

Великобритании N 2047267, кл. С 01 L 1/02, 1979 г.)

[5]. Патент РФ № 2249029 . C10L .B01F 7/12, 7/28 1/32 от 27.03.2005 Водо-угольное топливо на основе каменно-угольных частиц 1-10 мм [6]. Деулин. Е.А. Физика Вакуумной Механики. - М. Горячая линия -Телеком» 2018. 282с. [7]. Патент РФ.№ 2 444 561 C1 Способ получения наноструктурированного топлива от 10.03.2012

[8]. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах,- М.: Металлургия, 1974.

[9]. Розанов Д.Н. Вакуумная техника, ;, Учебник для вузов –М.- Высш. шк. 1980.-320с

[10]. Данилов А.П. Энергия вакуума, относительно теории поглощения энергии // Уголь. 2016. № 2. С. 93-95. URL: <http://www.ugolinfo.ru/Free/022016.pdf> (дата обращения: 15.01.2019).

Literature

[1]. Vasyuchkov Y. F. Extraction of coal methane to obtain a gas fuel Уголь12-2018 page 77-78. [2]. Coalbed Methane Extraction: Detailed Study

Report/2010 EPA-820-R10-022.URL: [http // / large.stanford.edu /](http://large.stanford.edu/) [3]. Patent RF № 2 178455 ., C10L 1/32 from 20.01.2002 g Hydrocarbon fuel "ECOWOOT" on the basis of stone-coal particles from 3 µm. [4]. Hydrocarbon fuel UK Patent N 2047267, class C 01 L 1/02, 1979.)

[5].Patent RF № 2249029 . C10L .B01F 7/12, 7/28 1/32 from 27.03.2005 Hydrocarbon fuel on the basis of stone-coal particles 1-10 mm [6]. Deulin.E. A. Physics Of Vacuum Mechanics. - М. Hotline-Telecom " 2018. 282s. [7]. The patent of the Russian Federation. No. 2 444 561 C1 a Method of producing nanostructured fuel 10.03.2012

[8]. Geld P. V., Ryabov R. A. Hydrogen in metals and alloys, М.: metallurgy, 1974.

[9]. Rozanov D. N. Vacuum technology: Textbook for universities –М - Higher. SHK. 1980.-320S .

[10]. Danilov A. P. Energy of vacuum, with respect to the theory of energy absorption // Coal. 2016. No. 2. P. 93-95. URL: <http://www.ugolinfo.ru/Free/022016.pdf> (date accessed: 15.01.2019).

*Ж.В.Еремеева¹, Р.А.Скориков², В.Ю.Лопатин¹,
Н.Д. Нгуен¹, А.И. Кондралова,² Н.М. Ниткин³
НИТУ МИСис, ПАО КБ-Туполев, Московский политех*

УДК 621.762

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРОВ И ВИДА СМЕШИВАНИЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УПЛОТНЯЕМОСТЬ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В настоящее время порошковые материалы применяются практически во всех известных отраслях науки и техники, без них не может обойтись автомобильная промышленность и металлообработка, медицина и ядерные исследования. Это широкая гамма конструкционных и инструментальных материалов, материалов специального назначения, которые обладают высокой жаростойкостью, износостойкостью, стойкостью в агрессивных средах. Благодаря хорошей формуемости порошка, конфигурация получаемых из него изделий может быть максимально приближена к конфигурации готовой детали, что сводит к минимуму обработку резанием, что в итоге приводит к снижению затрат труда и материалов на изготовление деталей. Производство порошковых изделий отличается незначительным количеством технологических операций и легко поддается автоматизации. Порошковая металлургия особенно эффективна при больших масштабах производства различного типа конструкционных деталей (шестерни, втулки, крышки и многих других).

Кроме того, немаловажными преимуществами порошковой металлургии являются ее экологическая чистота и повышение производительности труда, что, несомненно, перспективнее традиционных технологий, где имеются значительные отходы, а также загрязняется вода, атмосфера и окружающая среда.

Быстрое развитие порошковой металлургии и непрерывно расширяющаяся номенклатура материалов и изделий, получаемых с ее использованием, стимулируют изучение их строения и свойств, во многом отличающихся от соответствующих характеристик даже аналогичных по составу литых металлов и сплавов. Это отличие объясняется особенностями химического состава и строения исходных порошков, а также специфических способов их обработки.

