

Изготовление тонких пластин из тугоплавких карбидов

Б. Г. ИГНАТЬЕВ, Л. Б. НЕЖЕВЕНКО, А. В. КОВАЛЕВ,
Н. И. ПОЛТОРАЦКИЙ, Г. С. ФОМИН, М. В. ЯКУТОВИЧ

УДК 621.762.546.261

В статье излагаются технологические режимы изготовления тонких пластин из карбида циркония двумя методами: 1) прессованием с дальнейшим высокотемпературным активированным спеканием; 2) прокаткой порошка карбида в ленту также с последующим спеканием. Показано преимущество метода прокатки, который позволяет получать тонкие пластины с плотностью ~97% от теоретической.

В последнее время благодаря высокой температуре плавления карбиды тугоплавких металлов ZrC, NbC, TaC и др. находят применение в различных областях народного хозяйства: авиации, ракетной технике, атомной энергетике. Чистые карбиды могут использоваться в качестве конструкционных материалов (оболочек, сопел, опорных решеток и т. д.), а их твердые растворы с УС применяются как ядерное горючее [1—3].

Представляют интерес изделия, изготовленные из указанных материалов в виде тонких пластин. Традиционный метод порошковой металлургии, применяемый для изготовления карбидных изделий других конфигураций, — горячее прессование — в этом случае не пригоден. Процессы спекания требуют, как известно, весьма высоких температур (~0,8 T_{пл}). Известную трудность представляет также процесс предварительного формования тонких пластин. В настоящей работе описаны два метода получения тонких пластин из карбида циркония. Первым изучался процесс прессования порошка с последующим высокотемпературным спеканием. Недостатки этого способа устраняются в описанном далее методе прокатки порошка с последующим спеканием полученной ленты.

Химический состав порошка карбида циркония, %

Таблица 1

O	Zr	C _{общ}	C _{своб}	N	CO
0,2	87,1	11,9	1,0	0,007	0,02
Fe	Si	Mn	Ni	Cr	W
0,01	0,009	0,0001	0,001	0,01	0,4

Применявшийся карбид циркония был получен известным методом карботермического восстановления двуокиси циркония сажей. В табл. 1 приведен химический состав этого карбида. Для исследования влияния степени дисперсности на плотность после спекания карбидную губку измельчали в течение различного времени в шаровой мельнице, футерованной твердым сплавом ВК-6. Все дальнейшие исследования проводились на порошках трех составов с разной удельной поверхностью (табл. 2).

Зерновой состав и удельная поверхность порошка карбида циркония в зависимости от времени помола Таблица 2

Время измельчения, ч	Зерновой состав, %			Удельная поверхность, м ² /г
	0,465, мк	1,395, мк	2,79, мк	
36	3,83	79,13	18,04	4,8
72	13,3	86,7	—	7,0
96	26,69	73,31	—	8,0

Изготовление тонких пластин методом прессования и спекания

Известны работы по исследованию возможностей изготовления плотных изделий из карбидов методом прессования и спекания. А. И. Августинник изучал влияние удельной поверхности порошков и добавки NH₄Cl на плотность изделий, получаемых спеканием порошка карбида ниобия [4]. З. И. Шольц установил необходимость добавки железа для повышения плотности при спекании карбида тантала [5]. В других работах применялись активирующие добавки с целью удаления с поверхности порошка окисных пленок, препятствующих усадке при спекании. Некоторые исследователи для этой же цели использовали при спекании восстановительную атмосферу, образующуюся в результате разложения хлористых и фтористых солей [6, 7]. В настоящей работе описано изготовление тонких пластин из карбида циркония методом прессования и спекания.

Установлено, что лучшей технологической связкой для порошков карбида циркония

является 3%-ный раствор каучука в трихлорэтилене. Опыты по спеканию порошка карбида циркония показали, что для получения изделий высокой плотности необходима температура спекания $\sim 2500\text{--}2600^\circ\text{C}$.

