подрібнення, який забезпечує заданий розмір частинок. Враховуючи те, що оксиди є крихкими, твердими матеріалами, пресування з них брикетів проводять із використанням зв'язок органічного походження. Брикети спі-

кають в окиснювальному або інертному газовому середовищі та у вакуумі.

Іноді для отримання порошків проводять плавлення оксидів із подальшим подрібненням зливків та розмелом. Для сфероїдизації, а отже, і збільшення текучості поронків оксидів, можна їх оплавляти в плазмовому струмені.

3.5. Композиційні порошки

3.5.1. Загальна характеристика композиційних порошків

У практиці напилювання покриттів широкого застосування набули композиційні покриття, які складаються з двох або більше компонентів. Такі покриття напилюють з використанням відповідних вихідних порошків. У загальному випадку для їх отримання придатними є суміші порошків із матеріалів, які входять до складу композиційного покриття. Для цього використовують спеціально приготовлені суміші або подають їх у зону напилювання з окремих джерел живлення. Але застосування суміші порошків для напилювання покриттів стикається з труднощами, до яких належить насамперед сегрегація суміші у випадку, коли її складники, різняться за щільністю або за гранулометричним складом. Як наслідок, відбувається розшарування суміші по компонентах при зберіганні, транспортуванні та подачі в зону напилювання, і отримані покриття мають нерівномірний розподіл компоненту у них.

Другим недоліком використання порошкових сумішей є нерівномірний нагрів їх складників у випадку, коли вони мають значну різницю параметрів важкості плавлення та різну щільність, яка зумовлює різний час перебування частинок у зоні нагріву. Також застосування порошкових сумішей має ті ж недоліки, що притаманні порошковому напилюванню покриттів (про них йшлося вище).

Розглянуті недоліки напилювання композиційних покриттів із використанням порошкових сумішей спричиняють утворення пок-

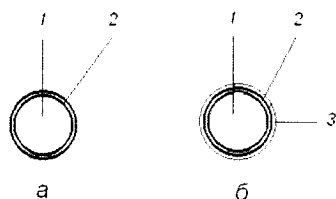
риттів з низькими щільністю, міцністю зчеплення з основою і, як наслідок, низькими експлуатаційними властивостями.

Багато недоліків можна уникнути, використовуючи для напилювання покриттів композиційні порошки. Характеристика і методи отримання композиційних порошоків та умови напилювання покриттів з їх використанням досить ґрунтовно викладені в монографії О.Я. Кулика, Ю.С. Борисова, О.С. Мнухіна, М.Д. Нікітіна «Газотермическое напыление композиционных порошков» [3]. Згідно з поданою в цій монографії класифікацією композиційні порошки різняться за:

- конструкцією;
- характером взаємодії компонентів при нагріванні;
- призначення покриттів;
- способом отримання.

За конструкцією всі композиційні порошки можна поділити на **плаковані, конгломеровані та змішані**.

Плаковані композиційні порошки складаються з основи, на поверхні якої створені один чи більше прошарків іншої речовини. Схеми композиційних частинок показано на рисунку 33.



1 – основа; 2, 3 – плакуючі оболонки

Рисунок 33 – Будова одношарової (а) та багатшарової (б) плакованої частинки композиційно порошку

Плакуючі оболонки наносяться на поверхню частинок з різною метою. Основне завдання – отримання з їх допомогою композиційного покриття із заданими властивостями. Крім цього, плакуючі оболонки можна наносити з метою захисту матеріалу основи від взаємодії з навколишнім газовим середовищем, найчастіше від окиснення, або випаровування газоподібних продуктів дисоціації, як це має місце при напилюванні тугоплавких сполук. Але цього можна досягти тільки коли матеріал оболонки, плавлячись, змочує матеріал основи. У цьому випадку розплав покриває поверхню ос-

повної частинки тонкою плівкою, яка і захищає її. Відсутність змочування зумовлює згорання розплаву й утворення його краплі та, як наслідок, втрату захисних властивостей оболонки (рис. 34).

Захисні властивості оболонки залежать від швидкості згорання плівки і часу перебування частинки в розплавленому стані. Розглянемо взаємодію компонентів шлакованої частинки в газовому потоці згідно уявлень викладених в роботах Ю.С. Борисова і його співробітників.

Різниця в температурах плавлення компонентів шлакованої частинки, в поверхневому натязі та в інших фізико-хімічних характеристиках зумовлює розвиток процесів взаємодії спочатку в системі

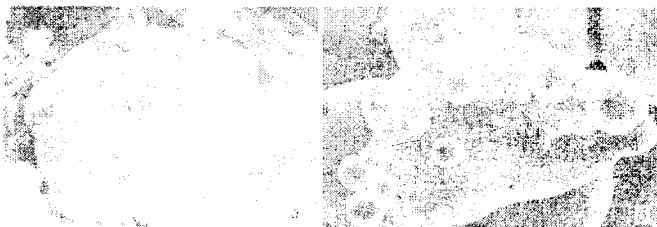


Рисунок 34 – Тонографія поверхні композиційних порошків за наявності (а) та відсутності (б) змочування

тверде тіло–розплав, а потім між двома розплавами (рис. 35). Після розплавлення відносно легкоплавкої оболонки на важкоплавкому ядрі утворюється плівка розплаву, що перебуває під впливом сил адгезії, які виникають між твердою і рідкою фазами, і сил поверхневого натягу.

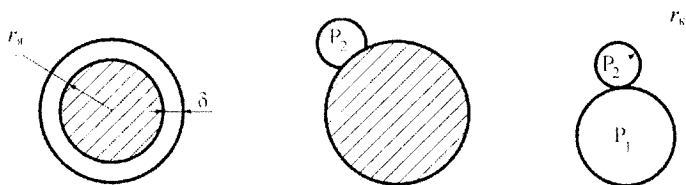


Рисунок 35 – Розвиток процесів взаємодії компонентів шлакованої порошкової частинки: $r_{\text{я}}$ і $r_{\text{к}}$ – радіуси ядра і краплі оболонки відповідно; δ – товщина оболонки

Сили адгезії прагнуть утримати плівку розплаву на твердому ядрі, а сили поверхневого натягу – згорнути розлив у краплю. Якщо знехтувати кривизною поверхні та її шорсткістю і допустити, що зміна поверхневої енергії повністю переходить у кінетичну енергію краплі згорнутого розплаву то можна записати

$$m \frac{W_{\text{ш}}^2}{2} = 4\pi r_{\text{я}}^2 \sigma (1 - \cos\theta) - 4\pi r_{\text{к}}^2 \sigma,$$

де m – маса розплаву;

$W_{\text{ш}}$ – швидкість згорання плівки розплаву;

$r_{\text{я}}$ – радіус ядра частинки;

$r_{\text{к}}$ – радіус утвореної внаслідок згорання краплі;

σ – коефіцієнт поверхневого натягу;

θ – кут змочування твердого ядра розливом оболонки.

Маса сферичної краплі, яка утворюється із розплаву плакуючої оболонки, становить

$$m = \frac{4}{3} \pi r_{\text{к}}^3 \rho_0,$$

де ρ_0 – густина розплаву плакуючої оболонки.

Тому

$$\frac{4}{3} \pi r_{\text{к}}^3 \rho_0 \frac{W_{\text{ш}}^2}{2} = 4\pi r_{\text{я}}^2 \sigma (1 - \cos\theta) - 4\pi r_{\text{к}}^2 \sigma \quad (33)$$

Радіус краплі можна бути виразити через радіус ядра, виходячи з рівності об'ємів краплі і плакуючого шару оболонки:

$$\frac{4}{3} \pi r_{\text{к}}^3 = \frac{4}{3} ((r_{\text{я}} + \delta)^3 - r_{\text{я}}^3),$$

де δ – товщина плакуючого шару оболонки.

Тому

$$r_{\text{к}} = r_{\text{я}} \left[\left(1 + \frac{\delta}{r_{\text{я}}} \right)^3 - 1 \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (34)$$

Якщо замінити $\frac{\delta}{r_{\text{я}}}$ на відносну товщину оболонки Δ і виконати перетворення в рівнянні (34), то одержимо

$$r_{\text{к}} = r_{\text{я}} (3\Delta + 3\Delta^2 + \Delta^3)^{\frac{1}{3}} = r_{\text{я}} F(\Delta)^{\frac{1}{3}}. \quad (35)$$

Підставивши вираз (35) у рівняння (33), отримаємо

$$r_{\text{я}}^3 F(\Delta) \rho_0 \frac{W_{\text{зг}}^2}{6} = r_{\text{я}}^2 \sigma (1 - \cos \theta) - r_{\text{я}}^2 F(\Delta)^{\frac{2}{3}} \sigma$$

Звідси

$$W_{\text{зг}} = \sqrt{r_{\text{я}} \rho_0 \left(\frac{1 - \cos \theta}{F(\Delta)} - \frac{1}{F(\Delta)^{\frac{1}{3}}} \right)}. \quad (36)$$

Таким чином, швидкість згорання розплаву плакуючої оболонки на ядрі частинки композиційного порошку залежить від розміру частинки ($r_{\text{я}}$), відносної товщини оболонки (Δ) і фізико-хімічних властивостей розплаву оболонки і твердого ядра (σ, θ, ρ_0). Плівка буде зберігати стійкість на ядрі, коли $W_{\text{зг}} \leq 0$. Із виразу (36) випливає, що умова $W_{\text{зг}} \leq 0$ досягається, коли

$$\frac{1 - \cos \theta}{F(\Delta)} \leq \frac{1}{F(\Delta)^{\frac{1}{3}}}$$

або

$$1 - \cos \theta \leq F(\Delta)^{\frac{2}{3}}. \quad (37)$$

Виходячи зі співвідношення (37), залежність θ від відносної товщини плакуючої оболонки Δ буде мати вигляд, показаний на рисунку 36.

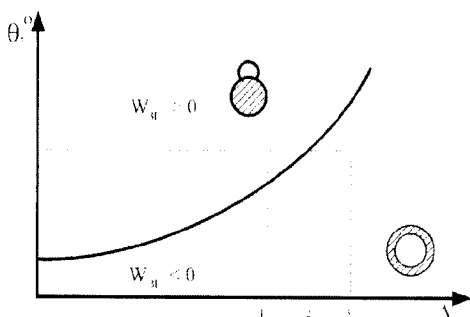


Рисунок 36 – Залежність швидкості згорання розплаву від кута змочування і відносної товщини плакуючої оболонки

В області, що лежить над кривою, системі енергетично вигідно згорнути розплав плакуючої оболонки в краплю. Для зменшення швидкості згорання плакуючої оболонки (область, що лежить нижче кривої) необхідно, щоб робота адгезії перевищувала поверхневу енергію.

У цьому випадку можлива стабільність плівки розплаву на поверхні ядра частинки композиційного порошку. Тому, знаючи кут змочування θ , характерний для заданої композиції, можна знайти товщину плакуючої оболонки, яка буде зберігати стійкість на ядрі після її розплавлення. Товщина оболонки, що відповідає значенню 2 на рисунку 36, є критичною. Тут можуть виникати як ті, так і інші ефекти. Товщина оболонки, що відповідає значенню 1, є меншою за критичну тому $W_{ад} \geq 0$, відбуватиметься згорання розплаву плакуючої оболонки в краплю. Товщина оболонки, що відповідає точці

3, є більшою за критичну, тому $W_{зг} \leq 0$ і оболонка буде не згортатися в краплю, а стійко зберігатиметься на ядрі частинки і надійно захищатиме його від зовнішнього впливу.

Більш точно реальну стійкість плівки розплаву плакуючої оболонки можна знайти завдяки зіставленню часу її згортання ($\tau_{зг}$) з тривалістю перебування її в газотермічному струмені (τ). Якщо допустити, що вся плівка згортається в одну краплю, то тривалість процесу згортання можна оцінити з допомогою виразу

$$\tau_{зг} = \frac{\pi r_{я}}{W_{зг}}, \quad (38)$$

де $\pi r_{я}$ – шлях руху розплаву.

Якщо час перебування частинки в газотермічному струмені менший за час згортання, то можна очікувати, що згортання розплаву плакуючої оболонки відбуватися не буде.

Таким чином, для забезпечення ефекту захисту ядра від впливу зовнішнього середовища при напилюванні покриттів необхідно підбирати склад і товщину плакуючої оболонки, які запобігають згорянню розплаву.

Структура композиційної плакованої частинки може бути різною залежно від методу її отримання (рис. 37). Зазвичай це частинка з нанесеним на її поверхню суцільним шаром металу. До плакованих також можна віднести порошки, які складаються з основи, на поверхню якої нанесений прошарок із дисперсного порошку іншого матеріалу, що виконує при напилюванні таку ж роль, як і суцільний шар металу.

Для отримання плакованих порошків можна використовувати автоклавний метод, електроліз водних розчинів солей металів, контактне хімічне відновлення, карбонільний метод, дифузійне насичення з точкових джерел, випаровування–конденсацію (нанесення покриття з газової фази). Особливості цих процесів відносно нанесення плакуючих оболонок буде розглянуто нижче.



1 – із суцільним шаром; 2 – із порошковим шаром

Рисунок 37 – Структура плакованих порошків

Конгломеровані порошки складаються із суміші частинок декількох матеріалів, кількість яких теоретично може бути необмеженою. При цьому, відповідно до теорії суцільності, розмір частинок складників повинен бути у 30 разів меншим за розмір конгломерованої частинки, тобто має виконуватись співвідношення (рис. 38):

$$d_{\text{скл}} \leq \frac{1}{30} D_{\text{кч}},$$

де $d_{\text{скл}}$ – розмір складової композиційної частинки;

$D_{\text{кч}}$ – розмір композиційної частинки.

У цьому випадку буде досягатись рівномірність розподілу властивостей матеріалу як в об'ємі частинки, так і покриття. За своєю структурою конгломеровані частинки порошків поділяються на **гомодисперсні** та **гетеродисперсні**. До **гомодисперсних** відносять частинки, які складаються з частинок однакового розміру (рис. 38). Структура гетеродисперсних частинок більш різноманітна (рис. 39). Вона може складатися з частінок різного розміру конгломерованого ядра, зовні якого розміщені прошарки з порошку іншого матеріалу та інші комбінації структурних складових.

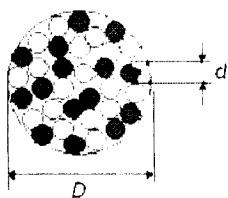


Рисунок 38 – Схема структури гомодисперсної композиційної частинки

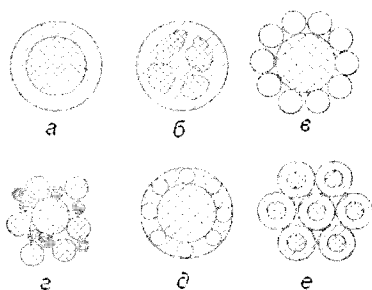


Рисунок 39 - Структура гетеродисперсних частинок конгломерованих порошків

Комбінації структури плакованих і конгломерованих порошків дають можливість отримувати порошки зі структурою змішаного типу (рис. 40).

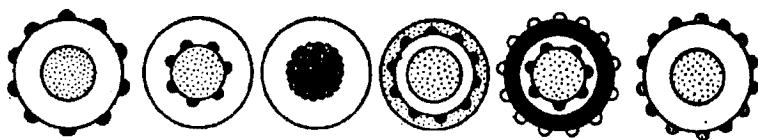


Рисунок 40 -- Структура гетеродисперсних частинок конгломерованих порошків змішаного типу

За поведінкою при нагріванні в процесі їх напилювання композиційні порошки поділяються на **термореагуючі** та **термонейтральні** (табл. 13).

Таблиця 13 – Види композиційних порошків за поведінкою при нагріванні

Екзотермічні			Термонейтральні			
Інтерметалеві	Алюміно-термічні	Метал-ТС	Керамічні	Метал-ТС	Метал-твердемастило	Інші
Al-Ni	Al-	Al-WC	TiO ₂ -Al ₂ O ₃	WC-Co	Гр-Ni	Алмаз-
Mo-Ni	NiO	Ti-SiC	Al ₂ O ₃ -Ni	WC-Ni	Гр-Cu	маз-
Ti-Al	Al-	Ti-B ₄ C	ZrO ₂ -Ni	Cr ₃ C ₂ -Ni	CaF ₂ -Ni	Ni
Al-Co	MoO ₃	Ti-Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ -Mo	SiC-Cu	MoS ₂ -	Алмаз-
Si-Co	Al-	Zr-Si ₃ N ₄	SiO ₂ -Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂ -Mo	CuSn	маз-
FeCr-Ni	CuO			TiB ₂ -Ni		Cu
FeNi-Al				ТС СФС		
NiCr-Al						

До **термореагуючих** відносять такі, що складаються з компонент, які при нагріванні у процесі напилювання реагують між собою з утворенням нових сполук. Це приводить до того, що фазовий склад покриттів практично повністю відрізняється від фазового складу вихідного матеріалу з відповідною зміною властивостей. При цьому хімічна реакція їх взаємодії супроводжується виділенням тепла. Виділення додаткового тепла сприяє повному розплавленню складових та продуктів реакції і, як наслідок, утворенню покриттів з високими щільністю та міцністю зчеплення з основою. Останнє своєю чергою сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик покриттів.

До **термонейтральних** відносять порошки, при взаємодії між компонентами яких не відбувається виділення тепла і зміни фазового складу. Можуть перебігати процеси розчинення, перекристалізації більш тугоплавкої складової через розплав лекоплавкої, які

супроводжуються зміною структури матеріалу – її подрібненням, що сприяє підвищенню характеристик міцності та зносостійкості.

Розглянемо більш детально поведінку композиційних порошків при напилюванні. Як було сказано вище, в разі газотермічного напилювання композиційних порошків в об'ємі частинок можуть відбуватися такі типи міжфазової взаємодії: взаємне змочування і розтікання або згорання розплавів компонентів у окремі краплі; взаємне розчинення компонентів і утворення сплавів; синтез інтерметалідів; взаємодія вихідних сполук із розплавами металів або між собою; взаємодія з навколишнім газовим середовищем. Три останніх типи міжфазової взаємодії відбуваються з тепловими ефектами, які можуть різнитися як за величиною, так і за знаком.

Таким чином, міжфазові явища, що відбуваються на поверхні частинок у момент формування покриття, впливають на їх структуру і енергетичний стан. Звідси випливає значущість вибору композиційних порошків для напилювання. Розглянемо деякі міжфазові взаємодії між компонентами композиційних порошків.

Взаємодія компонентів композиційних порошків при напилюванні [19–21]. Якщо композиція утворена двома чи більше металами або сполуками, то в об'ємі частинки композиційного порошку відбуваються явища сплавоутворення або синтезу інтерметалевих сполук. У процесі розчинення компонентів композиційних порошків, виокремлюють дві стадії: кінетичну, яка пов'язана з переходом атомів твердої розчинюваної речовини в розплав, і дифузійну, пов'язану з відводом розчинених атомів від поверхні розділу в об'єм розплаву.

Керуючись положеннями теорії Нернста–Браннера для кінетичної стадії, можна записати, що результуюча швидкість розчинення $dN_k/d\tau$ задається рівнянням:

$$\frac{dN_k}{d\tau} = K_1 C_a S - K_2 C_u S, \quad (38)$$

де K_1 і K_2 – константи швидкості, які дорівнюють частоті, з

якою атоми поступають у розплав (K_1) або повертаються на поверхню твердої фази (K_2);

C_a – концентрація атомів на одиниці площі поверхні твердої фази;

S – площа поверхні твердої фази, з якої відбувається розчинення атомів;

C_n – концентрація атомів розчиненої речовини в розплаві поблизу поверхні розподілу.

В умовах рівноваги виконується

$$\frac{dN_k}{d\tau} = 0 \text{ і } K_1 C_a = K_2 C_n,$$

де C_n – концентрація розчинених атомів при насиченні.