Основным порошковым материалом общемашиностроительного назначения является порошковая сталь, преимущественно получаемая из порошков железа и углерода. Отличительная черта таких материалов – наличие неравенства концентраций компонентов в различных точках порошкового тела, которое может иметь место либо только в исходном состоянии и на промежуточных этапах, либо сохраняться до конца спекания. Применение этих материалов для изготовления широкой номенклатуры деталей для различных отраслей машиностроения ограничено вследствие трудностей обеспечения высоких и стабильных механических свойств.

Характеристики используемых материалов

Исследуемые железоуглеродистые материалы изготавливали из порошков на основе железа отечественного производства ПЖРВ 2.200.28 , полученного на ПАО Севресталь.

Основным легирующим элементом карандашного ГК-1 (ГОСТ 4404-78 [99]), исследуемых материалов является углерод, соответствующего нормам, указанным в таблице 1 вводимый в шихту в виде графита

Таблица 1

ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРАНДАШНОГО ГРАФИТА ГК-1

Зольность, %, не более	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	0,5
Выход летучих веществ, в том числе от флотореагентов, %, не более	0,5
Массовая доля остатка на сетке № 0063, %, не более	0,5

Первым критерием выбора наноразмерных частиц была низкая химическая активность. Наноразмерные частицы при нагревании до температур спекания формовок не должны были взаимодействовать с железом и углеродом. Вторым критерием выбора была форма наноразмерных частиц. Были выбраны частицы максимально отличающиеся по форме.

Таким образом, были выбраны следующие материалы:

- углеродный наноматериал «Таунит» (форма частиц - нитевидная);

- нанодисперсный порошок Al_2O_3 (форма частиц - сферическая);
- нанодисперсный порошок Si_3N_4 (форма частиц – оскольчатая и игольчатая).

Углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы УНМ микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок (рисунки 1 и 2). Производится УНМ «Таунит» в ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов. Основные параметры УНМ «Таунит» приведены в таблице 2

Таблица 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ УНМ «ТАУНИТ»

Наружный диаметр, нм	20-70
Внутренний диаметр, нм	5 - 10
Длина, μm	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, $г/см^3$	0,4-0,6
Удельная геометрическая поверхность, $м^2/г$	120 - 130 и более

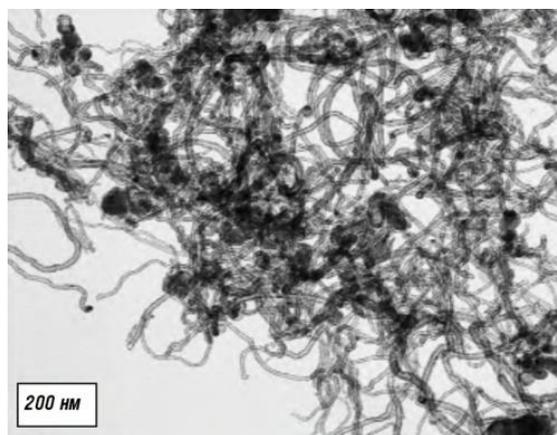


Рисунок 1 – Снимок нитей УНМ «Таунит»

Благодаря своему строению нити УНМ «Таунит» практически не растворяются в железе при спекании порошковых формовок.

В работе использовался нанодисперсный порошок оксида алюминия (смесь δ и θ фаз) производства компании «Плазмотерм» г. Москва.

Основные характеристики нанодисперсного порошка оксида алюминия представлены в таблице 3. Данный порошок получен сжиганием порошка алюминия в воздушной плазме. Частицы порошка имеют правильную сферическую форму (рисунок 2).

Таблица 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Размер частиц, нм	60-120
Удельная геометрическая поверхность, $м^2/г$	12-25
Общий объем примесей, %	0,5
Насыпная плотность, $г/см^3$	0,1-0,2

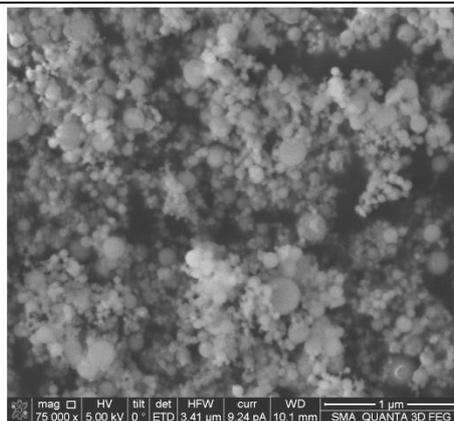


Рисунок 2 – Снимок с РЭМ наночастиц оксида алюминия.

В работе также использовался нанодispersный порошок нитрида кремния производства компании «Плазмотерм» г. Москва. Характеристики нанодispersного порошка

нитрида кремния представлены в таблице 4. Частицы порошка имеют оскольчатую либо игольчатую форму (рисунок 3).