Для получения высокой плотности путем спекания при более низких температурах исследовались возможности введения в шихту металлического циркония для образования так называемой жидкой фазы. Процесс перекристаллизации через эту жидкую фазу позволил добиться значительного повышения плотности. Установлено оптимальное количество металлического циркония, равное 12—15 вес.%. При этом, хотя температура плавления карбида несколько снижалась, удавалось получить плотные изделия при более низкой температуре спекания.

Шихта для прессования состояла из карбида циркония, металлического циркония (15 вес.%) и связки — каучука, растворенного в трихлорэтилене. Непосредственно перед прессованием шихта тщательно перемешивалась в течение 3 ч, после чего трихлорэтилен удалялся путем отгонки. Прессование велось в стальной разъемной пресс-форме. Размеры сырой заготовки: $l = 110$ мм, $b = 20$ мм, $\delta = 2\text{--}3$ мм. Спекание проводилось в вакуумной печи сопротивления. Для получения пластин высокой плотности исследовалась зависимость плотности от дисперсности порошка, удельного давления прессования, температуры спекания, выдержки при температуре спекания (табл. 3, 4). Из таблиц видно, что исследуемые факторы, хотя и влияют на плотность пластин, однако, не являются определяющими для получения высокой плотности. Для решения указанной задачи изучалось влияние различных активирующих добавок на плотность

пластин. Работа по подбору соответствующих добавок проводилась в двух направлениях: 1) создание восстановительной среды в зоне спекания и 2) использование смачиваемости и капиллярных явлений на границах раздела частиц порошков. При исследовании различных соединений лучшие результаты получены при введении в качестве активирующих добавок солей NiCO_3 и NiC_2O_4 . При нагреве в вакууме происходит разложение солей до NiO и CO_2 , а затем за счет восстановления свободным углеродом, присутствующим в карбиде, возникают свободный никель и окись углерода. Восстановленный свободный никель в момент выделения обладает наибольшей активностью. Смачивая границы частиц порошков, он способствует интенсификации процесса спекания изделий. Получающаяся окись углерода создает восстановительную среду в печи спекания. Такой механизм активирующего спекания подтверждается химическим анализом на содержание кислорода в спеченных образцах. В табл. 5 приводится химический состав образцов, изготовленных спеканием с активирующими добавками и без них. Из таблицы следует, что содержание кислорода в образцах, спеченных с активаторами, в 2—3 раза ниже, чем в образцах до спекания или спеченных без активирующих добавок. Влияние активирующих добавок на плотность исследовалось на образцах, спрессованных из порошков различной дисперсности при удельном давлении $2,0 \text{ т/см}^2$ и спеченных при температурах 2200, 2300, 2400, 2500°C при трехчасовой выдержке. В качестве активирующих добавок использовались соли никеля в количестве 0,3; 0,5; 1,5 вес.%, причем их равномерное распределение в порошке карбида достигалось многоочасовым перемешиванием в шаровых мельницах.

Зависимость плотности ($\rho/\text{см}^3$) спеченных пластин от удельного давления прессования и дисперсности порошка для карбида циркония (температура спекания 2200°C , выдержка 3 ч) Таблица 3

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельное давление прессования, т/см^2			
	1,5	2,0	2,5	3,0
8,0	5,7*	5,7	5,71	5,7
7,0	5,6	5,65	5,65	5,65
4,8	5,58	5,6	5,6	5,6

* Средние данные из десяти опытов.

Зависимость плотности ($\rho/\text{см}^3$) спеченных пластин от температуры спекания и выдержки для карбида циркония (удельная поверхность порошка $8 \text{ м}^2/\text{г}$, удельное давление прессования $2,0 \text{ т/см}^2$) Таблица 4

Выдержка, ч	Температура спекания, $^\circ\text{C}$			
	2100	2200	2400	2500
2	5,02*	5,68	5,75	5,8
3	5,1	5,71	5,77	5,82
5	5,1	5,73	5,75	5,82

* Средние данные из десяти опытов.