Тому:

$$K_2 = K_1 \frac{C_a}{C_n} = K_c, \quad (39)$$

де K_c – константа швидкості реакції розчинення твердої речовини в розплаві. Підставивши вираз (39) у рівняння (38), отримаємо

$$\frac{dN_k}{d\tau} = SK_c (C_n - C_a). \quad (40)$$

Аналіз константи швидкості реакції K_c у виразі (39) показує, що швидкість розчинення для різних кристалографічних площин буде істотно різною. Це зумовлено як зміною атомної щільності C_a , так і зміною частоти K_1 , з якою атоми потрапляють у розплав і яка в першому наближенні задається кількістю розірваних зв'язків у разі переходу атомів у розплав. Таким чином, K_1 буде мінімальною для найбільш щільно упакованих площин, і вони будуть розчинятися якомога повільніше, а на границі зерен і площинах з найменшою щільністю упаковки атомів K_1 буде найбільшою, тож во-

ни будуть розчинятися швидше.

У дифузійній стадії швидкість перенесення розчинених атомів можна подати рівнянням:

$$\frac{dN_A}{d\tau} = S \frac{D}{\delta} (C_{II} - C), \quad (41)$$

де D – коефіцієнт дифузії розчинених атомів у розплаві розчинника;

δ – товщина дифузійного прилежого шару;

C – концентрація атомів розчиненої речовини за межами прилежого шару.

У стаціонарних умовах справедливо

$$\frac{dN_K}{d\tau} = \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{dN}{d\tau}. \quad (42)$$

Тому, з формули (41) із врахуванням рівняння (42), маємо

$$C_{II} = \frac{dN}{d\tau} \cdot \frac{\delta}{SD} + C. \quad (43)$$

Підставивши рівняння (43) у вираз (40) і врахувавши (42) одержимо

$$\frac{dN}{d\tau} = SK_c (C_{II} - \frac{dN}{d\tau} \cdot \frac{\delta}{SD} - C),$$

або

$$\frac{dN}{d\tau} = \frac{S(C_{II} - C)}{\frac{1}{K_c} + \frac{\delta}{D}}.$$

Оскільки $N = CV$, де V – об'єм розплаву розчинника, то остаточно одержимо вираз, який описує процес розчинення компонентів композиційних порошків із врахуванням кінетичної і дифузій-

ної стадій:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{S}{V} \cdot \frac{C_{II} - C}{\frac{1}{K_c} + \frac{\delta}{D}}$$

Аналіз процесу розчинення металів показує, що кінетичний режим для них не є характерним. Розчинення металів зазвичай відбувається в дифузійному режимі. Тому при $\frac{1}{K_c} \ll \frac{\delta}{D}$ і швидкість розчинення задається переважно граничною концентрацією розчинюваного металу в розплаві, що пов'язано з діаграмою фазового стану для заданої композиції, а також значенням співвідношення S/V . Для умов дифузійного режиму:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} (C_{II} - C).$$

Розділивши змінні, будемо мати

$$\frac{dC}{C_{II} - C} = \frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} d\tau. \quad (44)$$

Проінтегрувавши рівняння (44) за початкової умови $C=0$, якщо $\tau=0$, одержимо

$$\ln \frac{C_{II} - C}{C_{II}} = -\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \tau,$$

або

$$\frac{C}{C_{II}} = 1 - \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \tau\right).$$

Відносна площа поверхні взаємодії S/V залежить від структури частинки і характеру міжфазових явищ на межі розділу компонентів. Наприклад, якщо взаємодія відбувається в плакованій час-

тинці, у якій температура плавлення матеріалу ядра $T_{я}$ менша від температури плавлення матеріалу оболонки $T_{об}$, то відносна площа поверхні взаємодії S/V буде дорівнювати

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r_{я}^2}{\frac{4}{3}\pi r_{я}^3} = \frac{3}{r_{я}}$$

Якщо ж температура плавлення матеріалу ядра вища за температуру плавлення матеріалу оболонки, то

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r_{я}^2}{\frac{4}{3}\pi((r_{я} + \delta)^3 - r_{я}^3)} = \frac{3}{r_{я} \left[\left(1 + \frac{\delta}{r_{я}}\right)^3 - 1 \right]}$$

В інших випадках залежності, що описують S/V , знаходять із аналізу структури, агрегатного стану частинок композиційного порошку, фізико-хімічних властивостей їх компонентів і геометричної побудови. Розглянемо декілька можливих режимів взаємодії в об'ємі частинки композиційного порошку в разі газотермічного напильовання.

1. Компоненти частинки мають погане взаємне змочування ($\theta \geq 120^\circ$), товщина оболонки на ядрі є значною, перегрівання частинки невелике ($T_{я} \approx T_{пл}$), при цьому $S/V \approx 10^4 \text{ м}^2/\text{м}^3$; $D \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$; $\delta \approx 5 \cdot 10^{-6}$, тому

$$\frac{C}{C_{пл}} = 1 - \exp(-2\tau)$$

2. Компоненти частинки задовільно змочують один одного ($\theta = 60^\circ$), товщина оболонки помірна, досягається велике перегрівання частинки ($T_{я} > T_{пл}$), при цьому $S/V \approx 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$; $D \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$; $\delta \approx 5 \cdot 10^{-6}$, тому

$$\frac{C}{C_n} = 1 - \exp(-10^2 \tau).$$

3. Компоненти мають дуже добре взаємне змочування ($\theta = 0 - 20^\circ$), товщина оболонки невелика, матеріал частинки значно перегрівається над точкою плавлення ($T_{ч} \gg T_{пл}$), при цьому $S/V \approx 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$; $D \approx 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; $\delta \approx 4 \cdot 10^{-6}$, тому

$$\frac{C}{C_n} = 1 - \exp(-2,5 \cdot 10^3 \tau).$$

Характер зміни розчинності металів ядра і оболонки для цих трьох випадків можна відобразити за допомогою рисунка 41.

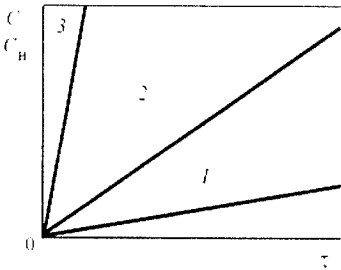
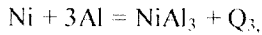
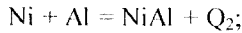


Рисунок 41 – Характер зміни розчинності компонентів композиційних порошків залежно від їх властивостей і умов розчинення

В області 1 утворюється суміш незв'язаних компонентів типу псевдосплавів. В області 2 утворюється суміш вихідних компонентів з продуктами часткової взаємодії. В області 3 відбувається повна взаємодія реагуючих компонентів, тобто матеріал покриття являє собою розчин одного компонента порошку в іншому.

Екзотермічна взаємодія компонентів композиційних порошків. Утворення інтерметалідів і деяких інших сполук супроводжується значним екзотермічним ефектом:



де Q_1, Q_2, Q_3 – теплові ефекти реакцій.

Ступінь екзотермічного перетворення α визначається співвідношенням об'єму частинки, що прореагувала V_p і початкового об'єму V_0 , тобто

$$\alpha = \frac{V_p}{V_0}.$$

Тому кількість теплоти, що виділяється від екзотермічної реакції $Q_{\text{ект}}$, можна знайти за рівнянням

$$Q_{\text{ект}} = qV_p = q\alpha V_0, \quad (45)$$

де q – питомий тепловий ефект реакції.

При цьому підвищення температури частинки становитиме

$$\Delta T = \frac{Q_{\text{ект}}}{C\rho V_0}, \quad (46)$$

де C і ρ – теплоємність і густина сполуки, що утворюється в результаті реакції.

Підставивши вираз (45) у рівняння (46), одержимо:

$$\Delta T = \frac{q\alpha}{C\rho}. \quad (47)$$

Якщо $\alpha = 1$, то величина ΔT має досягти максимального значення ΔT_{\max} , тому, виходячи з формули (47), маємо

$$\frac{q}{C\rho} = \Delta T_{\max}.$$

Отже,

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \alpha.$$

Найбільші значення ΔT_{\max} (1500–2500 К) бувають при утворенні силіцидів систем Si–Ti, Si–Zr, Si–Re й інших. Далі слідують алюмініди (800–1600 К – для церію, кобальту, нікелю, титану, цирконію; 300–800 К – для хрому, міді, заліза, марганцю).

Екзотермічна взаємодія в композиційних порошках може відбуватися в режимі горіння або в режимі розчинення.

Ступінь перетворення в режимі горіння описується рівністю

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{3u\tau}{r_0}\right),$$

де u – лінійна швидкість горіння;

r_0 – радіус вихідної частинки;

τ – час горіння.

Тоді

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{3u\tau}{r_0}\right) \right]. \quad (48)$$

Якщо екзотермічна взаємодія відбувається в режимі розчинення, то ступінь перетворення можна виразити як

$$\alpha = \frac{C}{C_{II}} = 1 - \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \tau\right),$$

де C і C_n – поточна і гранична розчинності матеріалу;
 S – площа поверхні розділу;
 V – об'єм розчинника;
 D – коефіцієнт дифузії атомів розчинної речовини;
 δ – товщина дифузійного прилеглового шару;
 τ – час розчинення.

Тоді

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \tau\right) \right]. \quad (49)$$

Розрахунки за допомогою рівнянь (48) і (49) показують, що інтенсивність виділення теплоти в режимі горіння зазвичай істотно вища, ніж у режимі розчинення. Схематично збільшення температури частинок за рахунок екзотермічних реакцій у режимі горіння та режимі розчинення показано на рисунку 42.

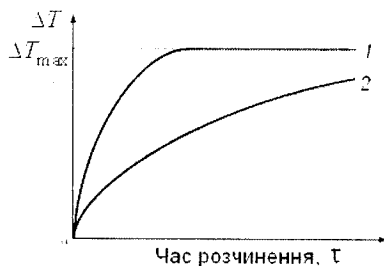


Рисунок 42 – Зміна температури частинок унаслідок екзотермічного перетворення в режимах горіння (1) та розчинення (2) з часом

Тільки за швидкості горіння менше за 1 см/с криві $\Delta T = f(\tau)$ для випадків горіння і розчинення зближуються. Для аналізу впливу теплового ефекту екзотермічної взаємодії в об'ємі частинок на їх термічний стан у разі газотермічного напильовання важливо знати момент початку взаємодії.

Під час аналізу процесів зварювання Ю.Л. Красуліним і М.Х. Шоршоровим [22] встановлено наявність періоду затримки

взаємодії (ретардація) через потребу релаксації піка міжфазової енергії, зумовленої введенням у фізичний контакт двох різнорідних матеріалів. Рівняння Красуліна–Шоршорова для визначення часу ретардації між твердою і рідкою фазами має вигляд

$$\tau_p \approx \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_a - E_p}{RT}\right).$$

де $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – частота власних коливань атомів;

E_a і E_p – енергії активації дифузії відповідно в твердій і рідкій фазах.

Залежно від величини часу ретардації можливі три різних положення точки початку екзотермічної взаємодії: на ділянці нагрівання частинки (на зростаючій кривій температурної залежності); на ділянці охолодження частинки за температури вище $T_{кр}$ – критичної температури, за якої частинка ще має змогу формувати покриття; на ділянці охолодження частинки за температури нижче $T_{кр}$. У першому випадку схема зміни температури частинки екзотермічно реагуючого порошку від часу перебування в газотермічному струмені має вигляд, показаний на рисунку 43, *a*.

У цьому разі час ретардації τ_{p1} дуже малий тому початок взаємодії відбувається майже миттєво після переходу композиції в цілком розплавлений стан. При цьому похідні $(dT/d\tau)$ для обох процесів, що накладаються, позитивні. Це зумовлює зростання теплоти нагрівання і зменшення дистанції напилювання, вздовж якої може бути одержана задовільна міцність зчеплення покриття з основою. За незмінної дистанції напилювання це буде сприяти збільшенню міцності зчеплення за рахунок підвищення контактної температури частинки й основи.

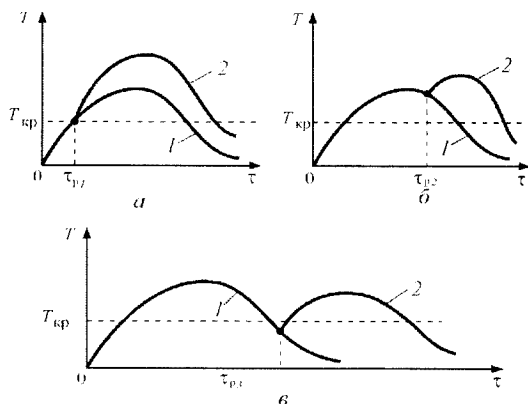


Рисунок 43 – Зміна температури частинок: при нагріванні джерелом напильника (1) і зумовлене екзотермічним ефектом (2), початок екзотермічної реакції: *a* – за температури $T_{кр}$; *б* – за температури вищої $T_{кр}$; *в* – при температурі нижче $T_{кр}$

У другому випадку (рис. 43, *б*) час ретардації $\tau_{р2}$ є істотним, тому час до початку процесу взаємодії збільшується. Після початку взаємодії знаки похідних ($dT/d\tau$) у процесах теплообміну частинки з газотермічним струменем і екзотермічної взаємодії в об'ємі частинки є протилежними, тому відбувається повторне підвищення температури з утворенням другого максимуму температури. В результаті цього дистанція напилювання, а також міцність зчеплення частинки з основою збільшуються.

Подальше збільшення значення $\tau_{р3}$ початку процесу взаємодії (рис. 43, *в*) може призвести до того, що температура частинки знову перевищить значення $T_{кр}$. Це дасть змогу зберегти температуру частинки на більшій відстані від розпилювача (збільшити дистанцію напилювання), що сприятиме утворенню міцного зчеплення покриття з основою.

Крім взаємодії між компонентами конгломерованих композиційних порошків, необхідно враховувати і такі їх властивості, як те-

кучість, максимально допустимий розмір частинок, а також вірогідність їх плавлення.

У зв'язку з тим що при напилюванні покриттів за допомогою композиційних конгломерованих порошків плавлення їх складових відбувається не одночасно, параметр важкості плавлення для таких порошків набуває значень відповідно до температур плавлення компонентів. Так, для двокомпонентної (D_1 , D_2) (плакованої) композиції масмо

$$D_1 = \frac{\gamma_1 \gamma_2 (c_2^1 + m_1 (c_1^1 - c_2^1))^2}{\gamma_1 + m_1 (\gamma_2 - \gamma_1)} T_{\text{пл}1}^2,$$

$$D_2 = \frac{\gamma_1 \gamma_2 (c_2^2 + m_1 (c_1^2 - c_2^2))^2}{\gamma_1 + m_1 (\gamma_2 - \gamma_1)} T_{\text{пл}2}^2,$$

де c_1^1, c_1^2 – еквівалентні теплосмності ядра і плакуючої оболонки;

c_2^1, c_2^2 – теплосмкість ядра і плакуючої оболонки;

γ_1, γ_2 – щільності матеріалу ядра і плакуючої оболонки;

$T_{\text{пл}1}$ – температура плавлення матеріалу ядра;

$T_{\text{пл}2}$ – температура плавлення матеріалу оболонки;

m_1 – вміст плакуючої оболонки, %.

Свою чергою теплосмності визначаються за такими формулами:

$$c_1^1 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}1}} c_1 dT + L_{\text{пл}1}}{T_{\text{пл}1} - T_0}; \quad c_1^2 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}1}} c_1 dT + L_{\text{пл}1} + \int_{T_{\text{пл}1}}^{T_{\text{пл}2}} c_{\text{пл}1} dT}{T_{\text{пл}2} - T_0};$$

$$c_2^1 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}1}} c_2 dT}{T_{\text{пл}1} - T_0}; \quad c_2^2 = \frac{\int_{T_0}^{T_{\text{пл}1}} c_1 dT + L_{\text{пл}2}}{T_{\text{пл}2} - T_0},$$

де c_{p1} – середня теплоємність розплаву плакуючої оболонки;
 $L_{\text{пл}1}, L_{\text{пл}2}$ –теплота плавлення ядра і плакуючої оболонки;
 T_0 – початкова температура частинки.

3.5.2. Отримання композиційних матеріалів для напилювання

Методи отримання композиційних матеріалів для напилювання поділяються на фізико-хімічні, дифузійні, газофазові та методи, які ґрунтуються на технології порошкової металургії. Перших три методи в основному застосовуються для отримання плакованих порошків або порошків зі структурою змішаного типу.

З **фізико-хімічних** методів для одержання плакованих порошків застосовуються **електроліз водних розчинів** солей металів, **автоклавний метод** і методи **відновлення**, суть яких була розглянута вище.

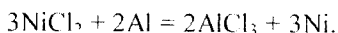
Технологічні та конструктивні особливості цих методів відносно отримання плакованих порошків полягають у тому, що при електролізі використовують пустотілий пористий катод з порошком, на який наноситься плакуюча оболонка. При цьому обов'язково, щоб матеріал порошку був електропровідним. За відсутності електропровідності (наприклад, у порошків оксидів) на поверхню частинок таких порошків наносять електропровідний прошарок якимось іншим методом (хімічним осадженням, хімічним відновленням, з газової фази). Умови електролізу повинні забезпечувати виділення компактних, щільних осадів на поверхні частинок. Це, як зазначалося вище, висока концентрація електролітів, низькі густини струму, низька кислотність тинцю. Товщину плакуючого прошарку на поверхні частинок порошку регулюють часом

електролізу. Подальша переробка осадів така ж, як і при отриманні порошків металів.

При одержанні плакованих порошків **автоклавному методом** процес проводять обов'язково у гетерогенному режимі, коли для прискорення виділення нової фази до розчину вводять заправку. У випадку отримання плакованих порошків як таку заправку використовують порошок, на який наноситься плакуюча оболонка. Регулювати товщину оболонки можна за рахунок кількості порошку, що вводять у розчин. За постійної вихідної концентрації розчину зменшення кількість порошку, за рівних інших умов, сприяє одержанню прошарку більшої товщини і навпаки. Товщину прошарку також можна збільшувати, якщо проводити багатоступеневий процес, коли як заправку в наступному циклі використовують порошок, отриманий у попередньому циклі. Найбільш придатний цей метод при одержанні плакуючих прошарків з міді, нікелю та кобальту.

Серед методів **відновлення** для отримання плакованих порошків найбільш придатним є хімічне відновлення, яке можна застосовувати для одержання оболонок з міді, нікелю, кобальту й олова. Як вихідну сировину використовують солі відповідних металів. Вибір відновника залежить від відновлюваного металу. Для отримання оболонок з нікелю та кобальту як відновник використовують гіпофосфіт натрію, з міді – гідразин солянокислий, а з олова – тіосечовину. При цьому слід враховувати, що у випадку використання як відновника гіпофосфіту натрію поряд з металом завжди відновлюється фосфор, який завжди міститься в отриманому плакуючому прошарку.

Для одержання порошків, плакованих нікелем, можна застосовувати метод **контактного нікелювання**. Він базується на відновленні нікелю з розчину його хлориду алюмінієм, який береться з надлишком, згідно з реакцією



Нікель, що виділяється, осідає на частинках надлишку алюмінію.

Деякі характеристики фізико-хімічних методів отримання плакованих порошків наведені в таблиці 14.