Таблица 4

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА КРЕМНИЯ

Размер частиц, нм	11-25
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	60-135
Общий объем примесей, %	0,2

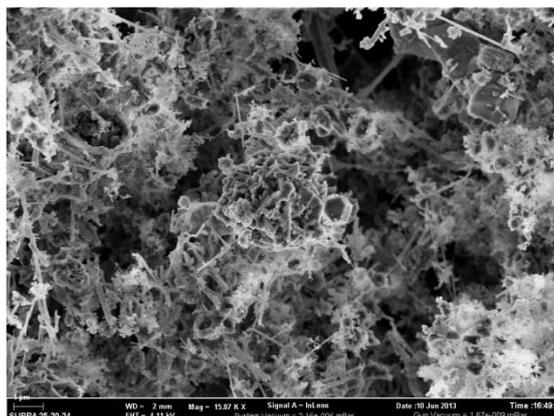


Рисунок 4 – Снимок с РЭМ наночастиц нитрида кремния

Технологический процесс изготовления порошковых образцов состоял из следующих основных операций:

- отжиг железного порошка
- приготовление и смешивание компонентов шихты;
- статическое холодное прессование (СХП);
- гомогенизирующее спекание в вакууме.

Поскольку в состав шихты входили нанодispersные порошки, равномерное размешивание которых является достаточно сложной задачей, были предложены для сравнения три технологии смешивания:

1) Смешивание в двухконусном смесителе ZH10 периодического центробежного действия объемом 10 литров. Наиболее широко применяющийся тип смешивания. Отличается низкой интенсивностью перемешивания и высокой получаемой неоднородностью состава. Время смешивания – 60 минут.

2) Смешивание в планетарно-центробежной мельнице «Pulverisette 5». Данный метод отличается высокой интенсивностью и получаемой однородностью состава. При этом порошок железа сильно наклепывается, что затрудняет его прессование, но существенно активизирует процесс спекания. Данный тип смешивания применяется редко из-за своей сложности. Время смешивания – 10 минут.

3) Раздельное двухступенчатое смешивание.

- Стадия первая – смешивание графита с нанодобавкой в нужной пропорции в жидкой среде под действием ультразвука на ультразвуковой установке типа УЗВД-6, запитанной от генератора УЗГ-3-4. На данной стадии целью является разрушение конгломератов наноразмерных частиц, измельчение частиц графита и получение однородной смеси графит-наночастицы. Время смешивания – 20 минут.

- Стадия вторая – перемешивание полученной смеси графит-наночастицы с

железным порошком в установке «TURBULA C2.0». Смешивание в данной установке отличается высокой интенсивностью и получаемой однородностью состава. При этом практически отсутствует наклеп порошка. Время смешивания – 30 минут.

Образцы изготавливались односторонним прессованием с применением стеарата цинка в качестве смазки для уменьшения трения между прессовкой и стенками матрицы. Статическое холодное прессование осуществлялось на гидравлическом прессе 50Т в лабораторных пресс-формах из сталей X12М. Твердость поверхностей инструментальной оснастки после термообработки составляла 55-62HRCэ.

Микроструктурный анализ и последующее фотографирование проводили на оптических микроскопах «NEOPHOT-21».

Текучесть измерялась по ГОСТ 20899-98 [102]. Замерялось время истечения 50г шихты из калиброванной воронки (прибора Холла) с диаметром отверстия 2,5мм.

Насыпная плотность измерялась по ГОСТ 19440-94 [103] с использованием воронки с диаметром отверстия 2,5 мм стаканчика объемом 17,6 см³ и лабораторных весов AND GR-202.

Общая пористость определялась по ГОСТ 18898-89 [104], путем измерения массы изделия на воздухе и после закрытия поверхностных пор на воздухе и в воде с последующим определением их объема и плотности.

В опытах использовались лабораторные весы AND GR-202 с точностью измерения до 0,0001г.

Обсуждение полученных результатов

Технологические операции смешивания, прессования и спекания являются важнейшими в технологии порошковой металлургии, т.к. они определяют структуру и свойства материала. Каждая из этих операций имеет определяющее значение на качество изделий.

На операции смешивания отдельные порошки должны превратиться в гомогенно-однородную порошковую смесь. Для этой операции важно правильно подобрать вид смешивания, его режимы и оборудования.

На операции прессования требуется получить плотную прессовку с равномерно распределенной пористостью, без осыпания кромок, расслоенных трещин и других дефектов.