Химический состав образцов из карбида циркония после спекания, %

Таблица 5

Материал	Zr	C _{общ}	C _{сво5}	N	W	CO	Fe	Ni	O
Карбид циркония без активирующей добавки	88,0	10,8	0,1	0,018	0,6	0,02	0,03	0,015	0,24
Карбид циркония + NiCO ₃ (0,3 вес.%)	88,3	11,0	0,1	0,014	0,26	0,02	0,01	0,01	0,05
Карбид циркония + NiCO ₃ (0,5 вес.%)	86,2	10,8	0,3	0,04	2,1	0,02	0,03	0,01	0,09
Карбид циркония + NiC ₂ O ₄ (0,3 вес.%)	87,3	12,1	0,1	0,01	1,2	0,02	0,07	0,01	0,09

Зависимость плотности спеченных пластин с активирующими добавками от температуры спекания и дисперсности порошка (для карбида циркония)

Таблица 6

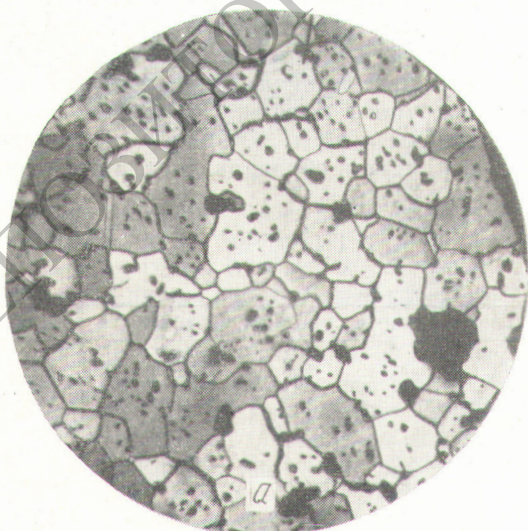
Удельная поверхность, м ² /г	Активирующая добавка, вес. %	Температура спекания, °C			
		2200	2300	2400	2500
4,8	NiCO ₃ (0,3) *	5,6	5,6	5,62	5,7
7,0	NiCO ₃ (0,3)	5,65	5,9	5,9	5,95
8,0	NiCO ₃ (0,3)	6,15	6,22	6,29	6,31
8,0	NiCO ₂ O ₄ (0,3)	6,16	6,21	6,23	6,30
8,0	NiCO ₃ (0,5)	6,0	6,1	6,1	6,15
8,0	NiCO ₃ (1,5)	5,8	5,9	6,0	6,0

* Средние данные из десяти опытов.

В табл. 6 показана зависимость плотности образцов от активирующих добавок, дисперсности исходного порошка и температуры спекания. Из данных таблицы видно, что лучшие результаты получены при введении 0,3% углекислого или щавелевокислого никеля в порошок с удельной поверхностью 8 м²/г, которые после прессования спечены при температуре 2400–2500 °C. Плотность таких образцов составляет ~6,3 г/см³. Микроструктуры образцов карбида циркония после спекания с активатором и без него показаны на рис. 1. На шли-

Рис. 1. Фотографии микроструктур образцов из карбида циркония, спрессованных и спеченных при температуре 2500° C (× 1000):

а — добавка NiCO₃ (0,3 вес. %); б — без активирующей добавки.



фах видна однофазная равновесная структура. Количество пор в пластинах, спеченных с активатором, значительно уменьшилось. Измерения показали, что колебания плотности по длине пластин не превышают 2—3%.

По разработанным режимам были изготовлены пластины из порошка карбида циркония для исследования механических и теплофизических свойств. Недостаточно высокая плотность пластин, $6,3 \text{ г/см}^3$ ($\sim 0,94,0\%$), необходимость применения активаторов, сложность получения пластины с равной толщиной по длине привели к поискам лучшего метода. Таким методом оказалась прокатка порошков с последующим спеканием ленты.

Получение тонких пластин прокаткой

Вопросами прокатки порошков пластичных металлов (Fe, Cu, Al) исследователи начали интенсивно заниматься с 1948—1950 гг. [8, 9]. Однако имеется очень мало сведений о прокатке порошков тугоплавких металлов, и в особенности карбидов [10].