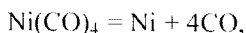
Таблиця 14 – Характеристики методів отримання плакованих порошків

Характеристика	Методи				
	Електроліз водних розчинів солей	Автоклавний	Хімічне відновлення		Контактне відновлення
			гіпофосфітом	гідрозином	
Продуктивність, кг/(м ³ год)	10-30	30-50	30-50	30-50	60-70
Матеріал основи	Me, C, не електропровідні матеріали з електропровідною оболонкою	Не обмежується (наприклад Me, Me(O,C,B,D, N,Si), C)	Me, Me(O,C, B), C та інші	Me	Al

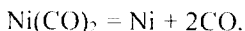
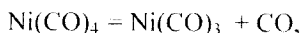
Серед **дифузійних** методів для отримання плакованих порошків найбільш доцільно використовувати метод **насичення з точкових джерел** (див. вище). При цьому, на відміну від отримання порошків сплавів цим методом, немає потреби в значних витримках, необхідних для одержання гомогенних сплавів. Час витримки визначається кінетичними особливостями процесу та заданою товщиною прошарку на поверхні частинки порошку, що плакується. Можливе використання також інших дифузійних методів отримання плакуючих прошарків, які застосовуються при хімікотермічній обробці металів.

Серед газофазових методів практичне значення для отримання плакованих порошків має **карбонільний метод**, який, як було зазначено вище, застосовують для одержання порошків деяких металів. Зокрема, він використовується при отриманні композиційних порошків, плакованих нікелем. Процес осадження компактного

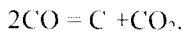
осаду нікелю на поверхні частинок порошку основи, який розміщують усередині камери розкладання карбонілу, відбувається відповідно до закономірностей розкладання карбонілів металів, розглянутих нами вище. Такий осад утворюється тоді, коли зародження центра кристалізації частинки металу в об'ємі камери не відбувається і метал, що утворюється при розкладанні карбонілу, утворює на поверхні компактні осади у вигляді суцільних шарів. Це відбувається за відносно низьких температур, які для нікелю становлять менше 200 °С. При цьому має місце реакція



яка складається з ряду послідовних реакцій:



При цьому утворення карбідів та оксидів нікелю малоімовірно, оскільки нікель не є каталізатором для перебігу реакції розкладання оксиду вуглецю:



Особливістю отримання плакованих порошків карбонільним методом є також те, що для одержання рівномірного шару покриття на частинках необхідно, щоб вихідний порошок, який розміщують у камері розкладання, мав високу газопроникність. Останнє має місце в тому випадку, коли газоподібні компоненти процесу дифундують по порових каналах, що їх утворюють частинки порошку, в молекулярному режимі. Відомо, що це може відбуватись тільки коли розмір частинок порошку більший 160 мкм. Якщо розмір частинок порошку менший, то газопроникність забезпечують за рахунок створення його псевдорідкого стану. Для цього порошок розміщують на спеціальному піддоні і за допомогою генератора ультразвуку

кових коливань надають йому амплітудних коливань певної частоти, за рахунок чого його газопроникність підвищується.

Можливе також отримання плакованих поришків нанесенням на них покриттів із газової фази за рахунок **випаровування металів із подальшою їх конденсацією**. Широкого практичного застосування цей метод не має через складність апаратурного оформлення, проведення процесу в вакуумі і виконання умов високої газопроникності порошку, на частинки якого наноситься покриття. Цей метод можна застосовувати тільки у випадку, коли необхідно отримати покриття високого ступеня чистоти, а метал, що утворює плакуючу оболонку, має високу пружність пару.

Методи порошкової металургії переважно застосовують для одержання конгломерованих композиційних порошків. У цьому випадку кількість компонентів, з яких складаються ці порошки, практично може бути необмежена. Для одержання таких порошків використовуються ті ж технологічні прийоми, що й при виготовленні конгломератів із тугоплавких сполук та оксидів. Але одержання конгломерованих композиційних порошків має свої особливості. Вихідні компоненти спочатку змішують для отримання рівномірного їх розподілу в суміші. Для цього найбільш доцільно використовувати кульові млини, в яких можна поєднувати процеси змішування та розмелювання. Час змішування—розмелювання залежно від складу композиції та властивостей складників може становити 6–24 год. Якщо отримана суміш має незадовільні пресованість і формованість, її замінюють із пластифікатором, який покращує ці властивості. Як пластифікатор (зв'язку) можна використовувати речовини, характеристика яких буде наведена нижче (табл. 15), а також розчини лаку НЦ-62 в ацетоні (1:10), фенольного лаку в спирті (1:2), фенолоспирту у воді (1:2) та рідке скло, коли воно входить до складу матеріалу покриття. Змішування порошкової суміші зі зв'язкою проводять у змішувачах з примусовим перемішуванням. Якщо розчинник необхідно видаляти, то застосовують змішувачі з підігрівом.

Після отримання суміші з необхідними властивостями її granulosity протирають через сито з розмірами отворів 1–2 мм. Потім суміш порошоків (зі зв'язкою чи без неї) формують у брикети. Для цього можна застосовувати практично всі методи, які поширені в практиці порошкової металургії для пресування заготовок виробів. Зазвичай це пресування на гідравлічних або механічних пресах. Іноді для полегшення процесу подрібнення сирих чи спечених брикетів можна використовувати прокатку з отриманням стрічки товщиною до 2 мм. Після пресування брикети сушать на повітрі або у вакуумних сушильних шафах.

Далі можливі два варіанти. Якщо метою конгломерації є спрощення процесу подачі суміші порошоків у зону напилювання, то отримані брикети після сушіння подрібнюють з виділенням необхідної фракції порошку. Але такі конгломеровані порошки мають низьку міцність і слабкий контакт між його складниками. Після видалення зв'язки при нагріванні в плазмовому чи газополуменовому струмені складники композиційного порошкового матеріалу взаємодіють із ним індивідуально з усіма відповідними наслідками, які мають місце при подачі композиційного матеріалу в зону напилювання у вигляді порошкової суміші. Тобто відбуваються значне окиснення матеріалів, зменшення щільності покриття та його однорідності. Тому більш прийнятним є другий варіант, коли брикети після їх формування та сушки спікають.

Для спікання використовують печі залежно від матеріалу, який спікають. Це можуть бути муфельні, прохідні печі для спікання у відновлювальному середовищі або в середовищі інертного газу, вакуумні печі, печі періодичної або безперервної дії, які застосовуються у практиці виготовлення виробів методами порошкової металургії. Умови спікання, температура та час ізотермічної витримки залежать від мети спікання та складу матеріалу, який спікають. Температура спікання зазвичайно становить 0,6–0,8 від температури плавлення основного компонента, тобто компонента, якого у суміші найбільше. Якщо метою спікання є збільшення міцності конгломератів, то температуру і час спікання вибирають такими, щоб між частинками утворився якісний “металевий” контакт. Ос-

танній формується за реалізації при спіканні одного з механізмів перенесення маси – поверхневої та об'ємної дифузії, переносу речовини через газову фазу, в'язкого плинну. При цьому при дії механізмів поверхневої дифузії та переносу через газову фазу міцність брикетів збільшується при їх незначному ущільненні. Механізм поверхневої дифузії діє переважно у випадку спікання за відносно низьких температура. Механізм переносу через газову фазу діє при спіканні матеріалів, що мають високу пружність пару або пару їх летких сполук, які в умовах спікання створюють штучно. При дії механізмів в'язкого плинну та об'ємної самодифузії, які мають місце у випадку спікання за відносно високих температур, поряд зі зміцненням контакту між частинками порошку в конгломераті відбувається збільшення його щільності та міцності. Але отримання після спікання брикетів з високою щільністю та міцністю не завжди бажане через те, що в цьому випадку виникають складнощі з їх подрібненням з метою отримання із них гранул.

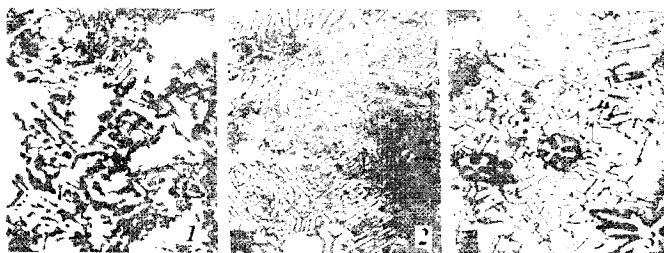
Слід також зважати на те, що у випадку спікання багатокомпонентних систем поряд із процесами зміцненням контакту між частинками і збільшенням щільності брикетів відбуваються процеси взаємодії між компонентами. При цьому залежно від складу матеріалу може мати місце необмежена або обмежена розчинність компонентів. У цьому випадку процес спікання супроводжується зміною фазового складу матеріалу і, як наслідок, зміною його властивостей. Якщо ці процеси є бажаними при напилюванні покриттів з використанням таких композицій, то повноту перебігу цих процесів при спіканні можна забезпечити збільшивши час ізотермічної витримки, який може становити від 0,5 до 3 год. Зі збільшенням часу витримки значно збільшуються міцність брикетів і гомогенність матеріалу.

Час спікання можна значно скоротити, якщо процес проводити за наявності рідкої фази, яка виникає за рахунок плавлення одного з компонентів композиційного матеріалу. При цьому повинна виконуватись умова, що цей компонент не основний, а його розплав змочує поверхню твердих частинок інших компонентів. У цьому випадку при появі рідкої фази практично миттєво утворюються

якісні контакти між частинками твердої фази, і процес спікання можна закінчувати.

При спіканні за наявності рідкої фази також прискорюються процеси сплавоутворення, відбувається перекристалізація твердої фази через рідку з утворенням після її охолодження структур відповідно до діаграми стану елементів, які формують композицію. Так, наприклад, у системах $Me^{IV^a-VI^a}C(B,N)-Fe(Co,Ni)$, які поширені при напилюванні зносостійких покриттів [23], псевдобінарний перетин трійнових діаграм стану $Me^{IV^a-VI^a}-Fe(Co,Ni)-C$ має евтектичний вигляд з розчинністю тугоплавких сполук у металах в межах 6–8%. У таких системах при спіканні відбувається перекристалізація їх через розплав з утворенням після охолодження доевтектичних, евтектичних або заевтектичних структур з кристалізацією дисперсних зерен тугоплавких сполук залежно від температури та часу спікання (рис. 44).

Таке подрібнення структурних складових зберігається і в структурі покриттів, які напилюють з допомогою таких порошоків, що сприяє значному підвищенню їх експлуатаційних характеристик. Цього не можна досягти, використовуючи для напилювання порошоків суміші або композиційні порошки, які не мають такої структури. Таким чином, регулюючи умови спікання матеріалів із таких композицій можна в широких межах регулювати структуру і, отже, властивості покриттів із них.



1 – 15 (доевт.); 2 – 30 (евтект.); 3 – 60 (заевтект.)

Рисунок 44 – Структура сплавів MeC–Ni, спечених за різного часу (хв.)

Після спікання брикетів їх подрібнюють спочатку з використанням дробарок (найчастіше шоккових) і розмелюють у млинах (кульових, вібраційних, атриторних) з подальшим виділенням необхідної фракції порошку через просіювання на ситах. Узагальнена технологічна схема виготовлення конгломерованих порошків зображена на рисунку 45.

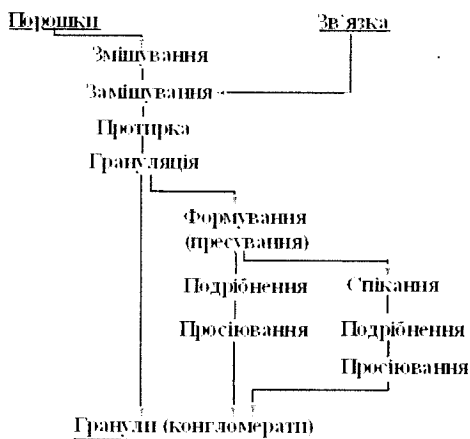
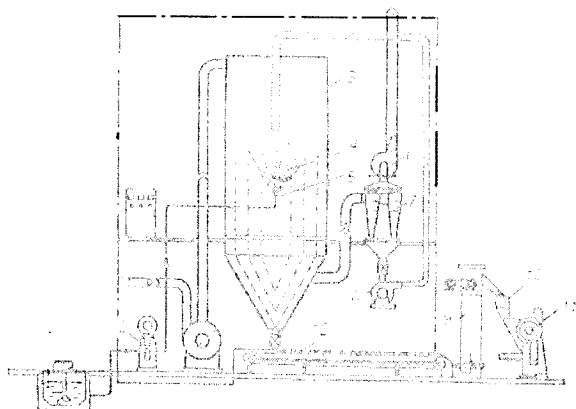


Рисунок 45 -- Узагальнена технологічна схема виготовлення конгломерованих порошків методами порошкової металургії

Операції подрібнення після спікання можна уникнути, якщо з приготовленої пластифікованої суміші виготовляти гранули необхідного розміру. У цьому випадку можна застосовувати максимально можливі оптимальні температури їх спікання й отримувати їх з максимальною щільністю та міцністю.

Одержані методом подрібнення спечених заготовок конгломеровані порошки не завжди мають задовільну текучість, що зумовлено несферичністю їх частинок. Цього недоліку можна уникнути, якщо застосовувати для їх виготовлення розпилювання суспензій, які містять розчин зв'язки (наприклад, розчин парафінового воску і

стеаринової кислоти в трихлоретані), та порошків з їх вмістом у суспензії 70–80%. Для розпилювання суспензії можна використовувати установку, розроблену датським підприємством А/С Ніро Атомайзер для грануляції твердосплавних сумішей, схема якої подана на рисунку 46.



- 1 – суспензія; 2 – насос для подачі суспензії; 3 – камера розпилювання-сушки; 4 – газопорошковий факел; 5 – форсунка; 6 – вентилятор;
7 – циклон; 8 – газовий насос; 9 – вібраційний гранулятор; 10 – бункер;
11 – збірник гранул; 12 – стрічковий транспортер

Рисунок 46 – Схема установки для отримання гранул розпилюванням суспензій з одночасною сушкою

Отримання гранул у цій установці відбувається в закритому контурі, що запобігає потраплянню в продукт домішок. Згідно з технологічною схемою цього процесу суспензія подається в камеру розпилювання (3) і за допомогою спеціальних форсунок (5) і зустрічного потоку азоту (4) диспергується на краплі, які під дією поверхневого натягу сфероїдизуються. Завдяки тому що температура азоту і середовища камери підтримується на рівні 110–120 °С, розчинник зв'язки практично миттєво випаровується і частинки зміц-

ноються. Частинки більшого розміру (ваги) збираються внизу камери, а менші підхоплюються струменем газу (азоту) і осідають у циклоні. Азот і пар розчинника, які мають температуру на виході 60–70 °С, надходять у скруббер – конденсатор, де охолоджуються. Конденсат розчинника знову використовують для приготування суспензії, а азот після підігріву знову асосують для розмилування.

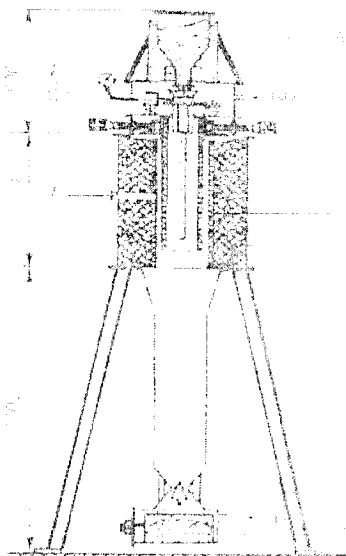
Отриманий порошковий продукт просіюють для виділення потрібної фракції (завичай 50–100 мкм). Частинки більшого та меншого розмірів після спеціальної обробки з метою видалення зв'язки знову використовують в операції приготування суспензії.

Конгломерати необхідного розміру для підвищення їх мішності та, за необхідності, формування заданої структури, спікають в умовах, які були розглянуті вище. Для запобігання припинення частинок гранул перед спіканням їх змішують із дисперсним порошком оксиду алюмінію, який після спікання відокремлюють від гранул розсіюванням.

Конгломеровані композиційні порошки можна також отримувати за допомогою установки, схема якої зображена на рисунку 47.

Процес полягає в тому, що приготувану шихту завантажують у бункер, звідки за допомогою дозатора (4) подають на сито (3), де вона гранулюється протиранням. Після цього гранульована шихта потрапляє в зону нагрівання з температурою до 2000 °С. Під час перебування в зоні нагріву частинки порошку спікаються або плавляться залежно від складу композиції і температури в зоні нагрівання, утворюючи конгломерати. Розмір отримуваних конгломератів можна регулювати, змінюючи розмір отворів сита. Як правило, він менший, ніж розмір отворів, за рахунок їх усадки при спіканні. Процес відбувається в захищеному газовому середовищі водню або інертних газів.

З отриманого продукту просіюванням виділяють необхідну фракцію гранул. Гранули меншого розміру та розмолоті гранули більшого розміру знову використовують при підготовці вихідної шихти.



1 – вузол нагріву; 2 – механізм подачі шихти; 3 – протиральне сито; 4 – порошковий дозатор; 5 – вихідна шихта; 6 – вібратор; 7 – струмонідвід; 8 – графітовий нагрівач; 9 – ізоляційний екран; 10 – теплоізоляційна записка; 11 – запобіжний клапан; 12 – приймальний бункер

Рисунок 47 – Схема установки для отримання конгломерованих порошків

Перспективним методом виготовлення композиційних порошків з композицій $Me^{IV-VI}C(B)-Fe(Co,Ni)$ є метод диспергування розплавів, які виготовляють плавленням шихти, складеної з металу, наприклад заліза, карбідотвірних елементів, вуглецю (бору) та інших елементів залежно від заданих властивостей матеріалу покриття. При кристалізації таких розплавів у процесі їх диспергування утворюються рівновісні частинки зі структурою, яка складається з феритної (мартенситної або ферито-цементитної залежно від вмісту вуглецю) основи та дисперсних виділень карбідів перехідних металів і заліза або складних карбоборидів за наявності в сплаві бору (рис. 48).

Вміст карбідних включень в отримуваних порошках може досягати до 30 об. %. Покриття, напilenі з використанням таких порошків, мають високу зносостійкість. Змінюючи систему легувальних елементів, можна надавати таким матеріалам жаро- та корозійностійкості, а також самофлюсівності.

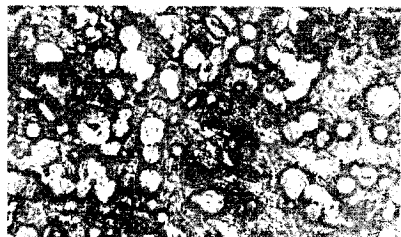


Рисунок 48 – Типова структура литих композиційних порошків із сплавів $Me^{IV^{a}} - VI^{a} C(B) - Fe(Co, Ni)$ (біла фаза – карбідні або карбоборидні включення) [23]

Для отримання таких порошків можна застосовувати форсунокове розпилювання, механічне диспергування розплавів і розпилювання за допомогою обертових електродів залежно від температури плавлення сплаву. Перевагою такого методу отримання порошків є відносна простота технології та використання як вихідних матеріалів феросплавів, що значно знижує їх вартість.

3.6. Дроти, стрижні, порошкові дроти та гнучкі порошкові шнури

3.6.1. Загальна характеристика та застосування

Як уже зазначалось якість покриттів, нанесених з використанням порошку, багато в чому визначається стабільністю подачі матеріалу в зону напилювання. Остання обумовлюється конструкцією пристроїв для подачі порошку в зону напилювання, а також текучістю порошку, яка своєю чергою, визначається гранулометричним складом і ступенем сферичності його частинок. Однак на практиці цих умов дотримати не завжди можливо, особливо при напилюванні покриттів із використанням порошкових сумішей. Матеріали у вигляді порошків, що входять до складу композиції, подаються з декількох джерел, і при нестабільності їх роботи покриття виходять неоднорідними за складом і властивостями. Це суттєво визначає якість отримуваних покриттів.

Недоліки порошкового методу напилювання можна частково усунути використанням подачі матеріалу в зону напилювання у вигляді дроту, який виготовляється традиційними методами ротаційного кування нагрітої металеві заготовки з подальшими волочінням через фільтру.

Застосування дротів для газотермічного напилювання дає змогу підвищити якість покриттів за рахунок гарантованого розплавлення матеріалу і більш високої швидкості частинок, спростити систему подачі матеріалу в зону напилювання й автоматизувати процес.