Задача спекания состоит в получении изделий с заданными размерами, поэтому для каждой порошковой смеси необходимо знание закономерностей, которыми определяется ход уплотнения при данной операции и его конечный результат. Это необходимо для управления процессом спекания на производстве.

Смешивание – приготовление однородной механической смеси металлических порошков различного химического и/или

гранулометрического состава или смеси металлических порошков с неметаллическими компонентами.

Задача смешивания – превратить совокупность частиц при их начальном произвольном расположении между собой в макрооднородную смесь. Чаще всего под произвольным расположением подразумевается две или более совокупности разных порошков, приведенные в соприкосновение друг с другом.

На результат смешивания и время получения требуемой смеси влияет очень большое количество факторов: форма и средний размер частиц, гранулометрический состав (общий и отдельные по компонентам), число смешиваемых компонентов, соотношение их количеств, плотности компонентов и степень их различия, коэффициент трения между частицами, их способность к агрегации и даже степень изменения грансостава при смешивании.

Помимо этого на результаты смешивания оказывает влияние конструкция смесителя, поскольку она определяет скорость и траектории движения частиц, а также характер их взаимодействия.

Слишком большое время процесса приводит к нежелательному измельчению частиц порошка или даже к их взаимодействию.

Смеси порошковых сталей можно готовить в мельницах шаровых и планетарных, что упрощает аппаратное оформление технологической цепочки изготовления того или иного порошкового изделия. Однако в этих аппаратах может наблюдаться нежелательное измельчение частиц или даже их взаимодействие.

Если возникает задача смешивания компонентов, количества которых в смеси сильно отличаются, то сначала готовят вспомогательную смесь, называемую лигатурой, в которой соотношение компонентов близко к 50:50. Затем к этой смеси добавляют оставшийся порошок.

В работе для оптимизации смешивания его проводили в двухконусном смесителе, планетарно-центробежной мельнице, и предварительное смешивание графита с нанодобавкой в ультразвуке + окончательное смешивание всей смеси в установке "Турбула".

При экспериментальном изучении процесса смешивания для полученной шихты определяли текучесть, насыпную плотность и коэффициент неоднородности по углероду. Результаты исследований представлены в таблице 3.1.

Контроль содержания графита производился химическим анализом по десяти пробам, коэффициент неоднородности К определялся как отношение среднеарифметической суммы абсолютных отклонений содержания графита в каждой пробе к его расчетному значению.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШИХТЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ И СПОСОБОВ СМЕШИВАНИЯ

Свойства	ШИХТА											
	0,05% Al ₂ O ₃			0,1% Al ₂ O ₃			0,2% Al ₂ O ₃			0,5% Al ₂ O ₃		
	ДК С	УЗ+ Т	ПЦ М	ДК С	УЗ+ Т	ПЦ М	ДК С	УЗ+ Т	ПЦ М	ДК С	УЗ+ Т	ПЦ М
Насыпная плотность	2,8	2,78	3,32	2,83	2,85	3,28	2,87	2,84	3,11	2,88	2,82	2,96
Текучесть	35,8	33,9	38,1	35,8	35	38,6	35	35,4	38,8	35,4	35,8	39,1
Неоднородность шихты (К)	0,12	0,03	0,04	0,18	0,05	0,07	0,22	0,05	0,08	0,3	0,07	0,09
	0,05% Таунит			0,1% Таунит			0,2% Таунит			0,5% Таунит		
Насыпная плотность	2,80	2,85	3,38	2,81	2,82	3,27	2,83	2,80	3,15	2,80	2,76	2,91
Текучесть	36	34,6	38,5	36,3	34,8	39,1	37,4	35,1	39,5	37,8	35,9	40,6
Неоднородность шихты (К)	0,13	0,02	0,03	0,18	0,04	0,07	0,23	0,05	0,07	0,31	0,06	0,09
	0,05% Si ₃ N ₄			0,1% Si ₃ N ₄			0,2% Si ₃ N ₄			0,5% Si ₃ N ₄		
Насыпная плотность	2,74	2,84	3,41	2,82	2,91	3,32	2,88	2,90	3,12	2,85	2,88	3,01
Текучесть	36,6	35,3	38,7	36,9	35,78	39,4	37,2	36,7	40,9	37,4	36,9	41,2
Неоднородность шихты (К)	0,14	0,03	0,05	0,16	0,03	0,06	0,21	0,04	0,08	0,27	0,06	0,09

Как видно из полученных результатов повышение концентрации нанодобавок ухудшают текучесть, так как наночастицы повышают трение между частицами железного порошка. Сильнее остальных ухудшает текучесть нитрид кремния, что объясняется осколчатой формой его частиц. При смешивании по схеме ультразвук + «Турбула» это влияние усиливается по сравнению со смешиванием в двухконусном смесителе, что объясняется гораздо более равномерным распределением наночастиц по поверхности частиц железного порошка.