В наших исследованиях использовался двух-валковый порошковый прокатный стан с диаметром валков 100 мм, мощностью электродвигателя 2,7 квт и скоростью вращения валков 3 об/мин.

На основании определения насыпного веса порошков, плотности и толщины ленты были рассчитаны степень уплотнения и коэффициент вытяжки. Результаты этих расчетов приведены в табл. 7. При подборе пластификатора для прокатки лучшие результаты получены при применении 3%-ного раствора 1 вес.% порошка каучука в бензине. Все дальнейшие исследования по прокатке проводились с этим пластификатором. После его введения порошок тщательно перемешивался, слегка подсушивался, гранулировался через сито 100—280 мк и сушился до появления сыпучести.

При изучении свойств прокатываемости установлено, что порошки любой исходной крупности, гранулированные через сито 100 мк, прокатываются плохо (при постоянном диаметре валков и скорости прокатки). Поверхность лент, прокатанных из таких порошков, покрыта сквозными трещинами, распространяющимися от краев к центру.

Г. А. Виноградов [10] также отмечает, что тонкие порошки в обычных условиях не прокатываются. Лента, прокатанная из порошков любой исходной крупности, гранулированных через сито 280 мк, получалась настолько прочной и пластичной, что ее можно наматывать на рулон диаметром 120—150 мм.

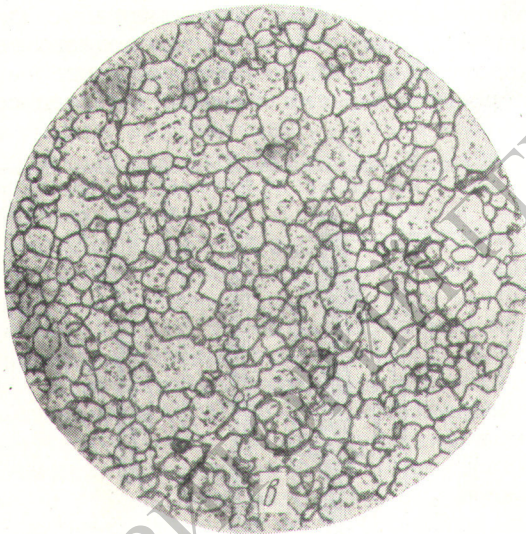
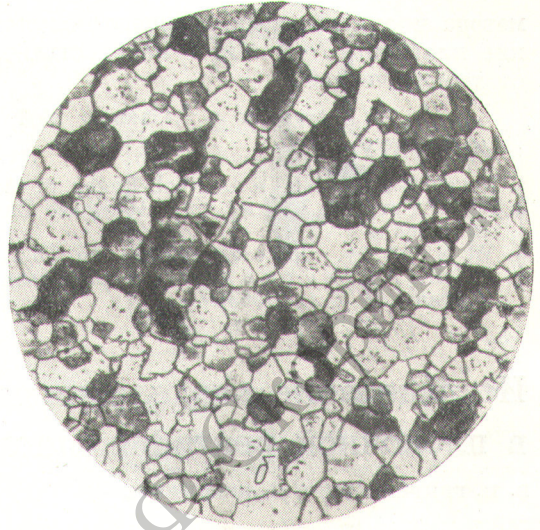
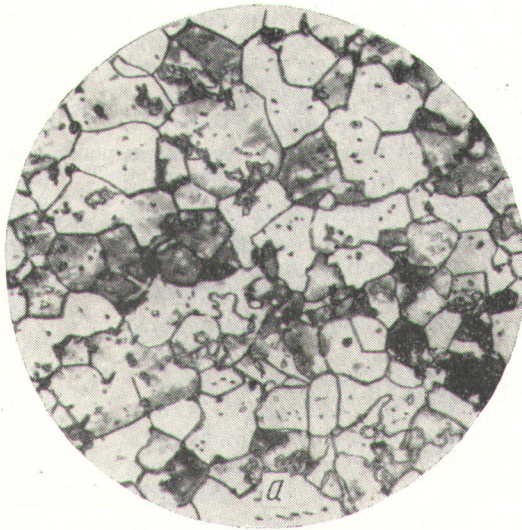
Плотность такой ленты, измеренная гидростатическим методом, составляла ~ 68 —70% от теоретической при толщине 1 мм. Для устранения некоторой неравномерности толщины ленты были использованы специальные шиберы, регулирующие подачу порошка из бункера в валки.