Для напилювання покриттів нині використовують **алюмінієвий, мідний, нікелевий, ніхромовий дроти, дроти із нержавячих сталей, зі сплавів на основі заліза, низько- та високолегованих сталей, а також дроти з тугоплавких металів, насамперед з вольфраму та молібдену.** Напилюють з допомогою дротів покриття того ж призначення, що й за допомогою їх порошоків.

Для одержання дротів із більшості перелічених матеріалів використовують традиційні металургійні методи, відповідно до яких із приготовленого розплаву виготовляють заготовки, які потім піддають волочінню. У випадку низької пластичності оброблюваного матеріалу застосовують волочіння з підігрівом.

При отриманні дроту з тугоплавких металів для виготовлення вихідних заготовок застосовують методи порошкової металургії. Для цього з вихідного порошку тугоплавкого металу пресують заготовки у вигляді штабиків. Отримані штабики спікають у два етапи. На першому етапі спресовані штабики попередньо спікають у вакуумних прохідних печах або в печах із захисним газовим середовищем залежно від металу. Мета попереднього спікання – надання заготівці електропровідності. На другому етапі заготівки (штабики) спікають прямим пропусканням струму через них на спеціальних зварювальних апаратах. З отриманих таким чином заготовок з відносною щільністю понад 95 % ротаційним куванням і подальшим волочінням виготовляють дріт необхідного діаметра. Враховуючи те, що тугоплавкі метали у своїй більшості за кімнатних температур мають низькі характеристики пластичності, процес ку-

вання та волочіння проводять з підігрівом заготовок. Так, при виготовленні дроту з вольфраму та молібдену це температури 700–800 °С.

У випадках, коли з матеріалу виготовити дріт традиційними металургійними методами через їх високу твердість, крихкість та низьку пластичність за кімнатних і високих температур (деякі тугоплавкі метали і їх сплави, оксиди металів і неметалів, суміші металів з оксидами (кермети), карбіди, бориди, силіциди і нітриди тощо) неможливо, для напилювання покриттів можна використовувати **стрижні**.

Кінець стрижня при введенні його в зону напилювання плавиться за такою ж схемою, як і у випадку металевого дроту, і утворені краплі здуваються струменем газу та диспергуються. При цьому кінцева швидкість розплавлених частинок приблизно в 10 разів вища порівняно з порошковим напилюванням. Таким чином, у цьому випадку виконуються умови повного плавлення матеріалу і великої швидкості частинок, що призводить до значного поліпшення фізико-механічних і експлуатаційних характеристик покриттів.

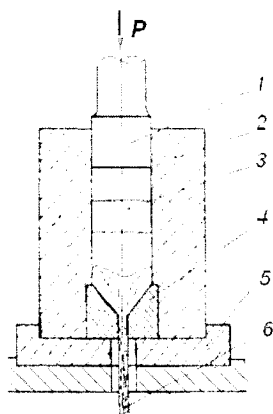
Нині стрижні широко застосовують при напилюванні вогнетривких і зносостійких покриттів. Особливо їх використання доцільне при напилюванні композиційних покриттів, що складаються з компонентів, з яких виготовити порошки або дроти **неможливо**. Це, наприклад, можуть бути ущільнювальні покриття, які містять плакований графіт, нітрид бору, нікель, сульфат міді та інші компоненти. Використовують стрижні довжиною 400–600 мм і діаметром 3,0–6,0 мм.

3.6.2. Одержання стрижнів, порошкових дротів і шнурів

Для одержання стрижнів (прутків) сьогодні застосовують технологію порошкової металургії з використанням методів мундштукового пресування або екструзії, які належать до методів виготовлення довгомірних виробів [24,25].

Для пресування використовують спеціальні прес-форми (рис. 49) або екструдери (див. рис. 59). Для цього готують пластифікова-

ні суміші з порошку відповідного матеріалу і пластифікатора. Тверді частинки порошку в таких сумішах не здатні до пластичної деформації навіть при тривалому прикладанні навантаження. В той же час пластифікатор має відносно низьке значення границі текучості. Поєднання цих двох компонентів у суміші приводить до утворення в'язкопластичного тіла Бінгама. В основі процесу ущільнення лежить структурна деформація порошку та його щільна укладка за рахунок пластичного плинущі суміші під дією зовнішнього навантаження. При цьому пластична деформація чи крихке руйнування матеріалу частинок майже повністю відсутні. Відносне переміщення частинок і їх більш щільне укладання при мундштуковому пресуванні можливі тільки за наявності між ними прошарку пластифікатора. Пластифікатор, поряд із полегшенням ковзання частинок порошку одна відносно одної і відносно стінок пресформи, повинен надавати заготівкам деякої додаткової міцності за рахунок клеючої здатності. Слід відзначити, що вид пластифікатора суттєво впливає на реологічні властивості пластифікованої суміші.



- 1 - пуансон; 2 - матриця;
3 - пластифікована суміш;
4 - мундштук; 5 - фіксувальне
кільце; 6 - виріб

Рисунок 49 - Схема пресформи для мундштукового пресування

Правильний вибір пластифікатора – важливий момент при мундштуковому пресуванні й отриманні покриттів із заданим складом і властивостями. В практиці мундштукового пресування мо-

жуть бути використані пластифікатори органічного та неорганічного походження (табл. 15).

Неорганічні пластифікатори мають істотний недолік, який полягає в тому, що після виконання свого технологічного призначення вони залишаються в матеріалі виробу, змінюючи його властивості. У зв'язку з цим їх застосування можливе тільки в тих випадках, коли вони входять до складу матеріалу покриття.

Пластифікатори органічного походження, як правило, при нагріванні практично цілком видаляються за рахунок вигорання чи сублимації. Однак і в цих випадках деякі з них можуть вносити в матеріал певну кількість золи чи коксу (табл. 15). У зв'язку з цим при виборі пластифікатора органічного походження необхідно враховувати допустимість внесення цих домішок у матеріал покриття. У цьому відношенні найбільш прийнятними є парафін, віск, розчини парафіну в бензині чи бензолі, розчин сополіаміду в спирті, які після сублимації практично не вносять домішок у матеріал.

Таблиця 15 – Характеристика пластифікаторів

Пластифікатор	Співвідношення між розчинником і речовиною	Вміст, %	
		Золи	Коксу
Парафін	–	0	0
Розчин парафіну в бензині	2:1	0	0
Розчин парафіну в бензолі	2:1	0	0
Розчин каучуку в бензині	10:1	0,94	1,55
Розчин полівінілового спирту у воді	4:1	0,58	1,15
Крохмальний клейстер	4:1	2,45	6,75
Розчин бакеліту в спирті	10:1	–	50- 52
Розчин сополіаміду в спирті	5:1	0	0
Розчин метилцелюлози у воді	5:1	1,6	7,4
Неорганічні пластифікатори	(1–5):5	–	–

Водночас пластифікатори не повинні взаємодіяти з основним матеріалом і бути технологічними. Останнє зумовлено тим, що деякі пластифікатори мають необхідні властивості пластичності тільки в розчинах (полівініловий спирт, крохмаль, каучук, сополіаміди тощо), а інші набувають їх при нагріванні (парафін, воск, поліаміди). Це і визначає їх технологічність.

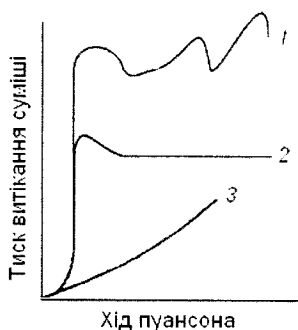
Розчинні пластифікатори вимагають операцій приготування розчину, сушіння пластифікованої суміші, прецизійного контролю вологості та характеристик пластичності. Застосування термопластичних пластифікаторів потребує проведення операцій змішування та формування за підвищених температур, що ускладнює процес у цілому.

Одним із головних етапів при мундштуковому формуванні є підготовка пластифікованої суміші. При цьому важливим є визначення оптимального вмісту пластифікатора, від кількості якого залежать реологічні властивості суміші, умови формування та властивості кінцевого виробу.

При змішуванні частинки порошоків твердої фази повинні бути покриті прошарком пластифікатора, товщина якого залежить від його виду і кількості, а також від питомої поверхні використовуваних порошоків. Зазвичай оптимальна кількість пластифікатора може становити 50 об. % і більше. У підсумку пластифіковані суміші повинні бути в'язкопластичними тілами Бінгама–Шведова і мати просторову структуру коагуляційного типу з висококонцентрованою дисперсною твердою фазою.

Якість пластифікованої суміші характеризують *пластичною міцністю структури* τ_m , *пластичною в'язкістю* η_m та *умовною динамічною границею текучості*. Найбільш суттєвими є перші дві характеристики.

Безпосередньо процес мундштукового формування характеризують необхідним *зусиллям пресування* F_n^* та *характером кривих витікання* (рис. 50).



1 – суміші з кількістю пластифікатора менше оптимальної; 2 – оптимальна кількість пластифікатора
3 – суміші з надлишком пластифікатора;

Рисунок 50 – Вигляд ідеалізованих кривих залежності тиску витікання від ходу пуансона при мундштуковому формуванні

Пластична міцність структури є контрольованим параметром при виборі оптимальних співвідношень пластифікатора і вологоти, а також температури процесу при використанні термопластичних пластифікаторів. Пластичну міцність структури визначають за результатами випробувань суміші методом конічного пластометра за формулою

$$\tau_m = k_a \frac{p}{H},$$

де k_a – постійна конуса, $k_a = \frac{100}{\pi} g \cos \alpha \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}$;

p – навантаження на конус;

H – глибина занурення конуса в суміш.

За інших рівних умов важливе значення має вологість суміші (при використанні розчинних пластифікаторів), яка повинна бути в межах 10–16 %. При цьому пластична міцність сумішей дорівнює $(4-10) \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Пластична міцність термопластичних сумішей зменшується з підвищенням температури.

В'язкість пластифікованих сумішей залежить від швидкості витікання і характеризується пластичною в'язкістю, тобто в'язкістю за великих швидкостей деформації, коли рівноважна структура в суміші не встигає відновлюватись. У випадку визначення

пластичної в'язкості за допомогою капілярних віскозиметрів її розраховують за формулою

$$\eta_m = \frac{\pi R^4}{8lQ} \left[p - \frac{4}{3} p_0 \right],$$

де R, l – відповідно діаметр та довжина капіляра віскозиметра;

Q – секундні витрати маси;

p, p_0 – відповідно дійсне та граничне значення тиску, за якого починається рух суміші.

Зусилля пресування, яке залежить від геометрії використовуваної прес-форми і властивостей пластифікованої суміші, визначають за формулою:

$$p = p_0 + \eta_m \frac{dV}{dR},$$

де $\frac{dV}{dR}$ – градієнт швидкості деформації суміші в радіальному напрямку конічної частини мундштука.

Криві витікання характеризують залежність зусилля пресування від ходу пуансона при пресуванні. Залежність 1 на рисунку 50 свідчить про те, що суміш містить малу кількість пластифікатора або що її вологість менша за оптимальну. Залежність 3 свідчить про завищений вміст пластифікатора або вологи. Залежність 2 оптимальна. У цьому випадку суміш є в'язко-пластичним тілом Бінгама–Шведова, тому що її витікання відбувається за визначеного для такої суміші тиску.

У межах оптимального режиму витікання тиск зменшується зі збільшенням вмісту пластифікатора в суміші, зменшенням питомої поверхні порошоків та підвищенням температури (для термопластичних пластифікаторів). Тиск пресування становить 50–150 МПа.

Суттєвий вплив на щільність та рівномірний її розподіл по довжині виробу має ступінь обтиснення, якій визначають за формулою

$$f_{\text{об}} = \frac{D^2 - d^2}{D^2},$$

де D – діаметр матриці пресформи;

d – діаметр вихідного каналу мундштука.

Зазвичай ступінь обтиснення становить 85–99 %. Якщо він більший, то значно зростає тиск витікання суміші, який змінюється стрибкоподібно, а у виробках з'являються поперечні тріщини. За меншого ступеня обтиснення отримують вироби з нерівномірним розподілом щільності по довжині та з наявністю пустот усередині в результаті нерівномірного ущільнення суміші.

Певний вплив на якість виробів має довжина циліндричної частини каналу мундштука. Для ступенів обтиснення в межах 79–96 % якісні вироби отримують, коли така довжина становить 35–55 мм. За меншої довжини витікання суміші відбувається нерівномірно, вироби викривляються та мають нерівномірний розподіл щільності по довжині та перерізу.

Існує ще один різновид мундштукового пресування – **екструзія**. Суть цього методу майже нічим не відрізняється від методу мундштукового пресування. Екструдуюванням пластифікованих сумішей, на відміну від мундштукового пресування, можна одержувати стрижні значно більшої довжини.

Після пресування стрижнів їх сушать та спікають, при цьому використовують обладнання і технологічні режими, які залежать від матеріалу. Спикання стрижнів з оксидів можна проводити на повітрі, а з тугоплавких сполук або композиційних матеріалів за їх участю – у вакуумній печі або в печі з контрольованим газовим середовищем. Мета спікання стрижнів – надання їм міцності та збільшення щільності.

Поряд із перевагами стрижні мають низку істотних недоліків. Вони часто крихкі, що ускладнює процес їх транспортування, можуть мати відхилення в геометричних розмірах через різну усадку при їх епінанні, зумовлену екладністю забезпечення рівномірного розподілу температур у зоні нагріву. Різниця в діаметрах і короблення стрижнів, які виникають при їх виготовленні, призводять до нерівномірності їх подачі в зону напилювання. На початку і при закінченні розпилювання стрижня процес його диспергування нестабільний і супроводжується утворенням великих частинок розплаву, що зумовнює погіршення якості покриття. Застосування стрижнів не дає змоги автоматизувати процес напилювання і, відповідно, застосовувати їх у масовому потоковому виробництві.

Порошкові дроти (ПД) отримують закаткою порошків або їх сумішей у металеву оболонку з використанням спеціальних вальцювих пристроїв. Різновиди перерізу таких дротів показані на рисунку 51.

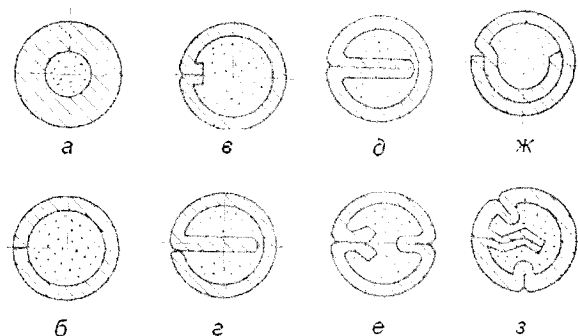


Рисунок 51 – Конструкції порошкових дротів

Найбільш поширені ПД трубчастої форми (рис. 51, а–в). При введенні частини оболонки всередину дроту (рис. 51, г–з) забезпечується більш рівномірне плавлення матеріалу та захист закатаного в оболонку порошку від взаємодії з навколишнім середовищем.

Для газотермічного напилювання покриттів можуть використовувати ПД, подібні до тих, які застосовують для зварювальних

робіт або наплавлення покриттів. Але, на відміну від останніх, ПД для напилювання покриттів не містять шлакотвірних і стабілізуючих добавки крохмало, целюлози, а також ругилу, глинозему та кремнезему, які можуть потрапляти в покриття і, тим самим погіршувати його властивості. За своїм складу ПД для напилювання покриттів поділяються на дві групи.

До першої групи відносяться ПД, які виготовляються з термореагуючих компонентів. При цьому екзотермічна реакція може відбуватись як між компонентами порошкового наповнювача, так і між матеріалом оболонки і шихти. Так, наприклад, ПД може складатись із нікелевої оболонки і порошкового наповнювача, який містить 10–45% алюмінію та 55–90% нікелю. Завдяки екзотермічній реакції за допомогою таких дротів можна отримувати покриття з високою міцністю зчеплення з основою або напилювати перехідні прошарки.

До другої групи відносяться ПД з металевою оболонкою та порошковим наповнювачем, до складу якого входять порошок металу, аналогічного металевій оболонці, та порошок тугоплавкої сполуки (карбіди, бориди). За допомогою таких дротів можна напилювати покриття, які мають високу твердість, зносо- і жаростійкість, корозійну стійкість.

Використання ПД для напилювання має переваги над порошковою і стрижневою подачею матеріалу в зону напилювання, які полягають у можливості рівномірної подачі порошку незалежно від його форми і наявності текучості, а також у практично повному плавленні компонентів дроту. Останнє зумовлюється тим, що при напилюванні покриттів за допомогою ПД реалізується крапельний механізм їх диспергування. Спочатку розплавляється металева оболонка дроту, розплав якої взаємодіє з порошковою серцевиною. Як наслідок, на кінці дроту утворюється крапля розплаву, яка в подальшому і диспергується на окремі краплі зі ступенем подрібнення залежно від умов напилювання – енергетичних параметрів газополуменового чи плазмового струменя і теплофізичних властивостей матеріалу. Так, наприклад, при газополуменовому напилюванні покриттів із матеріалу на основі феробору середній розмір частинок продуктів диспергування становить 90–120 мкм, а їх швидкість –

100–110 м/с. При цьому більшість частинок мають сферичну форму, що свідчить про повне плавлення матеріалу дроту і сфероїдизацію продуктів диспергування під час напилювання.

Важливе значення при напилюванні покриттів за допомогою ПД має швидкість його подачі в зону нагріву. Згідно І.О. Козьякову [31] за малих швидкостей (0,2–0,25 м/хв) процес напилювання нестабільний, спостерігається пульсація продуктів диспергування, розмір їх частинок становить 110–150 мкм а швидкість менша 80 м/с. Коефіцієнт використання матеріалу становить 0,60–0,63. Останнє зумовлено тим, що за малих швидкостей реалізується механізм крупнокрапельного переносу матеріалу. У цьому випадку процес малопродуктивний унаслідок утворення на кінці дроту початкової краплі розливу невеликого розміру, яка подрібнюється на частинки великого розміру, прискорення яких газовим потоком уповільнюється. Як наслідок, погіршуються властивості покриттів.

Оптимальною швидкістю подачі ПД у зону напилювання слід вважати 0,40–0,45 м/хв. У цьому випадку дріт потрапляє безпосередньо у високотемпературну зону, за рахунок чого швидко досягається температура плавлення оболонки та порошкового наповнювача, що зумовлює утворення крупної та перегрітої краплі розливу. Перегрів розливу сприяє зниженню його в'язкості та поверхневого натягу, що позитивно впливає на ступінь диспергування краплі та збільшення швидкості частинок. Перегрів розливу також сприяє прискоренню сплавоутворення, якщо воно має місце при напилюванні.

За швидкості понад оптимальну зменшується час перебування ПД у зоні максимальних температур, що не сприяє утворенню великих перегрітих крапель розливу, процес проходить нестабільно. Як наслідок, погіршуються властивості покриттів.

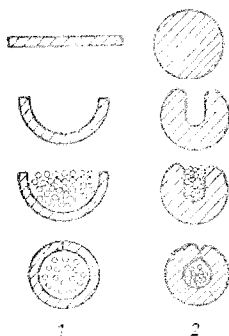
Виготовлення порошкових дротів проводять згідно з технологією розробленої в Інституті електрозварювання (ІЕЗ) ім. С.О. Патоно НАН України для отримання порошкових дротів для зварювання та наплавки. Вихідні матеріали, за необхідності, змішують і розмелюють у кульових млинах при режимі вільного падіння куль за наявності рідини. Після видалення рідини з отриманої шихти,

сушіння у вакуумних шафах, її просіюють на віброситі з метою отримання порошків з розміром частинок 40–200 мкм.