На насыпную плотность концентрация наночастиц не оказывает существенного влияния.

Особо следует отметить, что смешивание в планетарно-центробежной мельнице повышает насыпную плотность, но из-за наклепа частиц ухудшает текучесть. Это связано со склепыванием частиц железного порошка и их укрупнением. При данном типе смешивания повышение концентрации нанодисперсных добавок оказывает уже более выраженное влияние - уменьшает насыпную плотность и ухудшает текучесть. Это можно объяснить тем, что большое количество наноразмерных частиц препятствует склепыванию частиц железного порошка

Так же из полученных зависимостей следует, что повышение концентрации наноразмерных частиц увеличивает коэффициент неоднородности

углерода. Это можно объяснить тем, что наноразмерные частицы становятся препятствием для намазывания графита на частицы железного порошка. Способ смешивания шихты тоже оказывает очень сильное влияние на коэффициент неоднородности углерода. Самый высокий коэффициент неоднородности наблюдается при смешивании в двухконусном смесителе, что объясняется его низкой интенсивностью перемешивания. Самый низкий коэффициент неоднородности наблюдается при смешивании по отдельной двухступенчатой технологии ультразвук + «Турбула». Это можно объяснить измельчением частиц графита на первой стадии и интенсивным перемешиванием шихты на второй стадии.

Прессованием в настоящее время производится подавляющее большинство продукции порошковой металлургии. Экспериментальное исследование процесса прессования проводили на цилиндрических образцах диаметром 12мм и массой 3г. Давление прессования составляло от 100 до 1000 МПа. На операции прессования были экспериментально получены зависимости относительной плотности прессовок от давления прессования и способа смешивания при введении в шихту наноразмерных частиц Si₃N₄, Al₂O₃ и УНМ «Таунит». Данные зависимости представлены на рисунке 5.

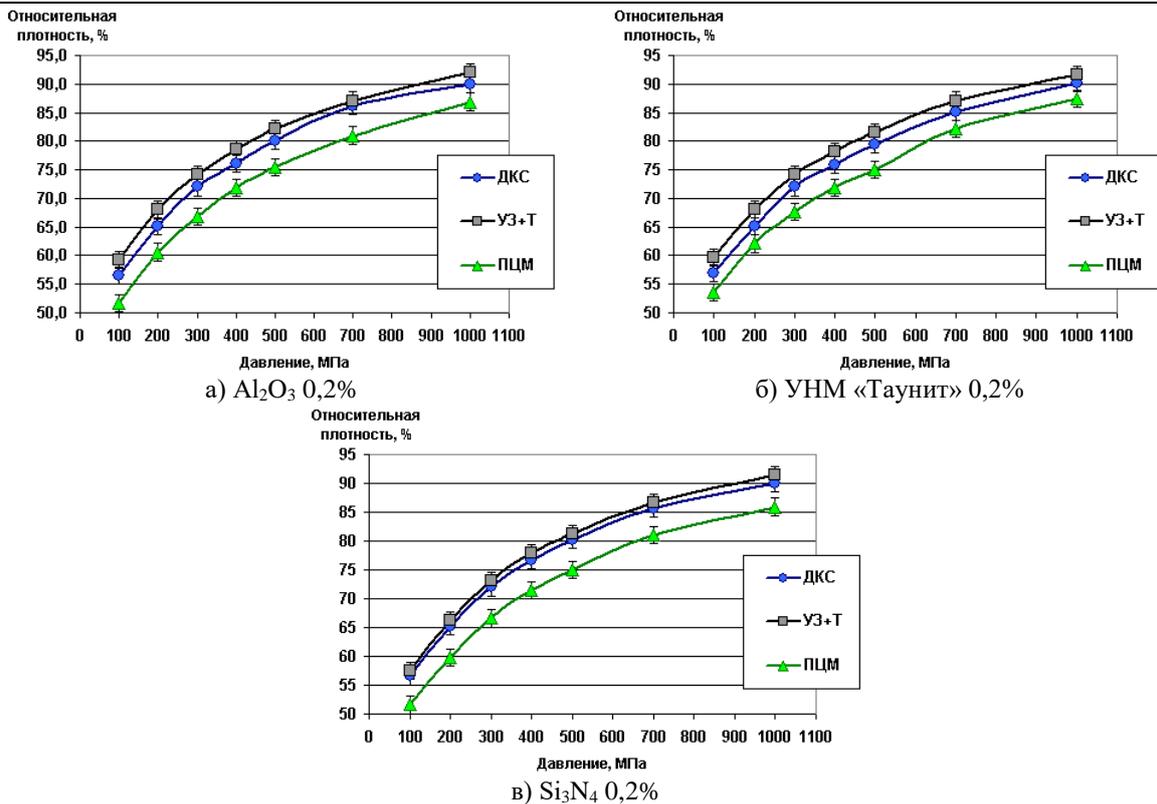


Рисунок 5 – Зависимость относительной плотности от давления прессования.