Для спекания лент обычно применяют специальные печи. В данной работе спекание осуществлялось в горизонтальной вакуумной печи с графитовым нагревателем. Сырая лента перед спеканием разрезалась на полосы размером 100—150 мм в соответствии с габаритами рабочего пространства печи. Для устранения коробления лент при спекании применялось специальное приспособление из графита. Спекание проводилось при температуре до 2000°C в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст., а при более высоких температурах — в атмосфере аргона (остаточное давление 300—350 мм рт. ст.). Для достижения высокой плотности спеченных лент, прокатанных из карбида циркония, исследовалось влияние температуры спекания и крупности исходного порошка. Полученные данные приведены в табл. 8. На рис. 2 показаны микроструктуры образцов лент, прокатанных из по-

Значения линейной скорости, степени уплотнения и коэффициента вытяжки при прокатке (для карбида циркония)

Таблица 7

Эксперимент					Расчет		
насыпной вес порошка, гранулированного через сито 280 мк γ_{II}^* , г/см ²	плотность ленты γ_{I}^* , г/см ³	толщина ленты δ_{I}^* , мм	диаметр валков D , мм	скорость выхода ленты v_{I}^* , см/сек	линейная скорость валков v_{B} , см/сек	степень уплотнения при прокатке $z = \frac{\gamma_{\text{I}}}{\gamma_{\text{II}}}$	коэффициент вытяжки $\tau = \frac{v_{\text{I}}}{v_{\text{B}}}$
1,63	4,66	0,96	100	1,71	1,57	2,86	1,09



Р и с. 2. Фотографии микроструктур образцов из карбида циркония, прокатанных и спеченных при температуре 2500° С (× 200):

а — размол в течение 36 ч; б — 72 ч; в — 96 ч.

стины для исследования теплофизических и механических свойств.

Сопоставление двух методов изготовления тонких пластин из карбида циркония: пресования с последующим высокотемпературным спеканием и прокатки с последующим спеканием, — выявляет несомненные преимущества

Зависимость плотности спеченных лент, прокатанных из карбида циркония, от температуры спекания и времени размола (выдержка при спекании 3 ч) Таблица 8

рошков карбида циркония различной дисперсности, спеченных при температуре 2500° С. Как видно из данных табл. 8 и рис. 2, температура спекания и дисперсность порошка существенно влияют на плотность лент. Оптимальные результаты получены с порошком, который размалывался в течение 96 ч (удельная поверхность 8,0 м²/г). При температуре спекания от 2300° С и выше плотность лент толщиной 1 мм, прокатанных из этого порошка, составляет 6,5 г/см³ (97% от теоретической).

По разработанным режимам прокатки из порошка карбида циркония изготавливались пла-

Температура спекания, °С	Время размола, ч					
	36		72		96	
	удельная поверхность, м ² /г	плотность после спекания, г/см ³	удельная поверхность, м ² /г	плотность после спекания, г/см ³	удельная поверхность, м ² /г	плотность после спекания, г/см ³
2500	4,8	6,35 *	7,0	6,4	8,0	6,5
2400	4,8	6,23	7,0	6,37	8,0	6,5
2300	4,8	6,1	7,0	6,20	8,0	6,5
2200	4,8	5,9	7,0	6,15	8,0	6,35
2100	4,8	5,8	7,0	5,9	8,0	6,35

* Средние данные из десяти опытов. Примечание. $\gamma_{теор} = 6,67 \text{ г/см}^3$.

метода прокатки, позволяющего получать тонкие пластины (~1 мм) с плотностью до 97% от теоретической.

Поступила в Редакцию 29/1 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bradbury Brian. Nucl. Engng, 8, 430 (1963).
2. W. Ramke, J. Zatz. Aerospace Engng, 22, 76 (1963).
3. W. Sterry. Space aeronautics, 45, 53 (1965).
4. А. И. Августинник. «Порошковая металлургия», № 6, 11 (1963).