Для оболонки дроту використовують особливо тонку металеву стрічку, наприклад з нікелю або низьковуглецевої сталі, залежно від заданого складу покриття. Формування профілю, засипку його шихтою та волочіння дроту проводять на розроблених в ІЕЗ верстатах для виготовлення ПД. Стрічка подається у формівні ролики, після чого вона набуває профілю “човника” (рис. 52). Приготована порошокова шихта з бункера через щілинний отвір за допомогою транспортера засипається у сформовану таким чином стрічку (рис. 52, 1). Потім стрічка з шихтою за допомогою закатних роликів формується в дріт круглого перерізу. Для ущільнення порошокової шихти та надання кінцевого діаметра дроту останній протягують через послідовний ряд каліброваних фільтрів і намотують у бухти.

Можливе також виготовлення ПД із використанням металевих прутків згідно зі схемою, зображеною на рисунку 52, 2.

Використання ПД для напилювання покриттів газотермічними методами при певних перевагах має і деякі недоліки. Одним із них є те, що не завжди досягається рівномірний розподіл компонентів покриття унаслідок наявності металеві оболонки, особливо у тих випадках, коли її температура плавлення значно відрізняється від температури плавлення матеріалу порошоків наповнювача



1 – стрічки; 2 – прутка

Рисунок 52 – Етапи виготовлення порошоків дротів з використанням металеві стрічки і прутка

Недоліком є також те, що за їх допомогою можна напилювати лише покриття, до складу яких входить матеріал металевої оболонки дроту.

Гнучкі порошкові шнури. Недоліків, властивих подачі матеріалів у вигляді порошку, стрижнів і дротів, практично відсутні при використанні гнучких порошкових шнурів (ГПШ) [27–28], які складаються з серцевини (порошок напилюваного матеріалу з органічною зв'язкою) і тонкої органічної оболонки для надання шнурам міцності та гнучкості. Органічні компоненти шнура при нагріванні до температури 400 °С сублімують чи вигорають без внесення домішок до матеріалу покриття.

В основі технології виготовлення ГПШ лежить метод одержання довгомірних виробів методом екструзії (мундштукового формування), закономірності якого нами розглянуті вище для виготовлення стрижнів. З використанням ГПШ можна напилювати покриття з практично необмеженої кількості складників, з яких ускладнено, неекономічно або неможливо отримувати покриття, використовуючи інші методи подачі матеріалу в зону напилювання. Це можуть бути метали, їх суміші, сплави, тугоплавкі сполуки, оксиди, суміші цих сполук з металами, композиції триботехнічного призначення тощо. Відповідно, ГПШ можуть використовуватись для напилювання покриттів на деталі машин і механізмів, конструкцій у різних галузях промисловості, про які йшлося вище.

Однією з суттєвих переваг подачі матеріалу в зону напилювання за допомогою ГПШ є значно менша кількість вимог до властивостей вихідних порошків. Такі порошки можуть не мати текучості, їх розмір може бути практично будь-яким, що менший 200 мкм, у багатьох випадках знижується вплив інерційності частинок, яка пов'язана з їх щільністю. Форма частинок порошків також може бути різною. Завдяки цьому для виготовлення ГПШ можуть бути використані порошки, отримані практично будь-яким методом.

До переваг ГПШ також слід віднести те, що оскільки немає необхідності використовувати транспортуючі гази, то нагрівання частинок порошку відбувається у більш сприятливих умовах, ніж

при порошковому напилюванні, коли спостерігається охолодження плазмового або газополуменевого струменя. Останнє, а також відносно менша швидкість подачі порошку в складі шнура приводить до збільшення часу його нагріву і, як наслідок, до повного плавлення частинок.

Як і при застосуванні для напилювання покриттів дротів, швидкість частинок порошку в газопорошковому струмені при використанні ГПШ більша, ніж при порошковій подачі, і може досягати 180–250 м/с у дозвуковому режимі роботи нальника і більше 300 м/с при надзвуковому витіканні струменя. Це сприяє отриманню покриттів з високою щільністю і міцністю зчеплення з основою (рис. 53, б) [8].

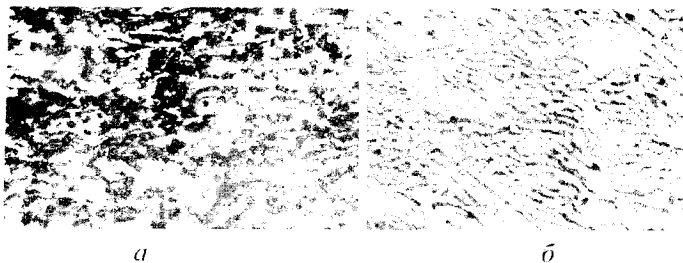


Рисунок 53 – Типові мікроструктури покриття за участю кабідів перехідних металів, напилених при порошковій подачі матеріалів у зону напилювання (а) та за допомогою ГПШ (б)

Сприятливі умови нагрівання матеріалу, висока швидкість частинок – продуктів диспергування ГПШ зумовлюють отримання покриттів, які за своїми фізико-механічними властивостями перевершують подібні покриття, дають змогу цілком автоматизувати процес напилювання, спростити систему транспортування матеріалу в зону напилювання, підвищити коефіцієнт використання матеріалу, легко зупиняти і відновлювати процес напилювання, усувати дефекти в покритті, що виникають при розпиленні стрижнів під час зміни одного стрижня іншим, розширити коло застосовуваних матеріалів і способів їх одержання. При використанні ГПШ значно

вищим є коефіцієнт використання матеріалу (може досягати 95 %) за рахунок локалізації пята напилування до 10–15 мм при дистанції напилування 120–150 мм.

Беручи до уваги класифікацію типів ГПШ за О.Є. Заткою [28], гнучкі порошкові шнури можна поділити на три групи.

До першої групи відносять ГПШ, що складаються з порошкового наповнювача та органічної зв'язки, яка також виконує роль пластифікатора при формуванні шнура екструзією. У цьому випадку ГПШ слід розглядати як універсальний спосіб подачі порошку в зону напилування, тому що зв'язка практично миттєво сублімує і частинки порошку починають нагріватись у плазмовому або газополуменевому струмені ізольовано. Але у цьому випадку не слід виключати деяку затримку порошку в складі ГПШ, зумовлену часом сублімації (вигорання) зв'язки. Свідченням цього може бути те, що у деяких випадках (залежно від розміру частинок вихідного порошку, діаметра шнура, матеріалу зв'язки) за великої швидкості подачі ГПШ у зону нагріву (в плазмовий струмінь під зріз плазмотрона) він проходить його без диспергування. Сприятливі умови нагріву та велика швидкість частинок дають можливість отримувати покриття з високими щільністю та експлуатаційними властивостями. Такі шнури найбільш доцільно виготовляти з матеріалів, які мають відносно невелику температуру плавлення. Це порошки міді, заліза, нікелю та сплавів на їх основі, порошки самофлюсівних сплавів, композиційні порошки, особливо термореагуючі.

До другої групи відносять ГПШ, які складаються з порошкового наповнювача, зв'язки та порошку компонента з меншою температурою плавлення, який плавиться ще у складі шнура до його диспергування. Такі шнури доцільно виготовляти з композицій, у яких матеріал основи має високу температуру плавлення і відносно низьку теплопровідність. Це матеріали на основі оксидів алюмінію, титану, хрому, цирконію та інших оксидів, матеріали за участю тугоплавких сполук – карбідів, боридів, нітридів, силіцидів перехідних металів, та карбідів бору і кремнію. Основна мета – плавлення тугоплавкої складової – буде досягатись, коли розплав легкоплав-

кої складової буде змочувати її поверхню. У цьому випадку, відповідно до запропонованої нами фізичної моделі, процес нагрівання матеріалу шнура та його диспергування відбувається у два етапи. На першому етапі нагрів матеріалів композиції проходить у складі шнура під час розкладу та сублімації (вигорання) органічної зв'язки. При цьому за цей час легкоплавка металева зв'язка плавиться, за рахунок чого в певний час виникає структура, в якій одночасно містяться рідка фаза і частинки твердої фази (тугоплавка складова). У подальшому, за наявності змочування, створюються зв'язки між частинками твердої фази зумовлені капілярними силами за рахунок виникнення менісків, розривання яких при диспергуванні шнура вимагає часу. Сумарний час цих процесів і визначає час затримки диспергування шнура і тим самим час його розпилювання.

Поряд із цими процесами відбувається нагрівання тугоплавкої складової у складі шнура до моменту її нагрівання у вільному польоті в плазмовому струмені. При цьому на початок її вільного руху в плазмовому або газополуменовому струмені температура її частинок дорівнює або більша за температуру плавлення металевої складової композиції. Все це загалом збільшує вірогідність плавлення складових композиційного матеріалу, що не завжди відбувається при порошковій подачі матеріалів у зону напилювання. При цьому розмір частинок порошоків і, особливо, їх форма та щільність не мають принципового значення.

Для визначення оптимальних умов напилювання покриттів – оптимальної швидкості подачі шнура в зону напилювання, енергетичних параметрів процесу, важливим є розрахунок часу диспергування шнура, початкової температури тугоплавкої складової на момент диспергування шнура, та часу її нагріву до температури плавлення у плазмовому чи газополуменовому струмені. Одним із варіантів визначення цих параметрів може бути запропонована нами математична модель для випадку напилювання композиційних покриттів із тугоплавких карбідів і самофлюсівних сплавів [29], яка

дає змогу визначити сумарний час нагріву тугоплавкої складової і, відповідно, температуру її нагріву:

$$\sum \tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$$

де τ_1 – час нагріву легкоплавкої складової до температури плавлення у складі шнура;

τ_2 – час плавлення легкоплавкої складової у складі шнура;

τ_3 – час нагріву тугоплавкої складової під час вільного польоту після диспергування шнура;

τ_4 – час плавлення тугоплавкої складової у вільному польоті.

На основі розв'язку задачі нагріву циліндричного тіла і одиночної частинки в плазмовому потоці нами були запропоновані аналітичні залежності, за допомогою яких можливо визначити час цих етапів нагріву частинок порошку

$$\tau_1 = \frac{C_p \rho_s V_m (T_{пл} - T_m^0)}{\alpha (T_{пл} - T_m^0) FK}$$

де C_p , ρ_s , V_m , T_m^0 – теплосмієність, щільність матеріалу, об'єм ділянки шнура, що нагрівається, початкова температура шнура відповідно;

$T_{пл}$ – температура плавлення легкоплавкої складової;

F – площа поверхні шнура, що нагрівається;

$T_{пл}$ – температура плазми;

α – коефіцієнт теплопередачі плазми;

$K = \frac{2T_{пл} - T_m^0 - T_{пл}}{2(T_{пл} - T_m^0)}$ – корегувальний коефіцієнт, який враховує

зменшення теплового потоку, що підводиться до шнура в процесі нагріву за рахунок збільшення температури шнура;

$$\tau_2 = \frac{\rho_{\text{л}} L_{\text{л}} V_{\text{л}}}{\pi(T_{\text{м}} - T_{\text{м}}^0) F_{\text{л}}} \left[\frac{1}{\alpha d_{\text{м}}} + \frac{1}{2\lambda_{\text{т}}} \ln \left(\frac{d_{\text{м}}}{d_{\text{л}}} \right) \right],$$

де $\rho_{\text{л}}, L_{\text{л}}, V_{\text{л}}, F_{\text{л}}, d_{\text{л}}$ – щільність, теплота плавління, об'єм, площа поверхні, зведений діаметр легкоплавкої складової відповідно;

$d_{\text{м}}$ – діаметр шнура;

$\lambda_{\text{т}}$ – теплопровідність тугоплавкої складової;

$$\tau_3 = \frac{C_{\text{т}} \rho_{\text{т}} V_{\text{т}}}{\alpha_{\text{мт}} F_{\text{т}}} \ln \left[\frac{T_{\text{м}} - T_{\text{т}}^0}{T_{\text{м}} - T_{\text{т}}^{\text{пл}}} \right],$$

де $C_{\text{т}}, \rho_{\text{т}}, T_{\text{т}}^0$ – теплоємність, щільність, початкова температура, температура плавлення тугоплавкої складової;

$\alpha_{\text{мт}}$ – коефіцієнт теплопередачі від плазми до частинки;

$F_{\text{т}}, V_{\text{т}}$ – площа та об'єм частинок тугоплавкої складової відповідно;

$$\tau_4 = \frac{\rho_{\text{т}} L_{\text{т}} V_{\text{т}}}{\alpha_{\text{мт}} (T_{\text{м}} - T_{\text{т}}^{\text{пл}}) F_{\text{т}}},$$

де $L_{\text{т}}$ – теплота плавлення тугоплавкої складової.

Розрахунок часу τ_1 і τ_2 дає можливість оцінити оптимальну швидкість подачі шнура в зону нагріву (під зріз плазмотрона) за формулою

$$V_{\text{обл}} = \frac{0,5d_{\text{к}}}{\tau_1 + \tau_2},$$

де $d_{\text{к}}$ – діаметр каналу плазмотрона.

Знаючи час нагрівання шнура до моменту початку його диспергування із розв'язку задачі про нагрівання твердого тіла в плазмовому струмені, можливо оцінити температуру тугоплавкої складової. Вона залежить від кількісного та якісного складу шнура і, за нашими даними, може становити від 1200 до 1700 °С. Визначення часу τ_3 і τ_4 у своєю чергою дає можливість оцінити вірогідність повного плавлення тугоплавкої складової в конкретних умовах напилювання і, тим самим, визначити умови нанесення композиційних покриттів за участю тугоплавких сполук із забезпеченням їх плавлення.

Як видно з наведених залежностей, на параметри, що визначаються, впливають енергетичні характеристики плазмового струменя, склад композиції, діаметр шнура, теплофізичні характеристики матеріалів. Результати проведених нами розрахунків деяких параметрів напилювання покриттів із композиції карбід титану-самофлосівний сплав на основі нікелю (АН-9) наведено в таблиці 16. Як видно з таблиці, вірогідність плавлення тугоплавкої складової шнурів другої групи збільшується з підвищенням вмісту легкоплавкої складової. Зазвичай в оптимальному складі таких композицій легкоплавка складова становить 40–50 об. %.

До третьої групи відносять шнури, які складаються з порошку основного матеріалу, органічної зв'язки та легкоплавкої складової в кількості, значно меншій, ніж у шнурах другої групи. Тому як основна складова у них виступають менш тугоплавкі, ніж оксиди та карбіди, матери. Так, наприклад, це може бути композиція з молібдену та нікель-алюмінієвого сплаву. Вірогідність плавлення тугоплавкої складової в таких шнурах також може збільшуватись, якщо використовувати як легкоплавку складову терморегуючі компоненти.

Таблиця 16 – Залежність параметрів напилювання з допомогою ГПШ композиції СФС -TiC від вмісту легкоплавкої складової ($d_m = 3,6$ мм; $d_k = 5$ мм; $d_q = 40$ мкм; $T_{in} = 10000$ К)

Вміст СФС, об. %	Час нагрівання АН-9 до температури плавлення, с	Час плавлення АН-9, с	Час диспергування ГПШ, с	Час нагрівання частинок TiC до температури плавлення, с	Час плавлення частинок TiC, с	Початкова температура частинок TiC, К	Оптимальна швидкість подачі ГПШ, см/хв
10	0,1149	0,0407	0,1556	0,0020	0,0026	1432	96,4
20	0,1146	0,0705	0,1815	0,0019	0,0026	1530	82,6
30	0,1115	0,0933	0,2048	0,0018	0,0026	1652	73,2
40	0,1158	0,1111	0,2269	0,0017	0,0026	1729	66,1
50	0,1170	0,1254	0,2424	0,0015	0,0026	1853	61,8
60	0,1184	0,1371	0,2555	0,0014	0,0026	2018	58,7
70	0,1201	0,1469	0,2670	0,0011	0,0026	2269	56,2
80	0,1219	0,1551	0,2770	0,0005	0,0026	2730	54,1

3.6.3. Технологія отримання гнучких порошкових шнурів

Використання гнучких порошкових шнурів (ГПШ) чи дротів (ГПД), як видно з наведених вище даних, має низку переваг над іншими видами подачі матеріалу в зону напилювання, а саме:

- можливість використання для напилювання порошків будь-якої форми і розмірів, тобто порошків з розміром частинок менше 40 мкм.;
- локалізація газопорошкового струменя, що підвищує коефіцієнт використання матеріалу до 90–95 %;
- висока чистота, щільність покриттів і їх гомогенність;
- економічні переваги за рахунок спрощення та скорочення технологічного процесу.

Ці переваги реалізуються тільки в тому випадку, коли:

- для заданого гранулометричного складу і виду порошкового матеріалу за мінімального вмісту зв'язки гнучкий шнур має максимальну щільність за достатньої еластичності та механічної міцності;
- при газотермічному напилюванні матеріал гнучкого шнура повиністю або частково плавиться до моменту впливу на продукти його диспергування плазмового або газополуменового струменя;
- органічна зв'язка має задовільну адгезію до неорганічної складової ГПШ, але хімічно не взаємодіє з нею, легко видаляється у високотемпературних газових струменях без виділення при цьому шкідливих речовин і внесення домішок до складу покриття;
- шнур гнучкий легко намотується на барабан діаметром 0,3–0,4 мм і змотується з нього без пошкоджень.

Основними видами формування ГПШ є екструзія і мундштукове пресування пластифікованих сумішей. Екструзією можна одержувати ГПШ теоретично як необмеженої, так і дискретної довжини.

Існують декілька технологічних схем одержання шнурів. Так, відома **пiмецька технологiя** одержання ГПШ, що складається з напилюваного матеріалу і зв'язки в кількості від 5 до 17 об. %. Як зв'язку використовують поліуретан або епоксидний полімер. При виготовленні такого ГПШ частинки порошку покривають поверхневоактивною речовиною, наприклад силіконом, змішують при нагріванні зі зв'язкою і брикетують. Отримані брикети подрібнюють на гранули, які використовують для одержання з них ГПШ екструзією при нагріванні. Схема такого технологічного процесу показана на рисунку 54.

Недоліком отримання шнура в такій спосіб слід віднести складність технології, що зумовлена необхідністю нанесення на поверхню частинок поверхневоактивних речовин, попереднього одержання гранул, ведення процесу з підігрівом при змішуванні та екструзії. Крім того, введення до його складу поліуретану чи епоксидних полімерів значно ускладнює процес його одержання і вико-

ристання при напилюванні, що пов'язано з токсичністю продуктів розкладання цих складників.



Рисунок 54 – Технологічна схема отримання ГПШ

Необхідно також відзначити, що при газотермічному напилюванні покриттів оснащення, до якого належить також механізм подачі дроту в зону напилювання, нагрівається за рахунок передачі теплоти випромінюванням і теплопровідністю до температури 100 °С і вище. В той же час матеріал зв'язки, згідно з розглянутою технологією виготовлення ГПШ, за температури вище 80 °С стає м'яким. Шнур при подачі його в зону напилювання може деформуватись, що призводить до переривання процесу напилювання і, як наслідок, до погіршення властивостей покриттів. Це знижує технологічність дроту з використанням цих зв'язок, тобто вимагає дода-

ткових заходів із запобігання нагріванню оснащення і, отже, такого ГПШ при його транспортуванні в зону напилкування.