Из представленных зависимостей видно, что после смешивания в планетарно-центриробежной мельнице достигается меньшая относительная плотность при аналогичных значениях давления прессования. Это можно объяснить сильным наклепом частиц железного порошка. А большая относительная плотность достигается при раздельном двухступенчатом смешивании ультразвуком + «Турбула». Это можно объяснить более равномерным покрытием частиц железного порошка графитом.

Для описания механизма процессов прессования ранее были разработаны теории М.Ю.Бальшина, Г.М.Ждановича [3]. В этих теориях дан анализ условий контактного взаимодействия частиц и получены уравнения, связывающие плотность образцов с давлением прессования.

В рамках этих теорий наиболее приемлемым является уравнение прессования Агте-Петрдлика.

Данное уравнение наиболее хорошо описывает уплотнение большинства порошков в широком интервале давлений, и особенно в области малых давлений и малых плотностей прессовки. Уравнение Агте-Петрдлика удобно представить в виде:

$$\vartheta = \vartheta_0 + K \cdot P^m \quad (1)$$

где: ϑ_0 – относительная насыпная плотность; P – давление прессования;

K и m – константы, определяемые экспериментально.

При этом если $P = 0$, то $\vartheta = \vartheta_0$. Два коэффициента определяются методом наименьших квадратов из экспериментальных данных.

Обработка экспериментальных данных с применением вышеуказанного уравнения позволило получить значения коэффициентов K и m . Полученные уравнения представлены в таблице 6.

Таблица 6

УРАВНЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ ПО АГТЕ-ПЕТЕРДЛИКУ

Смешивание	Al ₂ O ₃ 0,2%	УНМ «Таунит» 0,2%	Si ₃ N ₄ 0,2%
ДКС	2,87+19,6*P ^{0,217}	2,83+ 20,8*P ^{0,209}	2,88+ 20,6*P ^{0,212}
УЗ+Т	2,84+ 22,8* P ^{0,199}	2,80+23,4*P ^{0,194}	2,9+21*P ^{0,21}
ПЦМ	2,64+16,8*P ^{0,235}	2,64+ 18,1*P ^{0,224}	2,64+ 16,8*P ^{0,234}

Результаты расчётов по уравнению Агте-Петрдлика с использованием экспериментально определённых значений насыпной плотности в сопоставлении с экспериментальными данными представлены на рисунках 6-8.

Сопоставление экспериментальных данных по зависимости плотности от давления прессования с результатами расчётов по уравнению Агте-

Петрдлика показали, что очень хорошее совпадение экспериментальных и теоретических кривых, независимо от типа смешивания и природы наноразмерных добавок. Отклонение в меньшую сторону от теоретических кривых наблюдается в зоне высоких давлений, отклонение в большую сторону в области средних давлений. Особенно это

заметно на образцах, содержащих нанодисперсный нитрид кремния.