5. З. И. Шольц. «Порошковая металлургия», № 2, 107 (1963).
6. А. И. Августинник. «Порошковая металлургия», № 1 (1962).
7. П. С. Кислый и др. «Порошковая металлургия», № 2, 38 (1962).
8. Г. И. Аксенов. Основы порошковой металлургии. М., Metallurgizdat, 1962.
9. Г. А. Виноградов, И. Д. Радомыслский. Прессование и прокатка металлокерамических материалов. М., Metallurgizdat, 1963.
10. Г. А. Виноградов. Прокатка металлических порошков. М., Metallurgizdat, 1960.

Исследование разделения изотопов неона в пленочной ректификационной колонке

В. Н. ГРИГОРЬЕВ, К. Г. БРЕСЛАВЕЦ

УДК 621.039.332:546.292

Исследовано разделение изотопов неона ректификацией в пленочных колонках при скорости пара 0,3; 0,4; 0,5 см/сек и различных величинах отбора. Показано, что разделяющая способность колонок не зависит от числа параллельно работающих трубок. Зависимость числа теоретических тарелок от отбора хорошо описывается формулами Куна. В безотборных режимах число теоретических тарелок в 2—2,5 раза меньше расчетного. Получен газообразный неон с концентрацией Ne²² 84,5%.

В теоретических и экспериментальных работах показано [1, 2], что пленочные ректификационные колонки при малых скоростях пара обладают весьма высокой разделяющей способностью. Это обстоятельство позволяет использовать их для разделения веществ с малым различием давлений насыщенных паров. Преимущества пленочных колонок отчетливо проявляются при работе в области низких температур, когда уменьшение габаритов установки становится особенно существенным. Колонка такого типа была с успехом использована для разделения смесей изотопов водорода [3]. Основной недостаток пленочных колонок — малые величины допустимых отборов. Для устранения этого недостатка необходимо использовать колонки, состоящие из большого числа ректификационных трубок. В настоящей работе была исследована зависимость разделяющей способности от отбора для однотрубной и многотрубной колонок при ректификации естественной смеси изотопов неона.

Описание установки

Принципиальная схема установки показана на рис. 1. Ректификационная колонка 1 нахо-

дится в металлическом криостате 2 высотой 1300 мм, заполненном жидким водородом. Криостат имеет резервуар для жидкого азота и полированный экран, соединенный с азотной ванной. В верхней части водородного дьюара расположена медная сфера объемом ~ 5 л. Скорость испарения жидкого водорода состав-

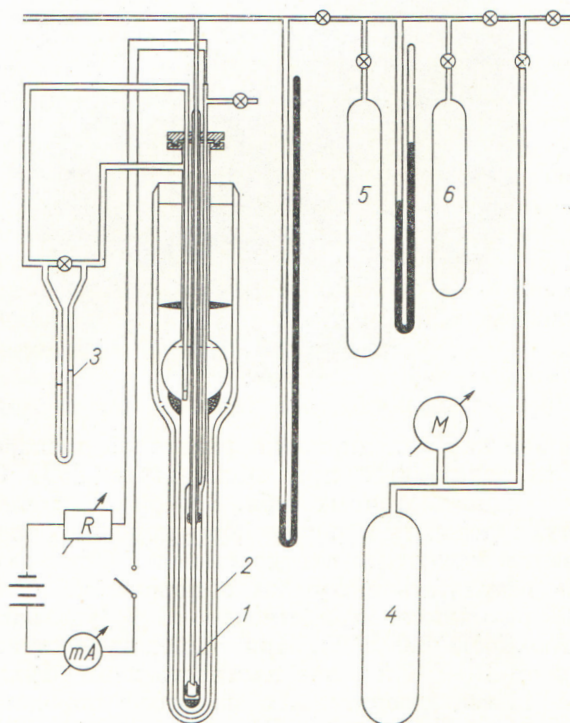


Рис. 1. Принципиальная схема установки для низкотемпературной ректификации неона