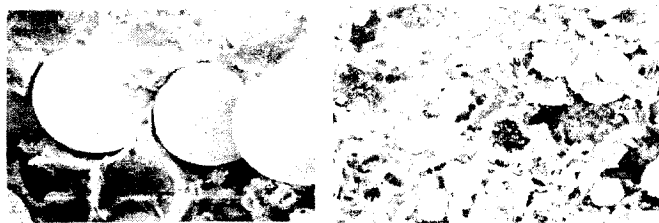
Більш досконала **технологія отримання ГПШ розроблена французькою фірмою SNMI (*Societe Nouvelle De Industries*)**. Згідно з нею виробляють ГПШ в Росії на російсько-французькому підприємстві «Технікорд» в м. Люберці Московської обл. Підприємство випускає ГПШ усіх трьох груп, характеристика яких подана вище. Такі шнури складаються із серцевини із суміші неорганічних порошків та органічної зв'язки і тонкої зовнішньої оболонки з тієї ж речовини. Як органічну зв'язку використовують гідрооксетилметилцелюлозу з додаванням гліцерину і полівінілового спирту. Для виготовлення ГПШ готують пластифіковану суміш із порошку неорганічних матеріалів та розчину зв'язки змішуванням у шнекових змішувачах протягом 24 год. Отриману суміш сушать до визначеної вологості, гранулюють, пресують з неї циліндричні заготовки з діаметром, відповідним діаметру матриці прес-форми для мундштукового пресування. Заготовки поміщають у матрицю прес-форми і за допомогою гідравлічного пресу формують шнур необхідного діаметра. Після цього його сушать на повітрі протягом 24 год і потім за допомогою другого гідравлічного преса, із заздалегідь спеціально приготовленого органічного матеріалу, наносять тонку зовнішню оболонку для надання йому механічної міцності та гнучкості. Можливе також нанесення оболонки одночасно із формуванням ГПШ.

Недоліками цього процесу є складність технології виготовлення, необхідність нанесення тонкої зовнішньої оболонки з органічного матеріалу, забруднення покриття продуктами піролізу органічної складової шнура і матеріалу зовнішньої оболонки.

Перспективною з точки зору енерго- та ресурсозатрат є **технологія виготовлення ГПШ, розроблена в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» [30–32].**

За цією технологією виготовляють ГПШ, який складається з рівномірної суміші неорганічного порошку та органічної зв'язки.

Як органічна зв'язка застосовується 20 %-ий розчин сополіаміду в спирті. Органічна речовина має достатні характеристики міцності в сухому стані та відносьне видовження 200–400 %. При нагріванні до температури вище 300 °С сополіамід розкладається з виділенням газоподібних компонентів, до складу яких входять водень та оксид вуглецю, що частково захищають матеріал, який напилюється, від окиснення. Органічна речовина при формуванні ГПШ утворює каркас, у якому містяться частинки порошку неорганічної речовини (рис. 55). При цьому в оптимальних умовах між частинками порошку неорганічної складової ГПШ утворюється прошарок сополіаміду такої товщини, яка забезпечує задані характеристики міцності та гнучкості шнура за рахунок того, що при згинанні шнур розтягується без порушення суцільності у цілому.

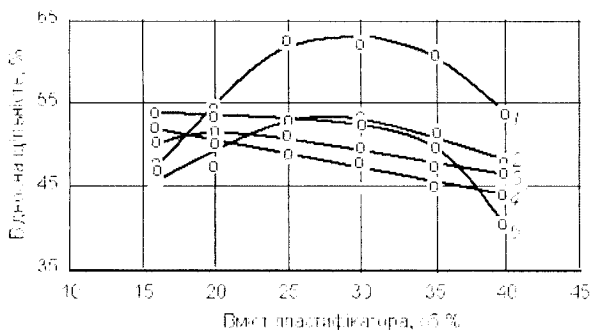


a – сферичної форми; *б* – неправильної форми

Рисунок 55 – Структура зламу гнучкого порошкового шнура з використанням порошків

Найбільш важливими характеристиками ГПШ є їх **щільність**, **міцність на розтягування**, **кут загину** та їх **пружна післядія у процесі формування**. **Щільність** впливає на продуктивність напилювання покриттів, **міцність** визначає конструктивні та силові параметри механізму подачі ГПШ у зону напилювання, **кут загину** забезпечує технологічність шнура, а **пружна післядія** визначає кінцевий розмір (діаметр) шнура, який повинен відповідати заданому. На ці характеристики шнурів впливають властивості вихідних

порошків і пластифікованих сумішей, склад пластифікованої суміші та зв'язки, яку використовують для її приготування, умов формування тощо. Серед них найбільший вплив мають розмір частинок порошків, їх питома поверхня, вміст пластифікатора і ступінь обтиснення пластифікованої суміші в процесі її формування. Вплив деяких факторів на властивості ГПШ показано на рисунках 56 і 57.



1 – 16; 2 – 86; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 75

Рисунок 56 – Залежність щільності ГПШ від вмісту пластифікатора та розміру частинок (мкм)

У цілому для визначення оптимальних умов формування ГПШ з заданими властивостями можна скористатись регресійними рівняннями, запропонованими А.М. Степанчуком і О.В. Полегешко [32]:

$$\begin{aligned} \gamma &= -4,833 + 4,139V + 0,504d - 0,04V^2 + 0,001d^2 + \\ &\quad + 4,857 \cdot 10^{-5}Vd^2 - 5,703 \cdot 10^{-4}V^3 - 7,284 \cdot 10^{-6}d^3; \\ \delta &= -37,052 + 0,035V - 0,0063d + 0,396k + 0,169C - \\ &\quad - 0,00123VC; \\ \theta &= -3870,4 + 716,5V - 147,1d - 57,7V^2 - 6,9d^2 + 0,004V^2d + \\ &\quad + 2,3V^3 + 0,05d^3 - 2,9 \cdot 10^{-6}V^2d^2 - 3,2 \cdot 10^{-5}V^3d - 0,05V^4 + \\ &\quad + 0,0005d^4 + 0,0003V^5 - 3,9 \cdot 10^{-6}d^5, \end{aligned}$$

де γ – щільність, г/см³;
 δ – пружна післядія, %;
 θ – кут загину, град.;
 V – об'ємний вміст пластифікатора, %;
 C – концентрація пластифікатора, %;
 d – середній розмір частинок порошку твердої фази, мкм;
 k – ступінь обтиснення, %.

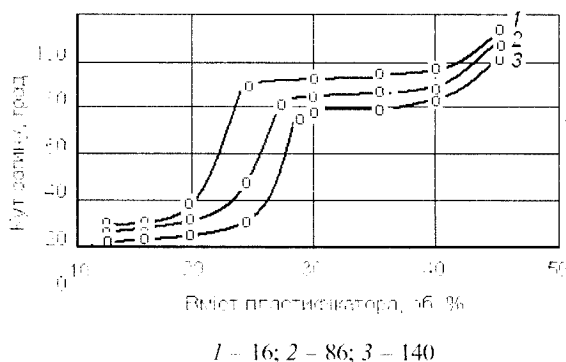


Рисунок 57 – Залежність кута загибу від вмісту пластифікатора і середнього розміру частинок порошку (мкм)

Ці рівняння з вірогідністю 95 % дають змогу розрахувати необхідні характеристики процесу формування залежно від вмісту пластифікатора в межах 15–40 об. %; середнього розміру частинок порошку 16–160 мкм.; ступеню обтиснення 96–99%; концентрації пластифікатора 21–35 об. %.

В основі технологічного процесу отримання гнучких порошкових шнурів за технологією НГУУ «КП» лежить метод мундштукового пресування (екструзії), суть якого викладена вище відносно отримання стрижнів методом мундштукового пресування пластифі-

кованих сумішей. Схема технологічного процесу подана на рисунку 58.

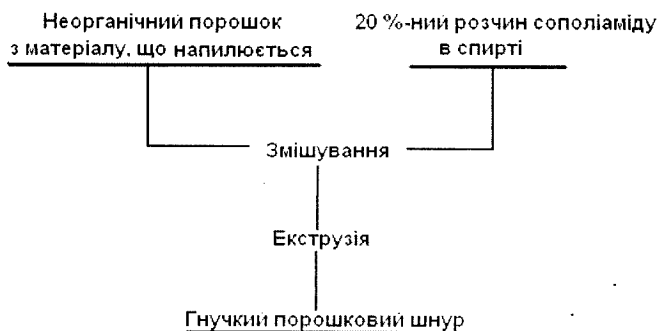
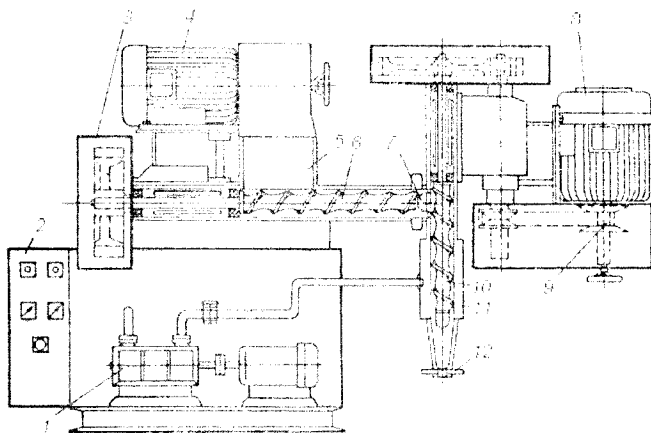


Рисунок 58 – Технологічна схема виготовлення ГПШ за технологією НТУУ “КПІ”

Відповідно до нього готують вихідну пластифіковану суміш. Для цього неорганічний порошок і 20 %-ний розчин сополіаміду в спирті, взяті в необхідних кількостях змішують в лопатевому чи шнековому змішувачі протягом 45–60 хв. У процесі змішування відбувається випаровування розчинника. По досягненні визначеної вологості (15–18 %) пластифіковану суміш перевантажують у спеціальну прес-форму для мундштукового пресування або в екструдер (рис. 59), за допомогою яких формують ГПШ необхідного діаметра. У випадку використання для отримання шнурів екструдерів приготувану пластифіковану суміш завантажують у камеру 5 де вона дегазується за рахунок створення в ній розрідження за допомогою вакуумного насоса 1. Останнє попереджує утворення в готовому шнурі газових пустот і сприяє підвищенню його щільності. Після дегазації та перемішування пластифікована суміш за допомо-

гою подавального шнека **6** продавлюється через багатоканальну фільтру в головку пресування і потім за допомогою пресувального шнека **10** – в пресувальну головку **12**, де за допомогою мундштука формується шнур. Після формування шнур намотують на бобіни кусками довжиною 50–100 м. Отриманий таким чином шнур має механічну міцність та еластичність, достатні для транспортування і подачі за допомогою спеціального протяжного механізму в зону напилювання. Крім того, мають місце рівномірний розподіл щільності по довжині і перерізу ГПШ, також максимальний вміст неорганічного порошку, що напилюється.



1 – вакуумний насос; *2* – пульт керування; *3* – привід подавального шнека; *4* – електродвигун привода подавального шнека; *5* – завантажувальна камера; *6* – подавальний шнек; *7* – багатоканальна фільтру; *8* – електродвигун привода пресувального шнека; *9* – привід пресувального шнека; *10* – пресувальний шнек; *11* – прес-циліндр; *12* – пресувальна головка з мундштуком

Рисунок 59 – Екструдер для пресування довгомірних виробів з пластифікованих сумішей

Контрольні запитання до розділу 3

1. Які матеріали можуть застосовуватися як корозійностійкі?
2. Які матеріали можуть застосовуватися як зносостійкі?
3. Які методи отримання порошків металів та сплавів застосовують для отримання порошків для напилювання покриттів газотермічними методами?
4. Які умови одержання порошків розпилюванням розплавів з метою їх використання для напилювання покриттів газотермічними методами?
5. Які методи диспергування розплавів можна використовувати для отримання порошків з метою їх використання для напилювання покриттів?
6. Які особливості отримання порошків металів та сплавів відновленням оксидів з метою їх використання для напилювання покриттів?
7. Які особливості отримання порошків металів та сплавів електролізом водних розчинів солей з метою їх використання для напилювання покриттів?
8. Які умови отримання порошків сферичної форми при отриманні їх диспергуванням розплавів?
9. У чому полягає суть самофлюєвності порошків сплавів?
10. Які методи отримання порошків сплавів застосовують для виготовлення порошків із них для напилювання?
11. Які методи застосовують для отримання порошків тугоплавких сполук для напилювання?
12. Як отримують плавлені тугоплавкі сполуки для напилювання?
13. Як класифікуються композиційні порошки для напилювання?
14. Яку структуру мають гетеродисперсні частинки конгломерованих порошків змішаного типу?

4. ЗАГАЛЬНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИБОРУ МАТЕРІАЛУ ТА МЕТОДУ НАПИЛЮВАННЯ ПОКРИТТЯ ГАЗОТЕРМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Вибір матеріалу для напилювання покриттів є дуже важливим моментом у їх створенні з наперед заданими властивостями. Для цього необхідно виконати такі дії.

1. Встановити призначення покриття. Воно може напилюватися з метою відновлення деталі після її зношування у процесі попередньої роботи, виправлення дефектів деталі у процесі виготовлення литтям, механічної обробки штампуванням та іншими методами.

Покриття можуть напилюватися з метою зміцнення робочої поверхні деталі, надання їй властивостей зносо-, жаростійкості, корозійної стійкості тощо.

2. Провести аналіз умов роботи деталі, на яку напилюється покриття, з точки зору дії зовнішніх факторів і механічних навантажень. Це можуть бути температурні умови, вплив агресивних середовищ, взаємодія з контртілом у гриботехнічній парі, необхідний коефіцієнт тертя тощо. При цьому розглядаються всі можливі матеріали, які забезпечують необхідні властивості покриття.

Важливим при виборі матеріалів є також економічна доцільність їх використання. Для цього розглядаються методи їх одержання, які повинні забезпечувати необхідні властивості до вихідних матеріалів і мати високі техніко-економічні показники їх виробництва. Методи їх отримання повинні відповідати нормам охорони праці і довкілля та екологічної безпеки.

Вибір матеріалу також залежати від умов його напилювання. Для цього необхідно розглядати можливі методи напилювання покриттів з точки зору забезпечення отримання їх з необхідними властивостями – щільністю, гомогенністю, міцністю зчеплення з поверхнею деталі, а також експлуатаційними властивостями. Ці властивості багато в чому залежать від енергетичних параметрів методу напилювання покриттів. Так, наприклад, газополуменеве напилю-

вання покриттів доцільно застосовувати для напилювання покриттів з матеріалів, які мають відносно низьку температуру плавлення (менше 2000 °С). Використання для напилювання покриттів із таких матеріалів плазмового методу недоцільне через великі енергетичні витрати. Електродугову металізацію можливо застосовувати для напилювання покриттів з електропровідних матеріалів.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. *Борисов Ю.С.* Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник /Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.П. Ардатовская. – К.: Наук. думка, 1987. – 544 с.
2. *Порошковая металлургия и напыленные покрытия* /Под ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
3. *Кулик А.Я.* Газотермическое напыление композиционных порошков / А.Я. Кулик, Ю.С. Борисов, А.С. Мнухин, М.Д. Никитин. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. – 199 с.
4. *Степанчук А.М.*, Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук: Підручник. – К.: НТУУ «КІШ», 2016. – 353 с.
5. *Кудишов В.В., Іванов В.М.* Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. – М.: Машиностроение, 1981. – 192 с.
6. *Ничипоренко О.С.,Найда Ю.И.,Медведовский А.Б.* Распыленные металлические порошки. –К.: Наукова думка,1980. – 239 с.
7. *Найда Ю.И., Степанчук А. Н., Найда А.Ю.* Промышленное производство порошков сплавов меди методом ударного дробления струи расплава // Порошковая металлургия, 2006. – №1/2. – С. 112–117.
8. *Дубовий О.М., Степанчук А.М.* Технологія напилювання покриттів: Підручник. – Миколаїв: НУК, 2007. – 236 с.
9. *Степанчук А. П., Нечипоренко А.А., Вдовиченко Н.С.* Разработка и оптимизация свойств самофлюсующихся сплавов на основе железа для газотермического напыления // К.: В збірн. наук. праць ІІІ АН УРСР, 1990. – С. 74–79.
10. *Степанчук А. П., Нечипоренко А.А., Вдовиченко Н.С.* Получение и свойства самофлюсующихся сплавов на основе железа // В сб. “Современные достижения в области техники и применения газотермических и вакуумных покрытий”, ИЭС НАН Украины, 1991. – С. 78–84.
11. *Степанчук А.П., Нечипоренко А.А., Лобода П.И.* Исследование процесса самофлюсования сплавов на основе железа // Журнал

- “Адгезия расплавов и пайка материалов”, 1992. вып. 27. – С. 93–95.
12. *Степанчук А.Н., Билык И.И., Бойко П.А.* Технология порошковой металлургии. – К.: Вища школа, 1989. – 415 с.
 13. *Степанчук А.Н.* Про природу пористості литих тугоплавких сполук // Вісник НТУУ «КПІ», 2004. – №6. – С. 61–67.
 14. *Степанчук А.Н.* Прочностные и абразивные свойства плавящихся тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе // Современные спеченные твердые сплавы. Сб. трудов – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 269–280.
 15. *Степанчук А.М., Чеботарева Р.Д., Баиштан С.Ю.* Коррозійно-електрохімічні властивості плавленого карбїду титану // Луцьк Ж-л “Наукові нотатки” ЛДТУ, 2004. Випуск 15. – С. 287–295.
 16. *Степанчук А.М., Припуляк А.С.* Одержання та властивості плавленого карбориду титану // К.: Вісник НТУУ «КПІ», 2005. – №2. – С. 86–91.
 17. *Степанчук А.М., Припуляк А. С., Чижук Л. В.* Стійкість проти газу абразивного зносу деяких плавящихся карбїдів та їх сплавів // Луцьк: Ж-л “Наукові нотатки” ЛДТУ, 2008. Випуск 23, – С. 420–429.
 18. *Степанчук А.Н.* Плавящиеся тугоплавкие соединения для инструментальных материалов // Харьков: Ж-л “Оборудование и инструмент для профессионалов”, 2008. – №6. – С. 52–56.
 19. *Копылов И.В.* Исследование параметров плазменных потоков вакуумного дугового разряда при плакировании порошков / *В.И. Копылов., И.В. Смирнов, А.И. Селиверстов* и др. // Проблемы техники, 2008. – №1. – С. 63–78.
 20. *Копылов В.И., Смирнов И.В., Селиверстов И.А.* Физическая модель контактного взаимодействия частиц гетерогенного потока в условиях газотермического и вакуумного напыления // Инженерия поверхности и реновация изделий: 7 міжнар. наук.-техн. конф., 10 – 12 жовт. 2007 р.: тези доп. – Київ, 2007. – С. 95–98.

21. *Петров С.В., Карп И.И.* Плазменное газовоздушное напыление. – К.: Наук. думка, 1993. – 494 с.
22. *Красулин Ю.Л., Шориоров А.П.* О механизме образования соединений разнородных материалов в твердом состоянии //ФХОМ, – 1967. – №1 – С. 89–97.
23. *Степанчук А.Н.* Структура и некоторые свойства порошков литых магнитно-абразивных материалов /А.Н.Степанчук, А.Н. Крушинский, И.И. Билык, С.С. Медведева // Порошковая металлургия. –1980. – №9. – С. 72–76.
24. *Степанчук А.Н.* Закономерности прессования порошковых материалов. – К.: УМК ВО УССР, 1998. – 186 с.
25. *Самсонов Г.В., Кислый П.С.* Высокотемпературные неметаллические термопары и наконечники. – К.: Наук. Думка, 1965. – 181 с.
26. *Борисов Ю.С.* Влияние условий напыления на структуру покрытий, полученных из порошковой проволоки «Амотек 101» / Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, И. А. Козьяков и др. // Автомат. Сварка. – 1966. – №1. – С. 21–30.
27. *Клеман Р.* Гибкий шнур – новый способ подачи материалов при газопламенном напылении покрытий./ Клеман Р.В. //В кн. Получение покрытий высокотемпературным распылением. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 107–120.
28. *Затока А.Е.* Газотермическое напыление и наплавка с использованием гибких шнуровых материалов // Труды 5-ой международной конференции “П и П’ 98”, – М.: Россия, 1998.– С. 218–224.
29. *Степанчук А.М., Голтвенко І.В., Вдовиченко М.С.* Теоретичне та експериментальне дослідження процесу нанесення покриттів з тугоплавких сполук і самофлюсівних сплавів за допомогою гнучких порошкових шнурів //Луганськ, Науковий журнал «Вісник східноукраїнського національного університету», №8(78), ч.2, – 2004. – №8(78), ч.2. – С. 118–124.
30. *Степанчук А.Н., Вдовиченко П.С., Дашильчук М.П.* Одержання композиційних покриттів газо-термічним методом з викори-

- санням гнучкого порошкового дроту // Житомир: Вісник ЖГП. 1997. – №5. – С. 95–98.
31. *Степанчук А.М., Данильчук М.П., Вдовиченко М.С.*. Структура та властивості композиційних газотермічних покриттів, отриманих за допомогою гнучкого порошкового шнура // Житомир: Вісник ЖГП. – 1999. – №9. – С. 35–38.
32. *А.М. Степанчук*. Оптимізація умов отримання гнучких порошкових шнурів для наплення газотермічних покриттів / *А.М. Степанчук, М.П. Данильчу, О.В. Полегешко та ін.* // Житомир: Ж-л Вісник ЖГП, – 2004. – №2(29). – С.71–76.

ДОДАТОК А

Хімічний склад порошків для наплавки і напилювання компанії Ресурс І (Україна)

Марка порошку	C	Cr	Ni	Co	Si	Fe	B	Mo	W	Al	Mn	Інші
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ПН-ВЗК	1.0-1.3	28.0-32.0	0.5-2.0	Основа	2.0-2.7	До 2.0	-	-	4.0-5.0	-	-	-
ПН-ВЗКР	1.6-2.0	28.0-32.0	0.1-2.0	Основа	RotoFe с 1.2-1.5	До 3.0	0.02-0.1	-	7.0-11.0	-	0.3-0.6	Sb 0.02-0.1
ПН-ЗВ14КБ	2.6-3.0	26.0-30.0	-	Основа	0.4-1.2	До 3.0	-	-	12.0-15.0	-	0.4-1.0	-
ПН-10К-01	1.3-1.7	21.0-25.0	28.0-32.0	Основа	0.8-1.3	До 2.0	1.2-1.8	-	3.5-4.5	-	-	-
ПН-Ф75	0.1-0.5	25.0-29.0	3.0-4.0	Основа	до 0.5	До 0.5	-	4.5-5.0	-	-	до 0.6	-
ПН-ЮК-05	2.2-2.4	28.0-32.0	До 3.0	Основа	до 1.0	До 3.0	-	до 1.0	10.0-14.0	-	до 1.0	-
ПН-ЗВ16К	3.0-3.5	24.0-28.0	До 3.0	Основа	до 1.0	До 5.0	-	-	13.0-15.0	-	до 1.0	-
ПН-ЮК-06	3.0-3.5	24.0-28.0	До 3.0	Основа	1.0	5.0	-	-	До 1.0	-	до 1.0	-
ПН-ЮН-01	0.6-1.0	14.0-20.0	основа	-	4.0-4.5	3.0-7.0	2.8-4.5	-	-	-	-	-
ПН-10Н-0.4	До 0.2	-	Основа	-	2.3-2.8	До 2.0	1.2-1.8	-	-	-	-	-
ПН-12Н-01	0.3-0.6	8.0-14.0	Основа	-	1.2-3.2	2.0-5.0	1.7-2.8	-	-	-	-	-
ПН-12Н-02	0.4-0.8	10.0-16.0	Основа	-	3.0-5.0	3.0-6.0	2.0-4.0	-	-	-	-	-
ПН-СР2	0.2-0.5	12.0-15.0	Основа	-	2.0-3.0	До 5.0	1.5-2.1	-	-	-	-	-
ПН-СР3	0.4-0.7	13.5-16.5	Основа	-	2.5-3.5	До 5.0	2.0-2.8	-	-	-	-	-
ПН-СР4	0.6-1.0	15.0-18.0	Основа	-	3.0-4.5	До 5.0	2.8-3.8	-	-	-	-	-

Продовження додатку А

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ПГН-НЧЗ	До 0,2	-	Основа	-	0,5-0,9	До 0,3	0,6-1,0	-	-	-	-	Сu38-42
ПГН-Х20Н80	-	18,0-23,0	Основа	-	-	До 0,5	-	-	-	До 0,5	-	Сu до 0,5
ПГН-19Н-01	0,3-0,6	8,0-14,0	Основа	-	1,2-3,2	2,0-5,0	1,7-2,8	-	-	-	-	-
ПГН-НА-01	-	-	Основа	-	-	-	-	-	-	4,0-5,5	-	-
ПРН-НД42СР	До 0,3	-	Основа	-	0,8-1,1	До 5,0	0,8-1,2	-	-	-	-	Сu38-43
ПРН-Н70Ю30	-	-	Основа	-	-	-	-	-	-	29,0-31	-	-
ПРН-Н85Ю15	-	-	Основа	-	-	-	-	-	-	14,0-16,0	-	-
ПРН-Н90Ю10	-	-	Основа	-	-	-	-	-	-	9,0-11,0	-	-
ПРН-НХ13СР	0,2-0,4	12,0-14,0	Основа	-	2,0-2,8	До 5,0	1,0-1,8	-	-	-	-	-
ПРН-НХ15СР2	0,3-0,6	14,0-16,0	Основа	-	2,8-3,5	До 5,0	1,6-2,3	-	-	-	-	-
ПРН-НХ16СР3	0,6-0,9	15,0-17,0	Основа	-	2,7-3,7	До 5,0	2,1-3,0	-	-	-	-	-
ПРН-НХ17СР4	0,7-1,2	16,0-18,0	Основа	-	3,8-4,5	До 5,0	2,8-4,0	-	-	-	-	-
ПРН-НХ18СР4	1,0-1,4	16,5-18,5	Основа	-	4,1-4,9	До 5,0	3,9-4,3	-	-	-	-	-
ПРН-НХ21СР	0,2-0,6	20,0-22,0	Основа	-	4,0-5,0	До 5,0	0,9-1,4	-	-	-	-	-
ПРН-НХ25СР3	1,0-1,4	24,0-26,0	Основа	-	2,2-3,2	До 5,0	2,0-3,0	-	-	-	-	-
ПРН-Х20Н80	-	18,0-22,0	Основа	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПГН-М1	-	-	-	-	до 0,1	-	-	-	-	-	-	Сu-основа
ПГН-19М-01	-	-	-	-	-	до 4,0	-	-	-	8-15	-	Сu основа
ПГН-С27	3,3-4,5	25,0-28,0	1,5-2,0	-	1,0-2,0	Основа	-	0,08-0,1	0,2-0,4	-	0,8-1,5	-
ПГН-УС25	4,4-5,4	35,0-41,0	1,0-1,8	-	1,6-2,6	Основа	-	-	-	-	до 2,5	-

Продовження додатку А

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ПН-С1	2,5-3,3	27,0-31,0	3,0-5,0	-	2,8-4,2	Основа	-	-	-	-	0,4-1,5	-
ПН-АН-1	2,0-2,8	26,0-32,0	-	-	1,5-2,5	Основа	1,2-1,8	-	-	-	0,5-1,5	-
ПН-УСЧ-30	3,3-4,5	46,0-50,0	2,0-4,7	-	2,0-4,7	Основа	-	1,0-2,0	-	-	2,0-4,7	Cu-0,15-0,2
ПН-УСЧ-35	1,9-2,6	16,0-21,0	2,0-4,0	-	1,0-1,5	Основа	-	-	-	-	10-13	-
ПН-ФБХ-6-2	3,5-5,5	32,0-37,0	-	-	1,0-2,5	Основа	1,3-2,0	-	-	-	1,5-4,0	-
ПСН-14-60	4,0-5,7	35,7	0,7-1,8	-	2,0-3,0	Основа	0,1-0,3	-	-	-	0,7	Cu-0,15-1,1-
ПСН-14-80	5,2-7,1	49,0	0,3-1,0	-	до 2,6	Основа	До 0,2	-	-	-	0,3	Cu-0,22-0,63
ПРН-55ХС9НП	5,3-6,5	53,0-58,0	3,0-7,0	-	8,0-10,0	Основа	-	-	-	-	2,3-3,5	-
ПН-ЛГС-1	0,9-1,5	До 2,0	2,0-4,0	-	2,8-5,0	Основа	0,3-0,7	-	-	-	2,0-4,0	Cu-1,5-2,5
ПРН-В20Х8Ф	1,1-1,2	8,0-10,0	-	-	0,4-0,6	Основа	-	-	28-30	-	2,5-4,0	V ₂ до 1,0
ПРН-7Х5М4ФГБ	0,6-0,8	5,0-7,0	-	-	0,5-0,7	Основа	До 0,4	3,5-5,0	-	-	0,9-1,2	V-1,0-1,5
ПРН-25Х18Н9С	0,2-0,3	17,0-19,0	8,0-10,0	-	2,2-2,8	Основа	-	-	-	-	0,4-0,7	-
ПРН-Х18Н9	-	17,0-19,0	8,0-10,0	-	-	Основа	-	-	-	-	-	-
ПРН-Х30Н18М	1,5-2,0	26,0-30,0	14,0-18,0	-	1,1-1,5	Основа	-	3,5-5,0	-	-	0,5-1,0	-
ПН-ТДЛ1	0,9-1,5	38,0-43,0	1,5-2,5	-	2,0-3,0	Основа	-	-	-	-	1,4-2,0	Cu-до 2

ДОДАТОК Б

Рекомендації із застосування порошків для наплавки і напилювання компанії Ресурс І (Україна)

Марка порошку	Спосіб нанесення покриття	Використання в промисловості
1	2	3
ПГН-ЮН-01. ПГН-12Н-01. ПГН-12Н-022. ПГН-АН-1. ПГН-СР2. НГН-СР3. ПГН-СР4. ПГН-НЧ3. ПРН-НХ13СР. ПРН-НХ15СР2. ПРН-НХ16СР3. ПРН-НХ17СР4	Газополуменева наплавка або газотермічне напилювання з подальшим оплавленням	Відновлення і зміцнення клапанів і розподільчих валів двигунів внутрішнього згорання, лопаток, роторів, вентиляторів, валів і втулок гідронасосів, деталей металургійного і гірського устаткування, сільськогосподарських машин тощо. Безпористі ущільнювальні шари на поверхнях арматури високого тиску енергетичних установок (висока стійкість до зношування у поєднанні з корозійною стійкістю дає змогу експлуатувати деталі в умовах ударних навантажень і агресивних середовищ з абразивним зношуванням за температур до 600 °С). Для підвищення зносостійкості в композиції з високотвердими наповнювачами: карбідами, боридами, оксидами і тощо (твердість і зносостійкість сплавів зростають, а опір удару спадає в міру збільшення в них вмісту вуглецю, бору і кремнію, хороша адгезія з чавуном, міцні і зносостійкі шари на міді і сталі, висока зносостійкість). Для роторів, шнеків і корпусів екструдерів пластмас, кулачкових розподільчих валів, шийок валів, сидел клапанів, калібрів і штампів, деталей заірної арматури, лопаток повітродувок і газових турбін, опорних папф і дисків, деталей верстатів тощо.
ПГН-НЧ3. ПГН-ЮН-04	Газополуменева наплавка і газотермічне напилювання з подальшим оплавленням	виправлення дефектів чавунного лиття і тих, що виникають при обробці відновлення зношених прес-форм.

Продовження додатку Б

1	2	3
ПНН-Х20Н80	Газоподум'яна наплавка або плазмова наплавка.	Для пористих виробів для фільтрації агресивних рідин і газів, корозійностійких покриттів (зносостійкість і висока стійкість до хімічної корозії у воді й агресивних рідинах, стійкість до кавітації, хороша опірність зношуванню потоком абразивних частинок при 500 - 550 °С). При плазмовому наплавленні штампового інструмента, що працює в умовах інтенсивного зношування за ударних навантажень, змінення робочих поверхонь ріжучого інструмента, валків за холодної прокатки тощо. (висока зносостійкість у поєднанні з високою міцністю і ударною в'язкістю, висока зносостійкість в умовах впливу механічних навантажень, абразиву і підвищених температур, термічна стійкість у поєднанні з високою ударною в'язкістю, висока зносостійкість за температур до 700 °С, підвищена в'язкість і зносостійкість при терті з тиском і ударами, висока зносостійкість за великих навантажень і швидкостей ковзання). Для змінення робочих поверхонь прес-інструмента при виготовленні деталей із пластмас тощо.
ПНН-ВЗК, ПНН-ВЗКР, ПНН-10К-01, ПНН-ЮК-05, ПНН-ЮК-06	Газоподум'яна наплавка і газотермічне напилювання з подальшим оплавленням	Змінення ножів у целюлозно-паперовій промисловості гнізд вихлопних клапанів високотемпературних систем високого тиску, матриць для екструзійних пресів та інших деталей машин, що працюють в умовах високотемпературного нагріву (висока стійкість до стирання, підвищена корозійна стійкість і зносостійкість за високих температур, висока твердість, висока стійкість до газоабразивного зношування за підвищених температур, робочі температури 850-870 °С
ПНН-НА-01	Газотермічне нанесення покриттів	Підшари при напилюванні металевих, керамічних та інших покриттів, відновлення посадкових місць при ремонті (висока корозійна стійкість і жаростійкість, помірний опір зношуванню і добрий опір ударним навантаженням). Для змінення валів сервомоторів, хитких балансирних важелів, гільз циліндрів, статорів компресорів в реактивних двигунах, сідел вихлопних клапанів.

Продовження додатку Б

1	2	3
ПГН-19М-01	Газополуменеве або плазмове напилювання	Для зм'ягчення валів коробок передач автомобіля, бабтових підшипників, патрубків гідравлічних пресів, колодок підшипників, напрямних поршнів, напилення на деталі з конструкційних сталей, що працюють у морській воді (антифрикційні, зносостійкі в умовах змащення маслом). При виправленні дефектів бронзових виливків, наплавленні покриттів на підшипники і вкладиші, циліндри пресів, для ущільнення компресорів, деталей суднових механізмів тощо.
ПГН-12Н-01 ПГН-ЮН-04 ПГН-СР2 ПГН-СР3 ПГН-СР4 ПГН-НЧ3 ПГН-АН-1 ПРН-НХ13СР ПРН-НХ15СР2 ПРН-НХ16СР3	Газополуменева наплавка і газотермічне напилювання з подальшим оплавленням	Для зм'ягчення і відновлення поршнів, валів, муфт насосів, напрямних лопаток, пресформ і пуансонів у скляному виробництві деталей ДВЗ. Для напилювання на деталі з простих і нержавіжних сталей і чавунів (досить низький коефіцієнт тертя, добре оброблюються різанням, відмінний опір корозії і технічним ударам). Для зм'ягчення і відновлення валів і пуансонів у скляному виробництві поршнів насосів, прокатних валів, напрямних роликів, гострих підтримувальних конусів, ущільнювальних кілець апаратури високого тиску, деталей запірної апаратури в гідро- і газопроводах.
ПСН-12НВК-01	Газотермічне напилювання з подальшим оплавленням. Можливе плазмове напилювання	У парях тертя метал з металом, лопатках змішувачів для перемішування абразивних середовищ, пуансонів пресів для кераміки, транспортувальних і пресових шнеках для цегельного виробництва, у відріжних ножах у скляному виробництві, виробках із простих і легованих сталей і чавунів (зносостійкі при стиранні й ерозії в корозійних середовищах, допустима робоча температура не вище 700° С, оброблюється штифуванням)

Продовження додатку Б

1	2	3
ПГН-УСЧ-30, ПГН-УСЧ-35	Індукційна наплавка	Деталі залізничного транспорту, що працюють в умовах абразивного зношування із сильними ударними навантаженнями
ПГН-ЗВ14КБ, ПГН-ЗВ16К	Газополуменева наплавка і газотермічне напилювання з подальшим оплавленням.	Призначаються для наплавлення деталей бурової техніки

ДОДАТОК В

Хімічний склад і рекомендації із застосувань порошків для напилювання і наплавки фірми **Кастолін**

Позначення Eutalloy і Eutalloy SF	Стандарт DIN EN 1274 96	Хімічний склад, %	Рекомендації із застосування
1	2	3	4
Металеві порошки для напилювання з одночасним проплавленням			
Eutalloy BoroTec 10009	~2.16-125 20	Ni – 74; Cr – 15; B – 4.5; Si – 5, 5; Fe – решта	Для покриттів проти абразивного зношування. За- хисне покриття валків конвеєра, деталей піско- струминного обладнання, турбінних лопаток, фі- льтр волочиння дроту, країв лопастей вентилято- рів, насосів
Eutalloy GritAlloy 10011	–	Матриця (20 %) C – 0.1; Cr – 7; Fe – 5.8; B – 3; Si – 4.5; Ni – решта. WC – 80 %	Деталі глиномішалок, лопатки механізмів для пер- емішування піску, шнеки насосів для подачі штаму, покриття різального інструмента й ін- струмента для обробки камення
Eutalloy NiCuTec 10020	–	Fe – 1.0; B – 1.3; Si – 5; Cu – 27; Ni – решта	Фітинги, контейнери, хімічна апаратура, нагрівальні змішувачі, випаровувальні елементи, насоси, арматура, змішувачі, теплообмінники й очищувальні механізми.

Продовження додатку В

1	2	3	4
Eutalloy Eutalite 10092	-	C - 1.6; Ni - 30; Cr - 23; W - 4; B - 1.6; Si - 1; Co - решта	Прес-штампи для виготовлення плит, сопел для полімерного виробництва, напрямних лопаток, зубці стрічкових пил, труби повітродувки, куліси для сопел розпилювачів, пробійники, арматурні деталі, формувальний і протяжний інструмент
Eutalloy TungFec 10112	~2,3-125/20	Матриця (40 %) C - 0.1; Cr - 7; Fe - 6; B - 3; Si - 4.5; Ni - решта, WC - 60 %	Для нанесення покриттів, стійких до зношування та ерозії
Eutalloy BronzoChrom 10185	~2,2-106/20	C - 0.1; Cr - 0.5; Fe - 0.5; B - 2.5; Si - 3; Ni - решта	Для термічного напилювання з одночасним оплавленням нелегованих, низько- та високолегованих сталей і відповідних видів сталевого лиття, а також чавунів і нікелевих сплавів
Eutalloy NiFec 10224	-	Cr - 0.5; B - 1.5; Si - 2; Ni - решта	Рекомендований для нанесення корозійно- та зносостійких покриттів на штампи, чавунні колеса, випускні колектори, зубчасті колеса, а також виправлення дефектів лиття, корегування форми чавунних виливок
Eutalloy UltraAloy 10611	~2,2-125/20	Матриця (50 %) C - 0.1; Cr - 25; B - 1.7; Si - 1.1; Ni - решта, WC - 50 %	Прес-форми для пустоїтої цегли, шнеки транспортерів, обладнання для виробництва брикетів із руди, алюмінієві насоси для подачі штаму, лопатки для змішування

Продовження додатку В

1	2	3	4
Eutalloy ChromFec 10680	-	Cr – 2,5; B – 3,5; Si – 2; Ni – решта	Відновлення елементів форм у екстній промисловості, посадкових міщів під підшипники, кромки шпонкових з'єднань, сідла клапанів, штампувальний інструмент
Eutalloy 15999	-	Матриця (85 %) C – 0,8; Cr – 16; Fe – 3,3; B – 3,3; Si – 4,2.; Ni – решта. WC – 15 %.	Для термітного напилювання з одночасним плавленням нелегованих, низько- та високолегованих сталей і відповідних типів сталевого лиття, а також чавунів і нікелевих сплавів
Eutalloy SF 15211	~2.12-125 38	Матриця (40 %) Cr – 16; B – 3,3; Si – 4,2.; Ni – решта. WC – 60 %	Для нанесення покриттів на нелеговані, низько- та високолеговані сталі, чавун та нікелеві сплави. Головки пресувальних гвинтів у цетельній промисловості, шифти, дробарки, напрямні ролики, головки, штами та ніжескрепера
Eutalloy SF 15285	~2.16-125 38	C – 0,5; Cr – 12; Fe – 3; B – 2; Si – 3,5; Ni – решта	Для нанесення покриттів на вали, опорні частини валів, втулки, напрямні ролики, поршні насосів, цапфи, ексцентрики, проляжки, скребки
Eutalloy SF 15296	~2.16-125 20	Cr – 15; B – 2,7; Si – 4,3; Ni – решта	Для нанесення покриттів на нелеговані, низької та високолеговані сталі, чавун та нікелеві сплави

Продовження додатку В

1	2	3	4
Металеві порошки для напилювання з подальшим оплавленням			
Eutalloy RW 8093	~2.22-125/38	C – 0.2; Cr – 19; Ni – 28; Fe – 2; Mo – 6; B – 3.2; Si – 3.2; Co – решта	Корозійностійкі покриття на робочі поверхні валів, плунжерів, корпуси насосів, трубопроводи та зафірна арматура.
Eutalloy RW 12112	–	Матриця (65 %) Ni – 69; Cr – 15; Co – 6; B – 3.3; Si – 4.2; Ni – решта; WC – 35 %.	Деталі миксерів, шнеків, транспортерів у галузі цементної та керамічної промисловості.
Eutalloy RW 12494	~2.12-125/38	C – 0.5; Cr – 12; Fe – 2.5; B – 2; Si – 3; Ni – решта.	Зносостійкі покриття для валів, плунжерів, порцневих стрижнів, лопатки мішалок, вентилятори. Деталі машин для змішування, пробійники, штампн, водомірні рейки, роликки і валки.
Eutalloy RW 12495	–	Ni – 76; Cr – 13; B – 3.4; Si – 4.2	Для нанесення щільного покриття на промивні колонни (буріння нафтових свердловин), обрівні штампн, плунжери, гідроциліндри.
Eutalloy RW 12496	~2.16-125/38	Ni – 74; Cr – 15; B – 3.2; Si – 4.0	Покриття забезпечує високу стійкість при терті метал-метал, абразивну стійкість при абразивному зношуванні, високу корозійну стійкість.
Eutalloy RW 12497	~2.14-125/38	C – 0.5; Cr – 16; Fe – 2.5; Mo – 3.5; Cu – 2; B – 8; Si – 3; Ni – решта	Для нанесення покриттів на сталі. Робочі поверхні ущільнювачів захисних гільз для насосів і гідротурбін, а також деталі, що експлуатуються в умовах високої вологи.

Продовження додатку В

1	2	3	4
Eutalloy RW 12999	-	Матриця (60 %) C – 0,4; Cr – 13,8; Co – 11,8; B – 3,4; Si – 4,5; Ni – решта. WC – 40 %.	Для нанесення покриттів на шнеки пресів і конвеєрів, деталі змішувачів і вентиляторів, деталі машин для видобутку і переробки піску.

Порошки для холодного напилювання

RotoTec CoroResist 19300	~6.5–125/38	C – 0,03; Si – 0,8; Mn – 0,2; Cr – 18; Ni – 10; Mo – 2,5; Fe – решта.	Для нанесення покриттів на нелеговані, низько- та високолеговані сталі і відповідні види лиття. Деталі хімічних установок і машин.
RotoTec HardTec 19400	-	C – 0,2; Si – 1,5; Mn – 1,5; Cr – 16; Ni – 1,5; Fe – решта.	Для нанесення покриттів на нелеговані, низько- та високолеговані сталі і відповідні види лиття. Деталі поршнів пресів, плунжери, опорні частини моторів та захисні гільзи валів.
RotoTec Xuper FrixTec 19800	~8.4–125/38	Sn – 7; Cu – решта	Для газоподуменевого напилювання без оплавлення низьколегованих сталей і мідних сплавів, сплавів рафінованого цинку, легких металів, нікелевих і кобальтових сплавів.
RotoTec FrixTec 19850	~8.1–125/38	Al – 10; Cu – решта.	Підшипники ковзання, опори підшипників ковзання в опорних роликах, опори затворів, шківів, поршні, вкладиші підшипників з'єднувальних вилок.
RotoTec DuroTec 19910	~2.10–125/38	Cr – 10; B – 1; Si – 3; Ni – решта	Напрямні, поршні, корінні цапфи валів і осей, робочі поверхні сальників і поверхні ковзання інструментів, поршневі стрижні.

Продовження додатку В

1	2	3	4
RotoTec 19985	-3.2-125/38	Cr – 15; Fe – 7; Ni – решта	Цапфи підшипників ковзання, опори кулькових підшипників та підшипників кочення електромоторів, опори валів з пазами під пружини або під шпонку, отвори в шитах і редукторах, несучі і напрямні поверхні.
RotoTec	-	Матриця (65 %) C – 0,3; Cr – 11,8; Cu – 0,7; Mn – 0,7; Si – 2,2; Fe – 6; Cu – 0,7; Ni – решта. WC – 35 %.	Поверхні ковзання і напрямні деталі, які працюють в умовах зношування, такі як скребки, деталі змішувачів, гриферні пластини та приводні валки для текстильних і паперових полотен.
ProXon 21021	-5.4-125/38	Al – 6; Mo – 6; Ni – решта	Використовують як прошарок для інших порошків, опори пресів, кільця, поверхні ковзання, робочі і напрямні допатки.
ProXon 21055	-	Cr – 25; 8 – Al; Fe – решта	Прошарок перед напилюванням зносостійких покриттів.
ProXon 21071	-8.2-125/38	Al – 10; Si – 0,6; Fe – 2; Cu – решта	Для виправлення дефектів на бронзових деталях: покриття вкладишів і цапф підшипників, покриття поверхонь ковзання, таких як поршні втулки, заслонки, інструменти, деталі машин, шампи і матриці глибокої витяжки.
RotoTec 29230LT	-	Zn – 95,5	Для виправлення дефектів на бронзових деталях: покриття вкладишів і цапф підшипників, покриття поверхонь ковзання, таких як поршні втулки, заслонки, інструменти, деталі машин, шампи і матриці глибокої витяжки.

Продовження додатку В

Керамічні порошки для холодного напилювання

1	2	3	4
MetaCeram 28020	~12.2-63/15	Al_2O_3 – 97; TiO_2 – 3	Електроізоляція деталей машин, які знають термічної дії, як струмопровідні деталі зварювальних апаратів. Покриття з високою зносостійкістю в сальникових, манжетних, кільцевих ущільнювачах на плунжерах і валах.
MetaCeram 28060	~12.4-63/15	Al_2O_3 – 60; TiO_2 – 40;	Деталі ткацьких машин: ролики, галсти, нитководи.
MetaCeram 28095	~1.5-75/30	C – 0,15; Fe – 0,1; Мо – решта	Робочі поверхні ущільнювачів, опорні поверхні валів, напрямні шпинделів, напрямні станків, циліндри, поршні синхронізуючі кільця.

ДОДАТОК Г

Хімічний склад та рекомендації із застосування порошків фірми Хеганес (Швеція)

Марка порошку	Розмір частинок, мкм	Хімічний склад, %								Твердість, HV	Примітки
		C	Si	B	Fe	Cr	Ni	Mo	інші		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Порошки для газополуменевого напильовання

1240-00	36-106	0,25	3,5	1,6	2,5	7,5	Основа	-	-	380	Покриття для відновлення плунжерів, підшипників, валів, поршнів, клапанів і роторів з високою вимогою до шорсткості поверхні
1340-00	45-125										
1245-00	36-106	0,35	3,7	1,8	2,6	8,9	Основа	-	-	450	Захист від зношування підшипників, клапанів дизельних двигунів, посадкові місця деталей, ролики, шпоки, вентилі, шнеки, лопатки і тощо
1345-00	45-125										
1250-00	36-106	0,45	3,9	2,3	2,98	11,0	Основа	-	-	570	Для збільшення зносостійкості додають порошки карбїду вольфраму
1350-00	45-125										
1355-20	45-125	0,55	4,0	3,4	2,7	16,0	Основа	3,0	Cu-3,0	700	
1260-00	36-106	0,75	4,3	3,1	3,7	14,8	Основа	-	-	790	
1360-00	45-125										
1360-20	45-125	0,90	4,3	3,3	4,2	16,3	Основа	-	-	820	
625	20-53	0,03	0,4	-	0,75	21,5	Основа	9,0	Nb-3,6	200	-
C 276-m	20-53	0,12	0,5	-	3,0	15,5	Основа	16,0	W-3,8 Co-2,0	260	-
1616-02	20-53	0,20	1,0	-	0,5	20,0	Основа	-	Mn-0,75	280	Прощарок для керамічних покриттів

Продовження додатку Г

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1660-02	20-53	0.75	4,3	3,1	3,7	14,8	Основа		-	780	Для покриттів з високими вимогами до щільності. Лопатки парових і газових турбін
1660-22	20-53	0.90	4,3	3,3	4,2	16,3	Основа		-	820	

На основі кобальту

2628-02 Stellit21	20-53	0,25	0,9	1,5	27,0	2,5	Основа	5,5	-	300	Застосовуються для захисту від корозії і окиснення, мають підвищену жарячу твердість
2637-02 Stellit6	20-53	1,1	1,0	1,5	28,5	1,5	Основа	-	4,4	380	
2641-02 Stellit12	20-53	1,4	1,1	1,0	28,5	1,5	Основа	-	8,0	420	
НВ400 Tribalkoy	15-45	≤0,05	2,7	0,5	9,0	0,5	Основа	29,5	-	500	

На основі заліза

316L	20-53	≤0,03	0,8	Основа	17,0	12,0	2,5	-	1,5	160	Застосовуються як зносостійкі покриття
410L	20-53	≤0,03	0,5	Основа	12,5	-		-	0,1	220	
3650-02	20-53	≤0,05	1,3	Основа	28,0	16,0	4,5	-	0,8	500	

ДОДАТОК Д

Хімічний склад і властивості порошків для напилювання фірми

ПЛАЗМА – ТЕХНІК АГ (Швейцарія)

Позначення	Зернистість	Хімічний склад	Температура плавлення, °С	Мікротвердість
1	2	3	4	5
ПЛАЗМАТЕКС–Нікель	КМ-20	Ni	1450	400
ПЛАЗМАТЕКС–Хром	КМ-20	Cr	1890	500
ПЛАЗМАТЕКС–Вольфрам	КМ-20	W	3410	800
ПЛАЗМАТЕКС–Титан	КМ-20	Ti	1660	400
ПЛАЗМАТЕКС–Молибден	КМ-20 дрібний	Mo	2625	600
ПЛАЗМАТЕКС–ОТ 3	КМ-40 КМ-20	Оксид алюмінію + оксид титану 3 %	2030	2600
ПЛАЗМАТЕКС–ОТ 13	КМ-40 КМ-20	Оксид алюмінію + оксид титану 13 %	2030	2400
ПЛАЗМАТЕКС–ОС 2	КМ-20	Оксид алюмінію + оксид хрому 2 %	2050	2800
ПЛАЗМАТЕКС–ОСR	КМ-20	Оксид хрому	2275	2600
ПЛАЗМАТЕКС–ОНZ 35	КМ-20	Оксид гафнію + оксид цирконію 3–5 %	3000	
ПЛАЗМАТЕКС–СWV 12	КМ-40	Карбід вольфраму + кобальт 12 %	2600	1800

Продовження додатку Д

1	2	3	4	5
ПЛАЗМАТЕКС-CWV 20	KM-40	карбіди вольфраму-кобальт 20 %	2600	1700
ПЛАЗМАТЕКС-CWL 6	KM-40 KM-20	карбіди вольфраму-кобальт 6 %	2600	1800
ПЛАЗМАТЕКС-CWL 12	KM-40 KM-20	карбіди вольфраму-кобальт 12 %	2600	1800
ПЛАЗМАТЕКС-CWL 20	KM-40 KM-20	карбіди вольфраму-кобальт 20 %	2600	1700
ПЛАЗМАТЕКС-CCR 7525	KMC (KMS)	карбіди хрому 75 %-NiCr 80:20 25 %	2200	--
ПЛАЗМАТЕКС-NiAl 73	KMC (KMS)	нікель 70%-алюміній 30 %	1638	--
ПЛАЗМАТЕКС-TiNi 46	KMC (KMS)	ядро титана 40%-нікель 60 %	1200	--

Позначення: CWV – порошок карбіду вольфраму плакованого нікелем;

CWL – порошок твердого сплаву марки BK

ДОДАТОК Е

Властивості та рекомендації з обробки і застосування покриттів із порошків для напилювання фірми ПЛАЗМА – ТЕХНІК АГ (Швейцарія)

Позначення	Властивості	Вид обробки	Галузь застосування
1	2	3	4
ПЛАЗМАТЕКС–Нікель	В'язкість, стійкість до корозії	Шліфовка	Напилювання покриттів на деталі насосів для хімічної промисловості.
ПЛАЗМАТЕКС–Хром	Середня твердість, відносно стійкий проти окиснення	Точіння, шліфовка	Покриття на підшипники, вали, глибокі посадки.
ПЛАЗМАТЕКС–Вольфрам	Теплостійкість, жароміцність	Точіння, шліфовка	Жаростійкі прошарки на деталі ракет.
ПЛАЗМАТЕКС–Титан	В'язкість, жароміцність, спец. легкість	Шліфовка	Покриття на деталі двигунів внутрішнього згорання, деталі ракети та в хімічній промисловості.
ПЛАЗМАТЕКС–Молибден	Твердість, в'язкість, добрі антифрикційні властивості	Шліфовка	Покриття на поверхні ковзання і ходові посадки, ущільнювачі для гідравліки.
ПЛАЗМАТЕКС–ОГ 3	Твердість, в'язкість, щільність	Шліфовка	Покриття на деталі машини текстильної та паперової промисловості.
ПЛАЗМАТЕКС–ОГ 13	В'язкість, твердість, ніж ОГ 3 – дуже щільні	Притирання шліфовка	Покриття на деталі текстильної та хімічної промисловості, а також як в'язко-тверді прошарки.
ПЛАЗМАТЕКС–ОС 2	Твердість, в'язкість, висока зносостійкість	шліфовка	Покриття на деталі насосів, ковзаючі кільця. Прошарки теплозахисні.
ПЛАЗМАТЕКС–ОСР	Твердість, висока зносостійкість, щільність, хороша теплопровідність	шліфовка	Покриття на деталі насосів, ковзаючі кільця, прошарки на посадочні втулки валів.

Продовження додатку Е

1	2	3	4
ПЛАЗМАТЕКС-ОНЗ 35	Висока твердість	Шліфовка	Покриття на деталі ракетної техніки і конструкції ядерної енергетики
ПЛАЗМАТЕКС-СWV 12	В'язко-твердий	Шліфовка	Зносостійкі покриття на плунжери, кільця циліндрів
ПЛАЗМАТЕКС-СWV 20	В'язко-твердий	Шліфовка	Покриття, стійкі до ерозії та злищування
ПЛАЗМАТЕКС-СWL 6	В'язко-твердий	Шліфовка	Покриття, стійкі до стирання в змішувачах різного типу
ПЛАЗМАТЕКС-СWL 12	В'язко-твердий	Шліфовка	Покриття на деталі двигунів автомобільного транспорту
ПЛАЗМАТЕКС-СWL 20	В'язко-твердий	Шліфовка	Покриття, стійкі до ерозії
ПЛАЗМАТЕКС-ССР 7525	Твердість, стійкість до крихкості та до сфраних з'єднань	Шліфовка	Покриття, стійкі до ерозії та корозії
ПЛАЗМАТЕКС-NiAl 73	Зносостійкість, теплостійкість	Шліфовка	Прошарок при напилюванні оксидів і карбідів
ПЛАЗМАТЕКС-TiNi 46	Зносостійкість, теплостійкість	Точіння, шліфовка	Прошарки при напилюванні покриттів на деталі ракетної техніки

Деякі теплофізичні властивості елементів

Символ	Ентропія S_{298} , Дж/моль К	Темпера- тура фазового переходу, К	Ентальпія фазового переходу, Дж/моль	Ентропія фазового переходу, Дж/моль К	Зміна теплосності при фазовому переході ΔS , Дж/моль К
Ag	42,5513	1235,08	11 296,8	9,1466	1,5388
Al	28,3215	933,60	10 711,04	11,4728	-2,2082
Au	47,4884	1337,58	12 552	9,3841	0
C	5,7423	4765,3	117 369	24,63	0
Co	30,04	694,99	427,59	0,6153	0
		1768	16 200	9,1629	0,8962
Cr	23,5429	2180	21 004,00	9,6349	-10,7118
Cu	33,1498	1358,02	13 263,28	9,7666	1,5383
Fe	27,2797	1184,8	1 012,87	0,8549	-7,682
		1667,5	825,78	0,4953	2,183
		1811	13 806	7,6241	4,654
Hf	43,56	2016	5 860,29	2,9069	-6,6207
		2506	27 196	10,8524	5,5565
La	56,9024	550	364,01	0,6618	-0,569
		1134	3 121,26	2,7524	4,515
		1193	6 196,5	5,1941	-5,23
Mo	28,56	2896	37 479,78	12,9419	-10,5181
Nb	36,27	2750	30 000	10,9091	0,556
Ni	29,7955	1728,3	17 479,82	10,1139	4,2676
Pb	64,7851	600,65	4 773,94	7,9480	1,1862
Pt	41,6308	2042,1	22 175	10,8589	-0,8385
		388,360	1 721	4,4315	6,5021
Si	18,8196	1687	50 208	29,7617	-2,0264
Ta	41,4718	3258	36 568,16	11,2241	-2,0705
Ti	30,648	1155	4 170	3,6104	-5,0272
		1941	14 146	7,288	8,4656
V	30,89	2183	21 500	9,8488	2,3597
W	32,6176	3695	52 313,69	14,1580	0,29
Zn	41,6308	692,73	7 322	10,5698	1,6646
Zr	39,1809	1139,45	4 103,3	3,6011	-6,3138
		2127,85	20 997,77	9,8681	6,0320

Фізичні властивості деяких елементів

Елемент		Густина, г/см ³	Температура плавлення, °C	Температура кипіння, °C
Назва	Символ			
Срібло	Ag	10,50	960,8	2212
Алюміній	Al	2,70	660,1	2467
Золото	Au	19,32	1063,0	2807
Кобальт	Co	8,84	1493,0	2960
Хром	Cr	7,19	1890,0	2672
Мідь	Cu	8,96	1083,0	2567
Залізо	Fe	7,874	1539,0	3050
Лантан	La	6,162	920,0	3450
Калій	K	0,862	63,55	—
Магній	Mg	1,74	651,0	1095
Молибден	Mo	10,21	2620,0	4639
Ніобій	Nb	8,57	2500,0	4744
Натрій	Na	0,9725	97,83	—
Нікель	Ni	8,9	1453,0	2900
Платина	Pt	21,45	1769,0	3800
Свинець	Pb	11,336	327,4	1475
Олово	Sn	7,2984	231,9	2620
Тантал	Ta	16,60	2996,0	5358
Титан	Ti	4,505	1665,0	3282
Ванадій	V	6,1115	1900,0	3407
Вольфрам	W	19,3	3410,0	5657
Цирконій	Zr	6,45	1862,0	4409
Цинк	Zn	7,133	419,5	906
Кремній	Si	2,328	1423,0	—
Графіт	C	2,265	Випаровується	—
Бор	B	2,34	2300,0	—

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

А. М. Степанчук, І. І. Білик

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАПИЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Підписано до друку 28.10.2016 р. Формат 60x84 1/16.
Друк лазерний. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 13,28. Тираж 300 прим.

ТОВ «Видавництво «Центр учбової літератури»
вул. Електриків, 23 м. Київ 04176
тел./факс 044-425-01-34
тел.: 044-425-20-63; 425-04-47; 451-65-95
800-501-68-00 (безкоштовно в межах України)

Свідчення про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 4162 від 21.09.2011 р.