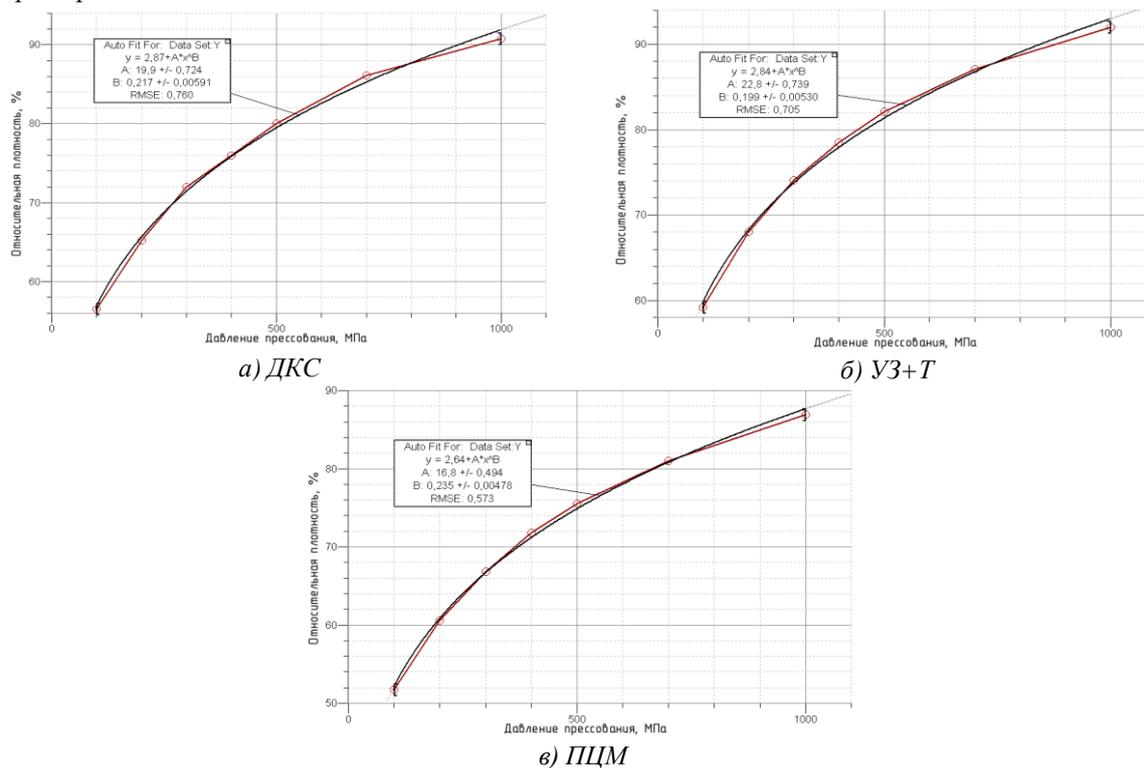


Рисунок 6 - Зависимость относительной плотности образцов от давления прессования состава с 0,2% НДП Al_2O_3 при различных способах смешивания

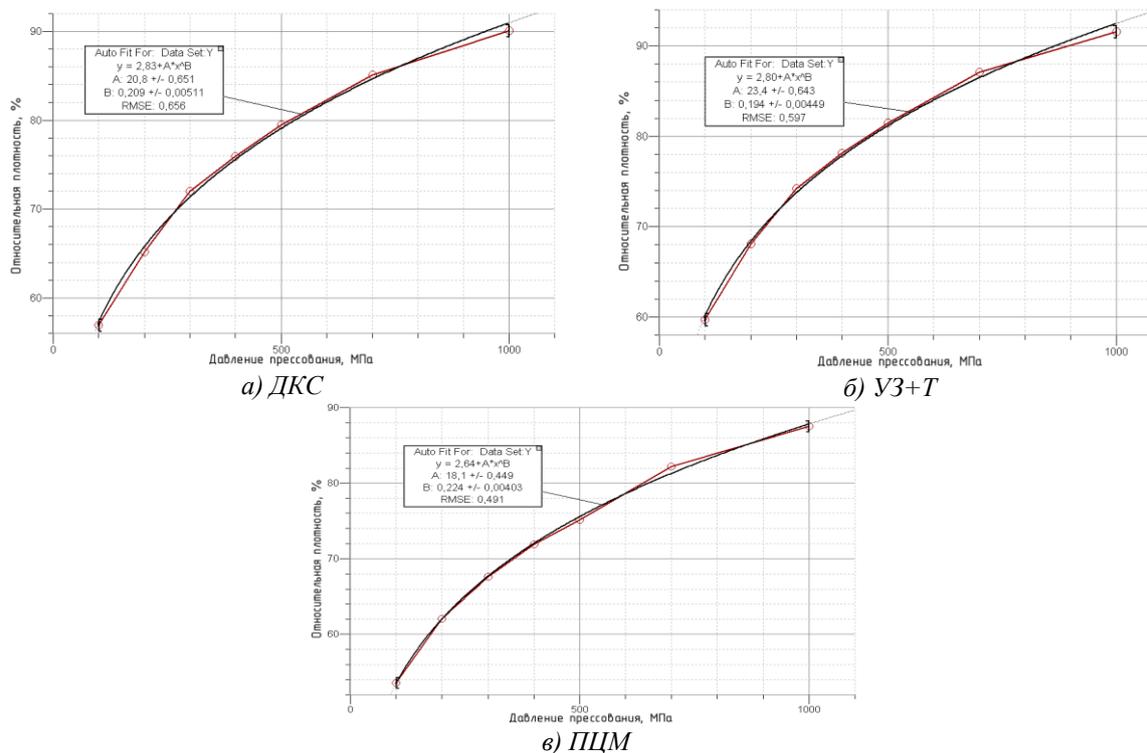


Рисунок 7 - Зависимость относительной плотности образцов от давления прессования состава с 0,2% УНМ «Таунит»

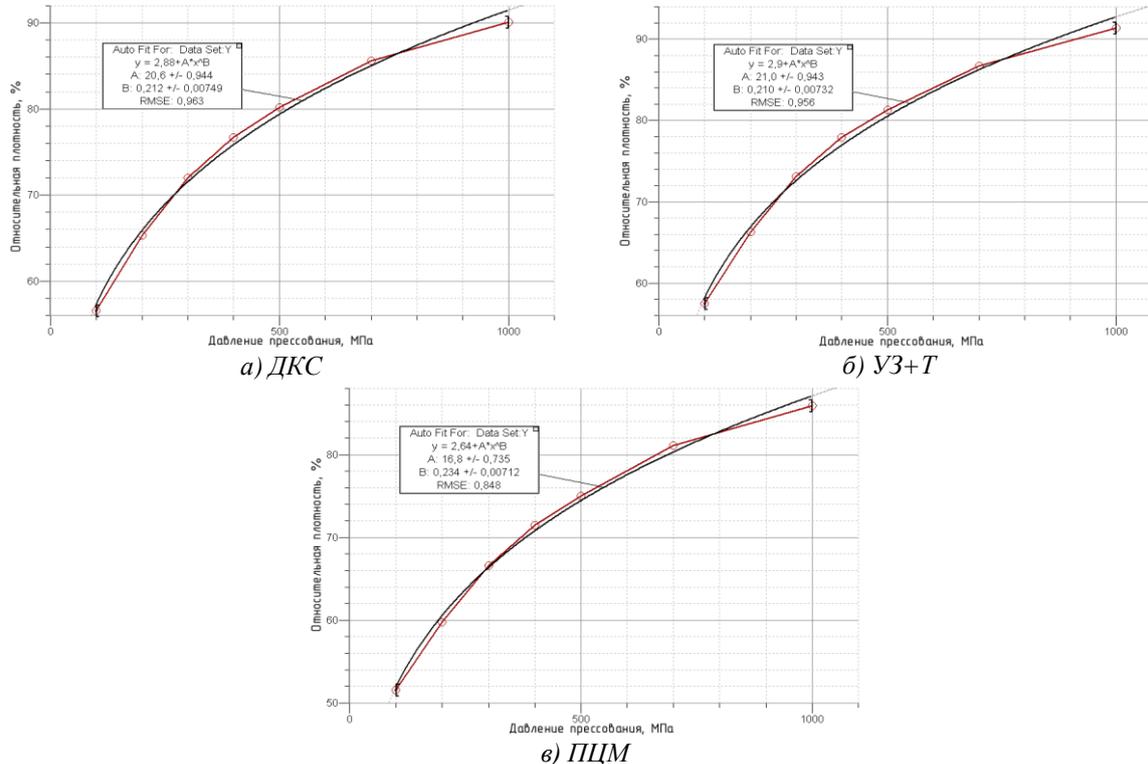


Рисунок 8 - Зависимость относительной плотности образцов от давления прессования состава с 0,2% НДП Si_3N_4

Выводы

1. Установлен наиболее благоприятный тип смешивания для каждой нанодисперсной добавки. Показано, что нанодисперсные порошки Al_2O_3 и Si_3N_4 лучше распределяются в объеме шихты при смешивании по раздельной двухступенчатой схеме ультразвук + «Турбула», а углеродный наноматериал «Таунит» в планетарно-центральной мельнице.

2. Установлено, что при смешивании по раздельной двухступенчатой схеме ультразвук + «Турбула» достигается максимальная равномерность распределения углерода в объеме материала. Это связано с предварительным измельчением частиц графита в ультразвуковой ванне и последующим интенсивным смешиванием его с железным порошком в установке «Турбула».

Литература

1. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. Т. 2. Формование и спекание. - М.: МИСИС, 2002. - 320 с.
 2. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. - М.: Металлургия, 1980, - 496 с.

3. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. - М.: 2001. - 628 с.

4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: Методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 178 с

5. Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов / Т.А. Чернышова и др. // Металлы. 2007. - №3. - С. 79-84.

6. Портной, К.И. Дисперсно-упрочненные материалы / К.И. Портной, Б.Н. Бабич. М. : Металлургия, 1974. - 200 с.

7. ГОСТ 20899-98 Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла)

8. ГОСТ 19440-94 Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта

9. ГОСТ 18898-89 Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости