

Българска академия на науките
Институт по информационни и комуникационни технологии
Секция: „Вградени интелигентни технологии“

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т **Н А Д И С Е Р Т А Ц И Я**

за получаване на образователна и научна степен „ДОКТОР“

автор: **маг. инж. Богомил Димитров Попов**

Тема:

Високотемпературна обработка на материали и сплави, съдържащи нано елементи

научна област: 5. Технически науки

професионално направление: 5.2. Електроника, електротехника и автоматика

научна специалност: 02.21.07 “Автоматизирани системи за обработка на
информация и управление“

научен ръководител: **проф. д-р Димитър Неделчев Карастоянов**

Българска Академия на Науките – София, 2019

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2019 г. от 10.00 ч в зала 507 на бл. 2 – ИИКТ пред Научно жури в състав:

Председател:

проф. д-тн Любка Дуковска – ИИКТ

Членове:

Проф. д-р Тодор Нешков – ТУ-София

Проф. д-р Димчо Чакърски – ТУ-София

Проф. д-р Иво Малаков – ТУ-София

Доц. д-р Владимир Монов - ИИКТ

Увод

Настоящата дисертационна работа обобщава опитните резултати от синтез и спичане при високи температури на металиди (бориди , карбиди, нитриди и др. съединения които имат електропроводимост, подобна и дори по-висока от тази на металидите), както и на композиционни материали от типа керамика-метал , диамант-метал. Осъществяването на синтеза и спичането на изброените материали се реализира в специализирани съоръжения при високи температури (около и над 2000°C). Това предполага усъвършенстването на използваните в практиката пещни съоръжения, на които да се осигури продължителна стабилност на температурата над 2000°C в условията на непрекъснато подаване на инертни или редуциращи газове (азот, аргон , водород) и планомерно внасяне в работната нагревна зона на материалите за синтез или предварително уплътнени заготовки.

За да се осъществят подходящи условия на работа на високотемпературна пещ с графитов нагревател (тип Таманова пещ), са извършени преизчисляване на дебелината на изолационните слоеве от графитен гриз и на слоя от огнеупорна вата непосредствено до корпуса на пещта.

В процеса на задачите на дисертационната работа беше осъществен синтез на карбиди на волфрам , титан и хром.

Особено внимание бе отделено на спичане на пресовани изделия борен карбид и силициев карбид. Интересът към спечени изделия от тези материали се дължи на възможностите за промишлено им приложение като защитни елементи, абразивни инструменти и износоустойчиви изделия.

Получаването на спечени изделия от посочените два материала е свързано с доспичането на температури, при които се получава течна фаза с уплътняващи изделията. Това ми даде основание да разработя и други процеси с получаване на течнофазно спичане. За тази цел се провеждани експерименти за спичане на композиционни състави от типа карбид-метал, в случая волфрамов карбид с различно съдържание на кобалт.

Процесите на течно и твърдофазно спичане в редица случаи протичат и с химическо взаимодействие. В тази връзка за изясняване характерът на подобни процеси бяха проведени експерименти за химическо взаимодействие при висока температура на хром с диамант и други високотемпературни съединения като борен карбид .

Глава 1. Обзор, анализ и систематизация на методи и средства за високотемпературна обработка на материали, съдържащи нано елементи

Основните обзор, анализ и систематизация, предмет на настоящата глава, са:

- високо температурно обработени материали и сплави.
- материали и сплави, съдържащи микро и нано елементи.

По отношение на микро и нано частиците, влагани в различни материали и сплави, съществуват различни технологии и различни видове частици.

Високо температурното получаване или високо температурната обработка на материали и сплави става в различни видове пещи, с различни технологии и при различна температура. Общите цели тук са хомогенизиране на получения материал, добро разделяне на метала от шлаката при изливане и подобряване на неговите качества – твърдост и износоустойчивост.

1.1. Примери за високотемпературна обработка на материали

Карботермично получаване на $Si-Mn-V$ феросплав от агломерат на манганов концентрат и отпадъчен ванадиев катализатор в таманова пещ

Известно е, че манганът и в частност ванадият в малки количества, повишават значително качеството на стоманите. Комплексните сплави намират все по- широко приложение в областта на металургията за откисляване, легиране, модифициране и десулфуриране. Значително по-ефективно е елементите да се получават в състава на комплексна феросплав, отколкото като отделни елементи. В този аспект интерес представлява изследване на възможността за съвместна редукция на агломерат получен от смеси на концентрат от карбонатна манганова руда и дезактивиран ванадиев катализатор.

Един от начините за оползотворяване на бедни изходни рудни материали и същевременно налични отпадни материали е термичната им обработка в Таманова пещ – фиг. 1.1



Фиг. 1.1. Общ вид на таманова пещ

Електроалумотермично получаване на si-mn-v феросплав от агломерат от манганов концентрат и отпадъчен ванадиев катализатор в таманова пещ

За реализиране на задачата се прави балансово алумотермично изчисление за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза. За изчислението са използвани същите коефициенти на преминаване на елементите в сплавта, шлаката и газова фаза, както при предходния (карботермичен) процес.

Електросиликоалумотермично получаване на mn-v феросплав от агломерат от манганов концентрат и отпадъчен ванадиев катализатор в таманова пещ

За изпълнение на тази задача се прави балансово силикоалумотермично изчисление за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза. За изчислението са използвани същите коефициенти на преминаване на елементите в сплавта, шлаката и газова фаза, както при предходните случаи.

Получаване на si-mn-v сплав чрез карботермична преработка на агломерат от манганов концентрат и отпадъчен ванадиев катализатор в електродъгова пещ

Направено е предварително карботермично изчисление, по подобие на това в тамановата пещ, за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза.

За електрокарботермична преработка и с цел сравнимост на последващите резултати са използвани два вида агломерат:

- агломерат получен само от гравитационен манганов концентрат;
- агломерат получен от гравитационен манганов концентрат и отработен ванадиев катализатор в съотношение 70 към 30 тегловни процента.

Гърло на загрята пещ е показано на фиг. 1.2. Начало на разливане на пещта е показано на фиг. 1.3.



Фиг. 1.2. Загрята пещ преди зареждане на шихта



Фиг. 1.3. Начало на разливане на сплав

В резултат на проведените полупромишлени експериментални процеси, карботермично се получават три сплави – манганова сплав, силико манган ванадиева феросплав без флюсоване и с флюсоване.

Получаване на si-mn-v феросплав чрез електроалумотермична преработка на агломерат от манганов концентрат и ванадиев катализатор в електродъгова пещ

Възможна е и електроалумотермична редукция на агломерат от манганов концентрат и ванадиев катализатор с флюс, в електродъгова монофазна полупромишлена електропещ. Химичният състав на агломерата е същият. Работата на пещта е аналогична, както при карботермията. Шихтата се състои от агломерат, вар и редуктор. Пълненето се извършва, като на пода на ваната най-напред се насипва слой агломерат, електродът се спуска надолу до запалване на дъгата и се поддържа на зададеното токово натоварване. След затопяване на агломерата се насипва вар. Следва подаване на редуктор – стружки от алуминий. В резултат на процеса електроалумотермично се получава силикоманганванадиева феросплав. На фигури 1.4 и 1.5 е показано разливане в мулда на готовата сплав и късове сплав след охлаждането й.



Фиг. 1.4. Разливане на сплав



Фиг. 1.5. Късове Si-Mn-V феросплав

1.2. Приложение на микро и нано частици в материали и сплави

Видовете нано технологии най-често са ниско температурни, в някои случаи и без токови (electroless). Такова е например химическото никелиране на работните повърхности на различни работни органи или вътрешните поръхности на уреди и инструменти. В този случай се прилагат различни видове микро и нано елементи с цел подобряване на твърдостта и износоустойчивостта на работната повърхност, при малка дебелина на покритието от икономически съображения. Ползват се SiC, Al₂O₃, нано диаманти и др., които се закрепват в кристалната решетка на никела.

Микро и нано елементи се ползват също и при високотемпературни технологии за получаване на материали и сплави, основно карбиди и борида.

Приложната идея за разработване на комбинирани (композиционни, дисперсни) покрития на разнообразни метални матрици, включващи нано-частици, се корени в технологиите, получили широка популярност след 70-те години на XX век. Тях ние наричаме ДИСПЕРСНИ ПОКРИТИЯ. По същество те представляват една метална матрица, получена по галваничен или химичен (редукционен) способ, и разпределени (повече или по-малко равномерно) в нея микро- или нано- частици – втора фаза.

Принципно комбинацията от свойствата на металната матрица (покритие) и вида на частиците (дисперсоидите) засилват определени свойства, например твърдост, износоустойчивост, нисък коефициент на триене, увеличен коефициент на триене, корозионна устойчивост и пр. Като правило втората фаза е неметална, например графит, молибденов сулфид, силициев карбид, корунд, полимерни прахове, диаманти и др.

Химическо никелиране и дисперсни покрития на негова основа

Като приложима технология химическото никелиране води началото си от 50-те години на миналия век. Няколко десетилетия тази технология с право е наричана БЕЗТОКОВО НИКЕЛИРАНЕ, тъй като се реализира без участието на външен източник на електрически ток. При тази група процеси, наричани още АВТОКАТАЛИТИЧНИ, ролята на е.д.с. се поема от специфични редуктори: натриев хипофосфит и по-рядко натриев бор-хидрид. Тези редуктори, намирайки се в разтворите, неизбежно дават своите "онечиствания" в металните покрития. В никеловата матрица се вгражда /определен процент/ от елементите ФОСФОР /БОР. При нискотемпературни обработки /напр. 200 до 400 гр.С / се формират съответни фосфида / борида . Това са твърди фази, които допринасят за повишена твърдост и износоустойчивост.

Дисперсните покрития с никел-фосфорна матрица започват да се прилагат в 80-те години на XX век. Разнообразието е сравнително голямо. То идва от възможността за управляване състава на матрицата, както и през последните десетилетия от засилващото се предлагане както на МИКРОСКАЛНИ ДИСПЕРСОИДИ, така и на НАНОСКАЛНИ ЧАСТИЦИ. Микроскалните вложения са главно на основата на карбиди на титана, волфрама и кобалта, характеризиращи се с голяма твърдост и добро свързване с никеловата матрица. Наноскални частици са предимно нанодиаменти, получени по различни технологии.

Същност на процеса („electroless” никел покритие)

Electroless никел обшивка е химически процес, който е повлиян от забавяне на каталитичния процес, свързан с намаляване на никелови йони във воден разтвор и последващото нанасяне на никел метал, без да се използва на електрическа енергия. Поради своята изключителна устойчивост на корозия и висока твърдост, процесът намира широко приложение в получаване на продукти като клапани, части за помпи и др; за подобряване на живота на компонентите, изложени на тежки условия на работа, особено в областта на петрола и морски сектор. Контролът върху процесите се прилага с правилна последователност върху точна предварителна обработка на металната основа. За получаване на добро сцепление и отличен резултат на покритието се използва електро-никел покритие върху всякакви метални и неметални субекти.

Основната движеща сила за протичане на „electroless” никел процес е намаляване на никеловите метални йони и отлагането им. Тя е основана на намаляване на химическия агент в разтвора във ваната. Потенциалът е постоянен във всички точки на повърхността на компонента, за да се осигури еднаква концентрация на метални йони и редуциращи агенти. Основно предимство на този процес е, че се предлага като покритие върху различни обекти с неправилна форма, труднодостъпни отвори, вътрешните повърхнини или резбовани части.

„Electroless” никел покритие е авто-каталитична реакция, използвана за депозиране (отлагане) на покритие от никел-фосфорни или никел – бор сплави върху метална или пластмасова основа. За разлика от покритията, получени чрез електролиза, никел electroless обшивки произвеждат много единни, твърди и смазочни покрития, без външно да се прилага електрически ток, и обикновено се разглеждат според съдържанието на фосфор. Процесът се основава на наличието на намаляване на агент, например хидратиран хипофосфит натрий ($\text{NaPO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), който реагира с метални йони и отлага метал. В сплави с различно съдържаниена фосфор, вариращи от 2/5 (ниско ниво на фосфор) за до 11-14 (високо фосфор) са възможни различни свойства на покритието.

1.3. Дисперсоиди. Класификация на дисперсоидите с трибологично предназначение

За осветяване на определени моменти ще разгледаме няколко групи най-често използвани групи деисперсоиди . При това ще разгледаме микро – областта и нано – областта .

Дисперсоиди от микро-областта

Физичните и химичните свойства на частиците на втората фаза (дисперсоиди) имат определяща роля при образуването на ДП. Те влияят както върху процеса на вграждането, така и върху експлоатационните качества на покритията. За получаване на необходимите ДП с добри физико-механични свойства се използват специфичните свойства на дисперсоидите при управлявано провеждане на технологичния процес.

Дисперсоиди с различна големина и различен състав имат различно поведение в електролита. Така например различно поведение имат дисперсоидите „проводници“ и дисперсоидите „изолатори“, едрите дисперсоиди (10 - 50 μm) и дребните-(0,1 — 5 μm).

Нови свойства придобиват дисперсни покрития, при които частичките на дисперсоида имат определена ориентация спрямо повърхнината на детайла. Перспективно е да се използват дисперсоиди, имащи определени физични признаци за ориентация. Тяхното движение и отлагането им може да се управлява.

Като дисперсоиди могат да служат микропрахове на труднотопими окиси, карбиди, силициди, бориди, нитриди, диаманти и др. Микропраховете се произвеждат в два диапазона на зърнестост - широк и тесен. Едрината на зърната на основната фракция се определя чрез пресяване на микропраховете от тесния диапазон през две сита - пускащо и задържащо, а от широкия - през три. Зърнестостта се означава в μm с дроб, числителят и знаменателят на която съответстват на размера на отворите на пропускащото и задържащото сито.

Дисперсоиди от нано-областта

Смята се, че нанотехнологиите са едно от най-големите достижения на науката през последните няколко години, намерили стотици приложения в най-различни области на живота и индустрията – от медицина до слънчеви панели, от екология до покрития с изненадващи нови свойства. У нас това ясно е описано в Програмите на МОН и приоритетите на 7 Рамкова програма на ЕС.

Наночастиците представляват “конструкция” от по-малко от хиляда до няколко хиляди атома или молекули. Името се обуславя от тяхната големина, която типично

е между 1 и 100 нанометра. Един нанометър е 10^{-9} m. Представката “нано” идва от гръцки и означава “джудже”.

Наночастици се получават както по естествен път (изригване на вулкан или горски пожар), също така и от човешката дейност (отпадни газове от индустрията и от автомобилите).

Синтетични наночастици се получават целево и имат нови свойства и функционалности като физични константи, електрична проводимост, химична реактивност и пр. Те могат да се класифицират по различни начини, например:

- наночастици, съдържащи водород,
- метални и неметални окиси (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3),
- полупроводници (CdTe , CdSe , Si),
- метали (злато, сребро, желязо),
- метални сулфиди (MoS_2 , SnS_2),
- полимери или блокполимери.

1.4. Примери на дисперсии от нано-областта

Спираме се на наночастици, които интуитивно определяме като подходящи за вграждане в никел-фосфорна матрица, резултат от процеса химическо никелиране. Какви ще бъдат евентуалните физико-химични характеристики на успешните дисперсни покрития – това е трудно да се предстаже и ще бъде предмет на интензивни и обширни експерименти.

Окиси

Разработени са изключително много методи и технологии за синтез на наночастици от метални и неметални окиси. Спираме се на избрани образци, сведенията за които са предимно фирмени спецификации.

Титанов диоксид, TiO_2

Спецификация на фирма NanoAmor предлага за масова продажба дисперсии във вода (20 мас.%) на $\square$ - Al_2O_3 с размери на частиците 10 nm и 30 nm, а също така в 2-пропанол (20 мас.%) – 10 nm. Чистотата $\square\text{Al}_2\text{O}_3$ е 99.9%, pH – 4.5, дисперсията е прозрачна течност.

Карбиди

Силициев карбид SiC

Фирмата NanoAmor предлага и няколко качества от този карбид, използван много често при микро-дисперсните покрития.

Нанодиаменти

Фирма NanoAmor, САЩ предлага нанодиаменти със сферична форма и на люспи: чистота 52-65%, размери 4-25 nm, плътност 0.16 g/cm³.

PTFE нано-прахове

За този перспективен материал предлагаме спецификация на китайска фирма.

CAS 9002-84-0

Размер на частиците : 3-5 μ m 350-400 nm , 100 – 150 nm , 30 – 50 nm

Една голяма част от прахообразните материали с размер на частиците в микро и нано областта се ползват активно и при високотемпературните процеси за получаване на материали и сплави с нови и/или подобрени свойства. Такива са различни видове карбиди, бориди, титаниди, също материали на основа на волфрам, кобалт и др.

1.5. Изучаване опыта и достиженията на наши и чуждестранни фирми.

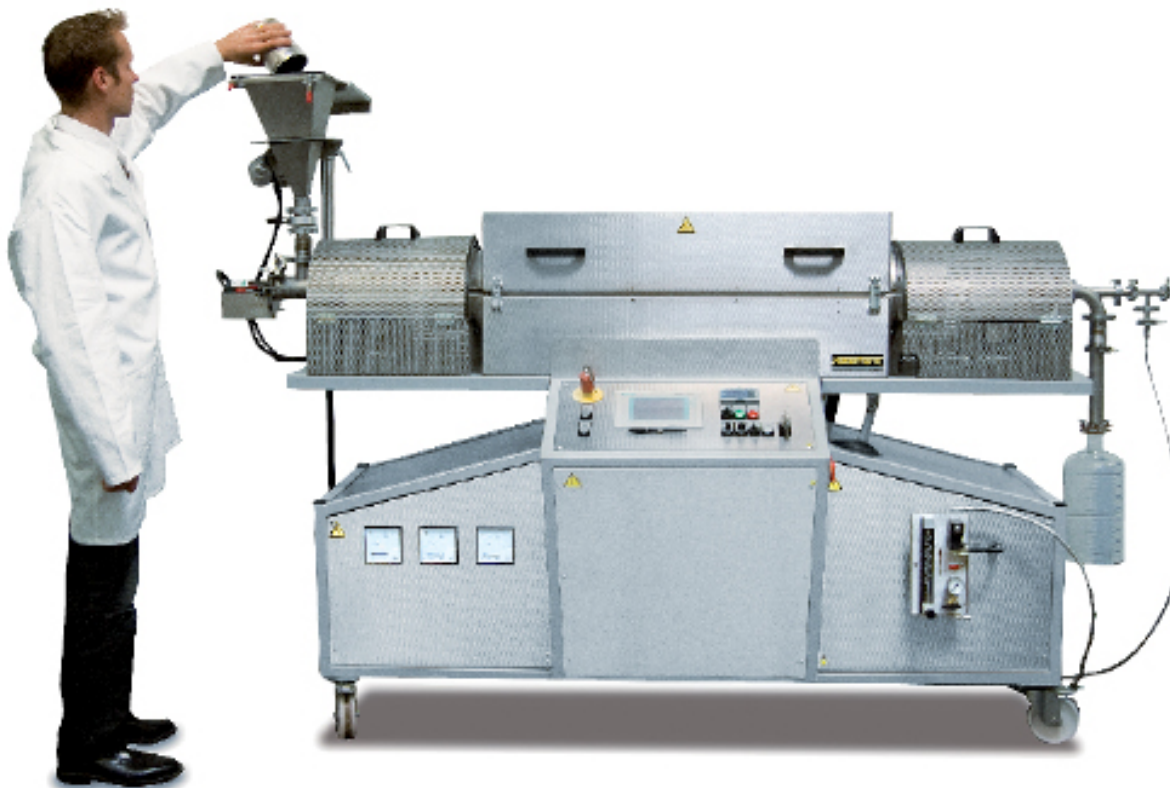
Съвременно оборудване обезпечава повишено качество на готовите изделия:

- Редукционните пещи за получаване на прахове от кобалт и волфрам чрез редукция с водород са снабдени с прецизни устройства за определяне и контролиране на температурата и дебита на редукционния газ;
- Високотемпературните пещи за карбидизация на волфрама и получаването на сложния титано-волфрамов карбид са с радиационно и оптично отчитане на високите температури (до 2200°C). В тях се осъществява активирано спичане на изделия от титанов карбид и борид за получаване на нанопрахове от свръхтвърди материали;
- Хомогенизиращото смилане на смесите за твърди сплави се извършва във вибрационни мелници , облицовани с твърди сплави;
- Пресоването на изделията се осъществява на модерни автоматични преси с няколко действащи плунжера за изработване на сложнопрофилни изделия. Бяхме изненадани когато видяхме, че се използват и технически остаряли преси;
- Най-съществени изменения са реализирани при спичането на изделията. Използваните пещи обезпечават така наречения HIP процес. Същността на процеса е в използване на газово налягане, осъществяване от аргон, който при температура 1480°C(т.е температури на спичане на твърдите сплави) осъществява налягане до 100 ata.Тази технология предотвратява деформация на изделията ,които след началното пресоване са с плътност до 70 % от теоретичната. Без използване на високо налягане, което осъществява изостатично допресоване, изделията деформират, тяхната плътност е под теоретичната (до 96-98%)

Анализ на продукцията на водещи производители:

Един пример е опитът на немската фирма RUHSTRAT в областта на производство на индустриални пещи с нагряване до 3000° C – фиг. 1.6.

Продукцията им представлява електрически нагрявана тръбна пещ, с тип на дизайна NERNST-TAMMANN, проектирана и изградена по стандарт IEC 519 I EN 60519, EN 746, ISO I EN 12100



Фиг. 1.6. Таманова пещ

Цел и задачи на дисертационния труд:

Целта на дисертационния труд е да се изследват високотемпературни процеси за създаване на материали и сплави и да се предложат иновативни технологии за получаване на нови материали и сплави с използване на наноелементи.

За изпълнение на тази цел ще се решат следните задачи:

1. Да се направи обзор, анализ и систематизация на видове високотелмературни технологии и средства за осъществяването им.
2. Да се направи обзор, анализ и систематизация на видове материали в микро- и нано- областта.
3. Да се изследват известни високотемпературни процеси за синтез и спичане на металиди.
4. Да се предложи структура, организация и състав на високотемпературна технологична линия на основа на Таманова пещ.
5. Да се предложат иновативни технологии с използването на осъвременена високотемпературна пещ
6. Да бъдат направени експерименти за подобряване на режимите на експлоатация на Таманова пещ.
7. Да се проведат реални експерименти и ще бъдат представени резултати за получаване на диамантни инструменти. Резултатите ще бъдат анализирани.
8. Да се проведат реални експерименти и ще бъдат представени резултати за спичане на силициев карбид. Резултатите ще бъдат анализирани.
9. Да се проведат реални експерименти и ще бъдат представени резултати за спичане на борен карбид. Резултатите ще бъдат анализирани.
10. Да се проведат реални експерименти и ще бъдат представени резултати за високотемпературно спичане и пресоване на твърди материали. Резултатите ще бъдат анализирани.

Глава 2. Високотемпературни процеси за синтез и спичане на металиди

Съвремените технологии за синтези и спичане на труднотопими съединения включват следните процеси.

-ниска и високотемпературна плазма;

-саморазпрашаващ се високотемпературен синтез на труднотопими материали;

-използване на слънчеви пещи с които се реализират температури до няколко хиляди градуса;

-нагриване с използване на лазерен лъч;

В практиката в случаите на масово производство се използват таманови пещи. Съоръженията с използване на нагревна на нагревна тръба от графит свързана на късо с мощен токоподаващо устройство. Предимството на тамановата пещ е възможността за осъществяване на непрекъснат производствен процес както на труднотопими съединения (металиди) така и на изделия от тях.

Видоизменен процес за синтез на труднотопими съединения е използването на индукционно нагряване на графитни поти. Недостатък е че процесите са периодични , с намален ефективност;

За спичане на труднотопими процеси се използва методът на горещо пресоване с помощта на графитни пресформи, които реализират едновременно нагряване и уплътняване на изделията. Очевидно процесът не е високопроизводителен , използването му е икономически обоснован за специални изделия .

Използването на тамановата пещ за синтез на труднотопими съединения се осъществява с използването на защитна атмосфера . Осигуряваща по продължителна експлоатация на работната електронагревна графитна тръба.

Високотемпературните процеси които се осъществяват в тамановата пещ са следните:

- Получаване на карбиди от оксидите на проходните метали титан,ванадий,ниобий и хром с едновременна въглехимична редукция и навъглеродяване[6].

- Карбидизация на метални прахове от волфрам и молибден съответните карбиди.

- Бориране на преходни метали от IV , V и VI подгрупа на периодична система на елементите чрез едновременна карботермична редукция на оксидите и бориране с използването на двуборен триоксид.

Недостатък на осъществяваните процеси карбидизация, бориране и нитриране съчетани с редукция на съответните оксиди използвани като изходни материали с онечистването на получаванете продукти с остатъци от въглерод. Отстраняването на онечистванията от въглерод е практически невъзможно , поради което от значение е при промишлено производство на посочените труднотопими съединения прецизното спазване на стехиометричните съотношения въглерод/метален оксид с използване на определен вид активни сажди.

- Високотемпературната таманова пещ е подходяща и за спичане на труднотопими съединения от карбиди , бориди , нитриди и силициди. В случаите когато тези процеси се осъществяват в присъствие на течна фаза се изисква много прецизно определяне на подходяща температура обезпечаваща уплътняване без разтичане.

- Възможно е използване на тамановата пещ за спичане на композиционни материали като твърди сплави (волфрамов-карбид-кобалт , титановолфрамов карбид- кобалт , хромов карбид-никел, диамантни изделия в които диамантът е свързан в метални фази в т.ч. например и твърди сплави.

-Тамановата пещ е подходящо съоръжение за спичане на високотемпературна керамика за спичане на високотемпературна керамика (изделия от алуминиев оксид , от циркониев оксид) както и на композиционни състави от керамика (оксиди) и труднотопими карбиди,бориди и др. металиди.

2.1. Създаване на композиционни материали

Както беше отбелязано съоръженията за получаване на нови материали при високи температури позволяват производството на композиционни твърди сплави волфрамов и титанов карбид с кобалт , както и на диаманти инструменти на основата на метална свързка.

Твърдосплавни материали

Използването на карбидите на волфрама и титана за изработване на твърдосплавни инструментални изделия е започнало през 1923г. във фирмата „Круп“- Германия с цел замяна на рапидните стомани, приложението на което е намалявало поради необходимост от повишаване производителността на металообработването.

Диаграмата на състоянието волфрамов карбид-кобалт е показана на Таблица 2.1 . Както е видно карбидната фаза и кобалтът образуват евтектика при около 1360 – 1380°C при определена разтворимост на волфрамовият карбид в кобалта . Структурата на твърдата сплав е добре оформена кристални зърна в кобалтовата матрица . Аналогична структура притежават твърдите сплави титанов-волфрамов (TiWC) карбид,кобалт.

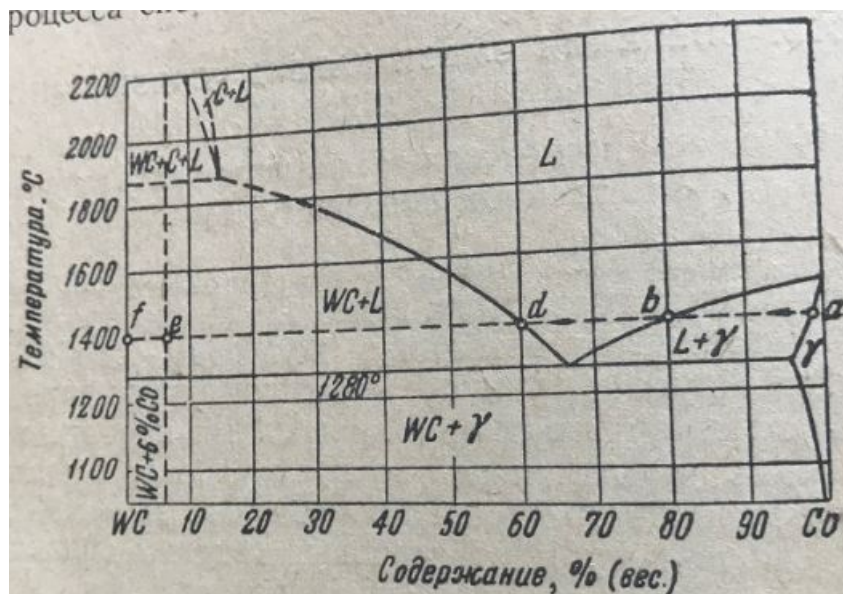


Таблица 2.1. Диаграма на състоянието волфрамов карбид-кобалт

Технологията на изработване на изходните прахове от двата карбида и на кобалта включва следните операции:

- Редуциране на волфрамовия триоксид с водород на два стадия с водород.
- Редукция на прахообразен трикобалтов четериоксид до кобалт в среда на водород при 650 – 700°C .
- Карбидизация на полученият чрез редукция прахообразен волфрам.
- Получаването на сложният титано-волфрамов карбид се осъществява чрез карбтермична редукция на смеси от волфрамов триоксид и титанов двуоксид или чрез хомогенизиращо смесване на двата карбида и прогряване
- Твърдосплавните изделия се получават чрез хомогенизиращо смесване на карбидите с кобалт в алкохолна среда , с използване на топкови мелници.
- спичането на тръдосплавните изделия се осъществява след пресоване на заготовки с необходимите форморазмери.
- Температурата на спичане на твърдите сплави варира в зависимост от съдържанието на кобалта. При съдържание до 3-5% температурата е над 1500°C , а при 20 – 25°C кобалт пада до 1420°C.

Композиционни материали освен твърди сплави

Високотемпературните пещни съоръжения в това число и тамановата пещ се използват и за спичане на голяма гама композити: комбинация между метали и керамика, метали и металиди (карбиди , борида , нитриди , силициди). Като метали в композитите се използват предимно желязо, никел , кобалт , по-рядко титан , хром , ванадий , мед и медни сплави.

Композити са комбинация между неразтворими един в други метали, например мед-волфрам , сребро-волфрам, мед-молибден и др. метали.

В практиката на обработване на машиностроителни изделия чрез шлифване и полиране , както и за обработване на скални материали, широко се използват инструменти от диамант или кубичен борен нитрид. В матрица от метални сплави , предимно на основата на мед и кобалт, се вграждат диамантни зърна и зърна от кубичен борен нитрид.

Посочените по изделия: твърди сплави както и изходните материали от волфрамов карбид и титановолфрамов карбид, композити на базата на борен и силициев карбид и диаманти и от кубичен борен нитрит. Композити се произвеждат по методите на праховата металургия и спичат при високи температури.

2.2. Настоящо състояние на високотемпературно оборудване за производство на материали и изделия от трудно топими материали

Наличните съоръжения използвани в практиката за получаване на високи температури условно могат да се разделят на два типа.

-Нископроизводителни съоръжения. Към тях спадат преси за горещо пресоване във вакуумни камери , вакуумни пещи с графитни нагреватели и изолация от графитна вата или екрани от графит , шахтови пещи от графитна тръба с високо честотно нагряване. В практиката навлизат нови способы за подгряване: пещи с плазмено или лъчево нагряване , осъществявано в защитна атмосфера.

-Високопроизводителни проходни пещи с нагреватели от волфрам, молибден или каквито са тамановите пещи.

Освен по-високата производителност базираща се на непрекъсната производствен процес , тези съоръжения са лесни за подържане. Особено ефективни са пещите с графитова тръба служеща както за подгряване, така и за работна камера през която преминават графитни ладии-контейнери съдържащи материали за бориране, нитриране или карбидизация, както и за спичане на изделия за които е нужно висока температура за уплътнение до подходяща плътност.

Недостатъците на до сега използваните таманови пещи са следните:

-Намаленият диаметър на работната графитна тръба води по-бързо ѝ износване и по-често ѝ подменяне;

-Използването на променлив ток за електрозахранване на работната графитна тръба е свързано с по-голям разход на електроенергия , от необходимост за изработване на мощен трансформатор, т.е. загуби от реактивна енергия;

-Ръчното придвижване на ладии (контейнери изисква непрекъснато наблюдение на процесите на прогряване , на поставяне и изваждане от графитната тръба на материалите за термична обработка , както и за изваждане на готовата продукция;

-Използването на оптичен пирометър изисква висока квалификация на обслужващият пещта работник;

-Голям проблем при използваните до сега таманови пещи е и голяма загуба на енергия поради прегряване на корпуса и на токоподаващите елементи (водоохлаждащи глави);

За отстраняване на тези недостатъци е необходимо да се разработи нов тип съоръжение в което нагревната повърхност да не бъде ограничена само в една зона , а по продължение на работната тръба .

2.3. Съоръжения за получаване на високи температури

Тамановата пещ представлява графитна тръба свързана на късо към мощен трансформатор/токоизправител. Токът протичащ през тръбата я загрява. За да реализира по-висока температура в определена част на графитната тръба авторът Таман е намалил нейното сечение.

В съвременната конструкция на Тамановата пещ се е запазила основната идея на нейния изобретател: нагряването да се осъществява чрез нагряване на графитна тръба чрез преминаване през нея на ток от порядъка на 1000 до 3000 А чрез директното ѝ включване към мощен източник на енергия, за предпочитане към токоизправител осигуряващ по-равномерно натоварване на токоподаващата мрежа и намаляване на загубите от реактивна енергия.

За осъществяване на максимална производителност на Тамановата пещ към нея следва да се монтира устройства за автоматично подаване на работните ладии и устройства за приемане на готовата продукция.

Токоподаването към работната графитна тръба се извършва с тоководи от мед, които се водоохлаждат.

2.3.1 Създаване на Таманова пещ, обезпечаваща надежното получаване на високи температури

В обосновката за изграждане на високотемпературна, непрекъснато действаща „Таманова пещ“ бяха посочени следните технологични процеси, които ще се осъществяват на нея. Тези процеси могат да се обединят в с следните групи:

- Високотемпературен синтез на карбиди, бориди, нитриди и силициди осъществяван чрез въглетермична редукция и синтез при температури до 1900°C;

- Спичане на изделия от синтезираните карбиди, бориди и силициди, нитриди и от други особено твърди материали при температура 2100-2200°C без използването или чрез прилагане на процеси при активирано спичане. Изделията , по-голяма част от които са познати и под името „металиди“ (поради електропроводимост като металите) се използват в съвременната техника като износоустойчиви детайли, детайли за аерокосмонавтика , в електротехниката и атомната енергетика;

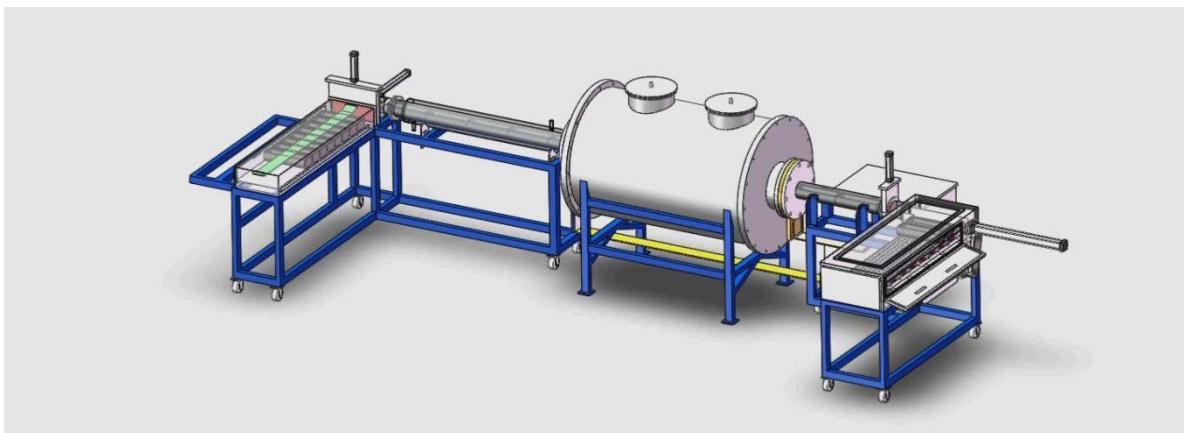
- Изработване на влакнести въглеродни изделия , на високодесперсни прахове от трудно топими материали в т.ч. синтез на нано прахове от металиди;

- За изброените технологични процеси се изисква съоръжение което да осигурява възможност за работа до температури достигащи 2100-2300°C. Основни въпроси, които следва да бъдат решени при изработването на пещта са следните:

1. Размер на работната графитна тръба, която служи като нагревател, така и за работно пространство , в което да се осъществява физико-химични процеси на синтез в условията на въглетермична редукция , както и на спичане на изделията;
2. Размери на работните контейнери(ладии) , в които се написват или поставят прахове и изделия за спичане , така че да се осигури максимална производителност при минимален разход за електроенергия.
3. Конструктивно оформление на корпуса на пещта, който да осигурява достатъчен обем за монтиране на работната графитна тръба на отражателна графитна тръба и на топлоизолационниен материал (обикновено се използва графитов гриз и алумоокисна вата).
- 4.Токоподаването към работна тръба да се осъществява от водоохлаждаеми глави, изработвани от мед или от медни сплави. Водоохлаждането е задължително заради подвеждане на електроенергия с голяма мощност.
5. Подвеждането на графитните контейнери (ладии) към нагревна зона да се осъществява със стоманена тръба с вътрешен диаметър съответстващ на работния диаметър на графитната тръба. Необходимо е при конструирането на подвеждащата тръба да се осигурява следните изисквания:
 - Подвеждане към тръбата на защитен газ (водород , азот , аргон) в отсъствие на въздух , което изисква добро уплътнение чрез вентилна система;
 - Тръбата следва да подвежда чрез хидропневматична система непрекъснато натоварени с материал или изделия контейнери (ладии) с оглед максимално използване на термичното натоварване на пещта;
 - Контейнерите (ладии) следва да се подаватв противоток на защитния газ, което изисква в подаващата тръба да се монтира изход на работния газ след като е преминал през горещата зона на пещта;
 - Към тръбата за подвеждане на контейнерите (ладии) към работната графитна тръба трябва да се изгради изолирана от работния газ камера за магазинно зареждане на контейнери (ладии) с насипан в тях материал за карборедукционен синтез или изделия за спичане.
- 6.Чрез стоманена тръба, външния диаметър на която съответства на работната графитна тръба се осъществява и изваждане на графитните работни контейнери (ладии).
7. Защитата на графитната работна тръба от окисление се осъществява чрез

продухрането и на инертен газ чист азот доставян в бутилки под налягане или втечен , доставян в термоизолирани балони.

В съответствие с описаните по-горе изисквания към тамановата пещ на фиг.2.1 е показана как ще изглежда пещта в готов вид.

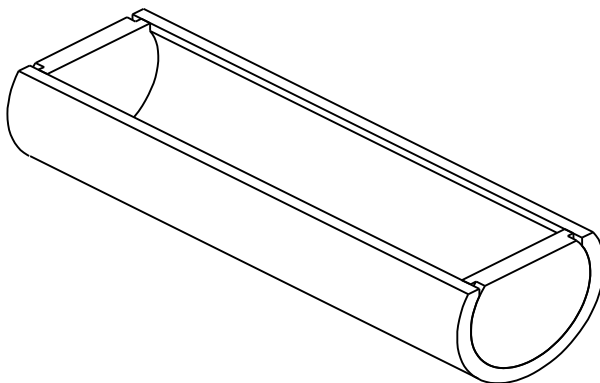


Фиг.2.1 Общ вид на тамановата пещ

2.3.2 Определяне на размера на използваната като нагревател и работна камера, графитна тръба.

От опита в заводите използващи като основен производствен агрегат таманови пещи ве установено следното:

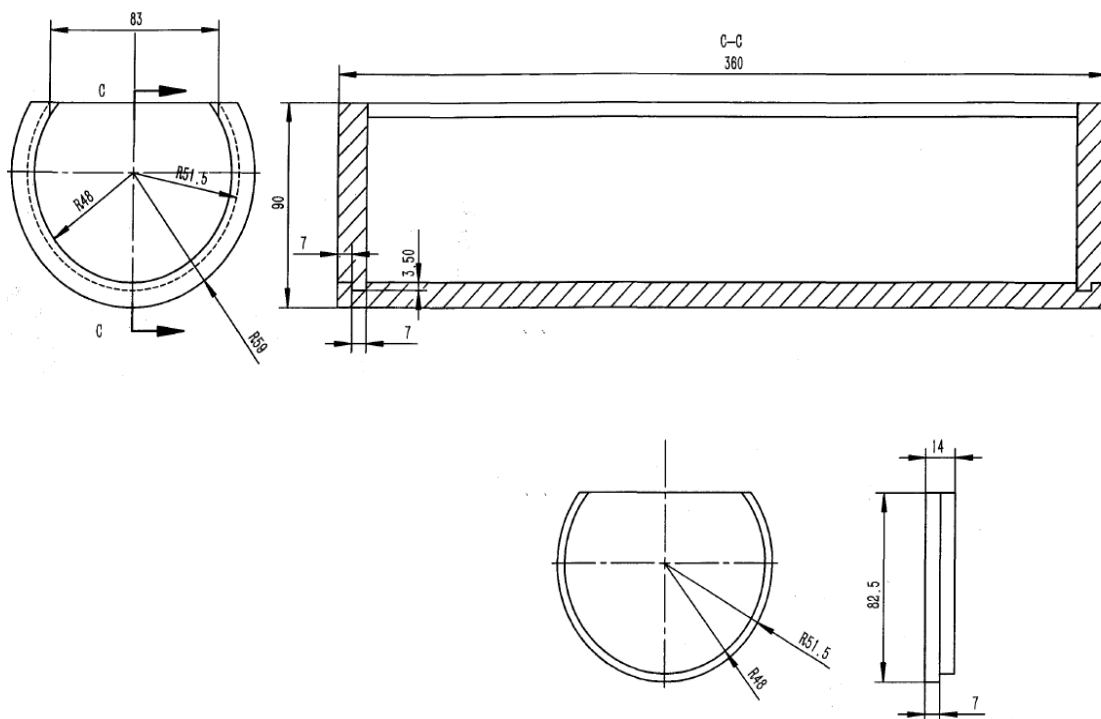
-За производство на волфрам-карбидни и волфрам-титан-карбидни прахове е целесъобразно използването таманови пещи с графитна тръба с възможно максимален работен (външен) диаметър. Това се налага от изисквания за по-висока производителност на съоръжения, ограничавана от по малката насипна плътност на насипването в работните контейнери (ладии – фиг.2.2) изходни прахове (оксиди и въглеродни сажди).



Фиг. 2.2. Графитни ладии

-Спичат се предимно твърдосплавни заготовки, контактни волфрам-медни тела и ограничено количество специализирани високо твърди и изнosoустойчиви изделия, габаритите на които са с малки размери. За тази цел са използвани таманови пещи с работен диаметър на работната графитна тръба 75 или максимум 100mm.

Производителността при високотемпературно спичане на изделия от карбиди, борида, нитриди, силициди и други твърди, изнosoустойчиви материали зависи от масата и големината на изделията. Целта поставена при изработване на по-голяма пещ за високотемпературно спичане е да се произвеждат изделия с по-големи габарити, които да се залагат в производства при които детайлите с по-големи габарити, които да се залагат в производства при които детайлите се износват бързо (напремер в рудодобивната и металургичната промишленост). В тази връзка габаритите на графитовите контейнери (ладии) са по-големи размери (фиг.2.3).



Фиг.2.3 Габаритни размери на графитовите контейнери

Използването на високотемпературна (таманова) графитна пещ за производство на непрекъснато графитно влакно, както и на синтез на нанодисперсни „металиди“ (карбиди, нитриди, силициди, борида) ще се осъществява чрез допълнително въвеждане в графитната нагревна или керамична или кварцова тръба към която се подвеждат компонентите използвани със съответни подаващи клапани за осъществяване на синтез в газово състояние.

2.3.3 Корпус и изолация на изработваната високотемпературна (таманова) пещ

Нагревната работна графитна тръба осъществява нагряване на контейнерите основно чрез топлоизлъчване и разбира се в по-малка степен чрез топлопредаване от нагрятата си част.

За да се намали до възможния минимум нагряване чрез топлоизлъчване нагревната графитна тръба се поставя в графитна екранна тръба.

Основен огнеупорен материал, който ще бъде използван като изолация на особено висока температура, която ще се излъчва както от работната, така и от екранната графитна тръба е графитен гриз.

Графитния гриз се използва за изолация, насипан върху екранната графитна тръба, като допълнително средство за поглъщане на радиационно отделена топлина енергия.

Огнеупорите от Шамот притежават коефициент на топлопроводимост при нормална температура (по данни на фирмата Шамот-АД) около $0,5-0,55 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{K}$, на алумооксидната вата $0,24-0,27 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{K}$.

Топлопроводимостта на изброените огнеупорни материали зависи от температурата на неговата повърхност и се определя по формулата:

$$\lambda = a + bT - cT^2$$

Където T - температура на границата

λ - коефициент на топлопроводимост $\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{K}$

$$a \cdot 10^2 = 22,30$$

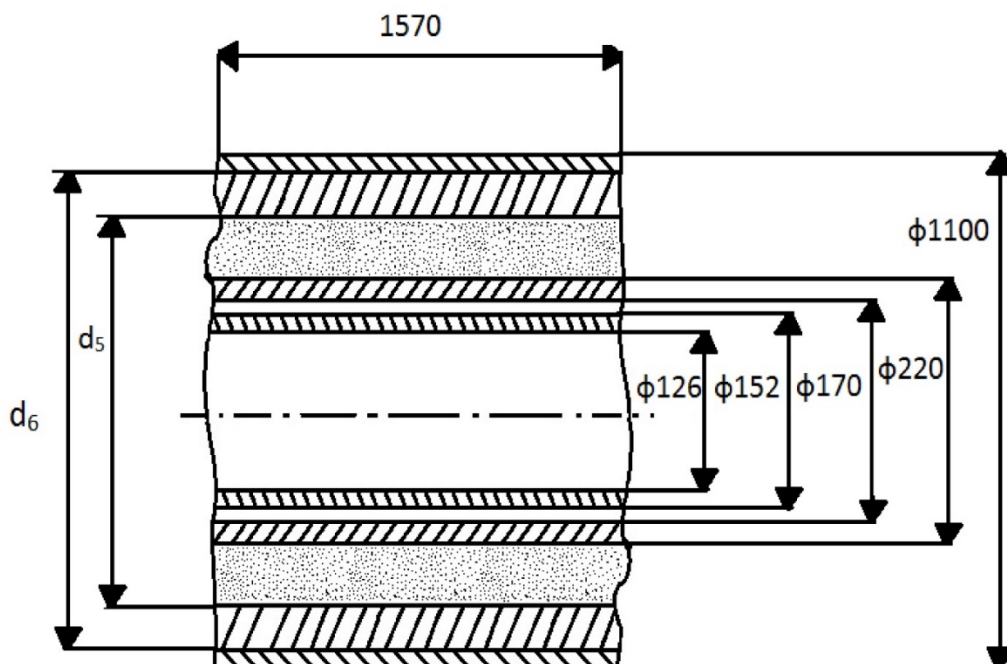
$$b \cdot 10^5 = 21,80$$

$$c \cdot 10^{-3} = 9,73$$

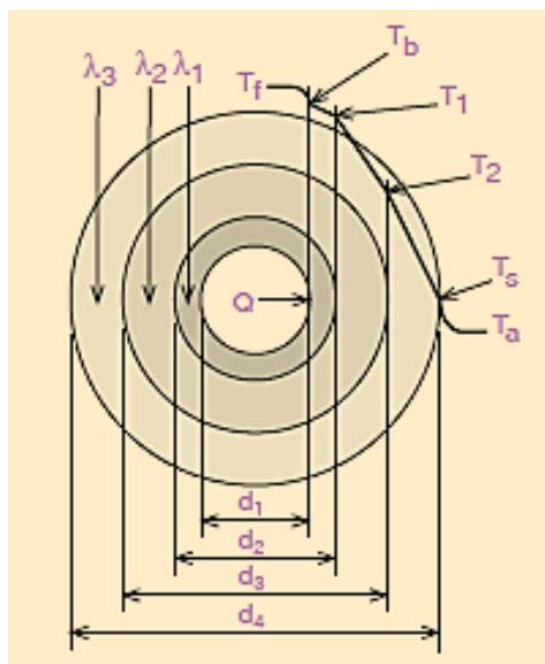
На фиг.2.4 е показана схемата на разположение на отделните елементи на нагрев и изолацията на проектираната таманова пещ.

$Q_s = C_s \left(\frac{T}{100} \right)^4 \text{ W/m}^2$, където C_s е $5,67 \text{ N/m}^2\cdot^\circ\text{K}^4$, абсолютно черно тяло, каквито са излъчващата и абсорбиращата лъчиста енергия графитните изолационни и екранни тръби.

При това опростяване на изчисленията свързани с определяне на дебелината на слоя от графитовия гриз и на слоя от термоизолираща вата трябва да използваме формули за трислойно снижение на температурата на границата на три повърхности (фиг.2.5)



Фиг.2.4 Схема за разположение на елементите на нагряване и изолация на тамановата пещ.



Фиг.2.5 Температурни загуби в зависимост от дебелината на слоеве при кръгла пещ

Първата повърхност с диаметър d_1 е вътрешната стена на екранната тръба, диаметър d_2 е външна стена, т.е. d_1 и d_2 са размерите на екранната тръба:

Втората повърхност е диаметра на насипаният до графитовата екранна тръба графитов гриз т.е. съответства на нейният външен диаметър d_2 ;

Третата повърхност е с диаметър d_3 т.е. диаметърът на насипаният слой от графитов гриз, а диаметърът d_4 е на слоя изолираща вата, допрян до стоманения цилиндър на корпуса на пещта;

Следователно нужно е да се определят диаметрите d_3 и d_4 като се използват следната поредица от изчисления:

$$T_b = T_f - \frac{1}{\pi \alpha_1 d_1} \times K_r (T_f - T_a)$$

$$T_1 = T_b - \frac{0,5}{\pi \lambda_1} \times K_r (T_f - T_a) \times \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)$$

$$T_2 = T_1 - \frac{0,5}{\pi \lambda_2} \times K_r (T_f - T_a) \times \ln\left(\frac{d_3}{d_1}\right)$$

$$T_3 = T_2 - \frac{0,5}{\pi \lambda_3} \times K_r (T_f - T_a) \times \ln\left(\frac{d_4}{d_3}\right)$$

Където K_r е средната топлопроводимост изчислена по формулата;

$$K_r = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{0,5}{\lambda_1} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{0,5}{\lambda_2} \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{0,5}{\lambda_3} \ln \frac{d_4}{d_3} + \frac{1}{\alpha_2 d_4}}$$

Където λ_1 , λ_2 , λ_3 са съответните коефициенти на топлопроводимост на отделните слоеве на пещта.

Енергията предавана от нагревната работна тръба се изчислява съгласно за случая използваме като коефициент на излъчване на графитната черна тръба 4.82 и 5.76 е коефициент на излъчване на черно тяло. Използваме формулата:

$$E_p = 4.82 \times D_{p.б.} \times L_{p.т.} \left[\left(\frac{T_0}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right] \text{ Където:}$$

- $D_{p.б.}$ – Диаметър на работната тръба;

- $L_{p.т.}$ – Дължина на работна тръба;

- T_0 – Температура на повърхността на работната графитна тръба. Приемаме максималната възможна температура 2573°K / 2300°С ;

- T_1 – Температурата на вътрешната повърхност на екранната тръба. За случая приемаме че температурната разлика е само 5°K ;

При приетите изходни условия енергията предавана от нагревната работна графитна тръба към екранната е 13722 W. За определяне на енергията на отделните слоеве на футеровката се използва зависимостта:

$$E_{\phi} = \frac{\pi(T_{\text{вътр.}} - T_{\text{външн.}})}{\frac{1}{\alpha_{\text{вътр.}} H_1 d_1} + \frac{1}{2\lambda_1 H_1} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2\lambda_2 H_1} \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{2\lambda_3 H_1} \ln \frac{d_4}{d_3} + \frac{1}{\alpha_{\text{външн.}} H_1 d_4}}$$

При възможно максимална температура в пещта и температура на нейната повърхност $\sim 50^{\circ}\text{C}$

$$E_{\phi} = \frac{3.14(2573 - 323)}{\frac{1}{100 \times 1.5 \times 0.17} + \frac{1}{2 \times 40.2 \times 1.57} \ln \frac{0.22}{0.17} + \frac{1}{2 \times 23.85 \times 1.57} \ln \frac{0.85}{0.22} + \frac{1}{2 \times 0.795 \times 1.57} \ln \frac{1.09}{0.85} + \frac{1}{2 \times 46.9 \times 1.57} \ln \frac{1.090}{1.1} + \frac{1}{12 \times 1.57 \times 1.1}} \quad \text{или}$$

$$E_{\phi} = \frac{7065}{0.0375 + 0.002 + 0.018 + 0.0988 + 0.0006 + 0.05765} = \frac{7065}{0.215} = 32860.46 \text{ W}$$

$\lambda_1 = 40.2 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [28] стр. 267 за графит със структура ориентирана по посока на екструзията изтегляне за доуплътняване на графитната тръба.

$\lambda_2 = 23.85 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [29] за графитни гранули ;

$\lambda_3 = 0.795 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [28] стр. 269 и се отнася за порист огнеупор съдържащ над 95% алуминиев оксид (производител „Шамот“ АД)

$\lambda_4 = 46.9 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [28] стр. 162 и е за стомана 45 (по ГОСТ);

В случаите когато цитираният източник е с размерност $\frac{\text{cal}}{\text{cm.s}^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{-6}$ превръщането в $\frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е умножено по 418.68.

За проверка на резултатите получени за E_{ϕ} по метода на последователните приближения избрахме следните гранични стойности на температурата на границите на отделни слоеве.

$T_1 = 2300^{\circ}\text{C}$ - работна температура

$T_2 = 2295^{\circ}\text{C}$ - температура от лъчение върху екранната тръба

$T_3 = 2000^{\circ}\text{C}$ - температура на екранната тръба към графитните гранули

$T_4 = 650^{\circ}\text{C}$ - температура на границата графитни гранули

$T_5 = 60^{\circ}\text{C}$ - температура до стената на пещта

$T_6 = 60^{\circ}\text{C}$ - температура на повърхността на пещта

Проверката на резултата за E_{ϕ} отнесен към температурата на границата на отделните слоеве изолация показва изместване на границата на графитните гранули от 0.850мм към 0.890мм. , което означава намаляване на дебелината на огнеупора до 10 см. За всяка една от повърхностите на футеровката.

Логаритмичните стойности $\ln \frac{0.85}{0.22}$ и $\ln \frac{1.09}{0.85}$ се променят със стойности $\ln \frac{0.85}{0.22}=1.397$ и $\ln \frac{1.09}{0.85}=0.203$

Зависимостите $\frac{1}{2 \times 23.85 \times 1.57} \ln \frac{0.85}{0.22} = \frac{1.397}{74.88} = 0.0186$ и $\frac{1}{2 \times 0.795 \times 1.57} = \frac{0.203}{2.486} = 0.082$

$$E_{\phi} = \frac{7065}{0.197} = 35862.9 \text{ W}$$

Капаците на печта от двете и страни също консумират енергия:

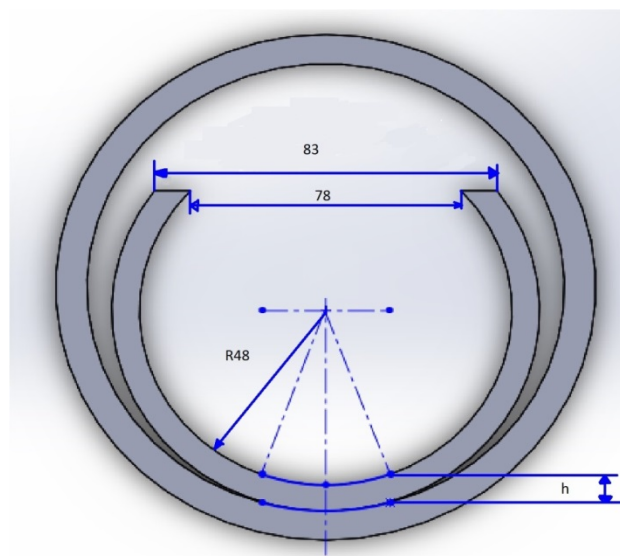
$$\text{Общата им повърхност е } 3.14 \times 0.55^2 \times 2 = 1.8997 \text{ m}^2$$

При условие че за прогряване на повърхност на печта от 5.42 m^2 температура $45-50^{\circ}\text{C}$ се консумира енергията от 35869 W , може с достатъчна точност да се определи и мощността разходвана за нагряване до изискуемата се външна повърхност на двата капака:

$$\frac{1.8997}{5.42} \times 35862 = 12569 \text{ W}$$

Общо енергия консумирана за прогряване на печта е $35869 + 12569 = 48438 \text{ W}$ / $48,43 \text{ kW}$ /

Графитните ладии получават енергията за нагряване основно чрез облъчване от работната тоководеща графитна тръба. Частта на ладииите която се плъзга по повърхността на нагрятата тоководеща графитна тръба се нагрява директно от нея чрез топлопредаване – фиг.2.6.



Фиг.2.6. Разрез на графитната работна тръба и на ладия в нея.

Сегментът от обиколката на графитната ладия, който се трие директно в нагревната тръба се изчислява по формулата $L = \sqrt{a^2 + \frac{16}{3}h^2}$, при :

$A=0.05\text{м.}$, а $h= 0.005\text{м}$, $L= 0.051\text{м.}$

Сегментът от обиколката на графитната ладия, през който ще се насипват изделия или шихта е при $a=0.1$, $h=0.28$ и $L=0.125$

Чрез радиация ще се нагрява повърхност $3.14 \times 0.118 - (0.051 + 0.125) = 0.194\text{м}$

Енергията за нагряване на повърхността на графитните ладии, отделена чрез излъчване е следната (за ладии по дължината на нагревната графитна тръба)

$E_{\text{л}} = 4.82 \times 0.194 \times 1.57 \left[\left(\frac{2273}{100} \right)^4 - \left(\frac{2223}{100} \right)^4 \right] = 33357 \text{ W.}$ приемаме 50°K разликата между температурата на нагряваната тръба и повърхността на шихтата (изделията) ;

Енергията за нагряване на повърхността на графитните ладии контактуващи с нагревната тръба е пренебрежимо малко изчислена съгласно [27] $E_{\text{к}} = K \cdot A (2273 - 2223)$ където

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{s_1}{\lambda_1} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{100} + \frac{0.008}{4.82} + \frac{1}{10}} = 8.956 \text{ при което , общо за нагрявата зона с ладии е}$$

$$E_{\text{к}} = 8.956 \times 0.051 \times 1.57 = 35.85 \text{ W}$$

2.3.4 Водоохлаждаеми тоководещи глави

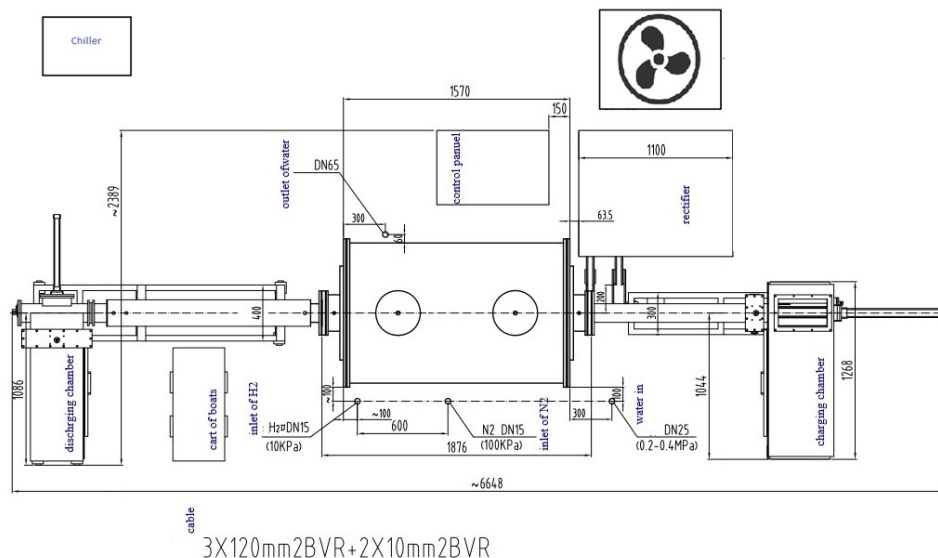
Тоководещите глави са основен възел във високотемпературните графитни (таманови) пещи.Токът който преминава през тях подаван от силов трансформатор, както е в използваните в миналото конструкции на таманови пещи или през токоизправителната система предвиждана за конструираната съвременна пещ е значителен. За сравнение таманова пещ с работен диаметър 1100mm консумира 35-40 kW енергия. Таманова пещ с работна графитна тръба 100mm се захранва с енергия от силов трансформатор 60kW. Работната тръба в нашия случай е 126mm и дължина 1570mm. Енергията която трябва да се подава през тоководещата глава за достигне температура 2300°C е над 95kW.

Чертежа на тоководещата глава е показан е показан на фиг.2.7.

Схематично възелът токоподаваща глава, водоохлаждаема риза изолиращите пръстени и плоскости са показани на фиг.2.8, нея също можем да видим токоизолирането на екранната тръба с графитен конус. Формата и размерите на фиртния конус са показани на фиг.2.9.

2.3.5 Бункери за зареждане и разтоварване

На фиг.2.10 е показано схематично подаващите и отвеждащите контейнери тръби и магазините за зареждане и разтоварване.



Фиг. 2.10. Изглед отгоре на тамановата пещ включваща: камерите за зареждане и отвеждане, работната зона, токоизправителя, контролното табло, топлообменника и чилъра за охлаждане

Системата за зареждане и преместване на графитните ладии включва:

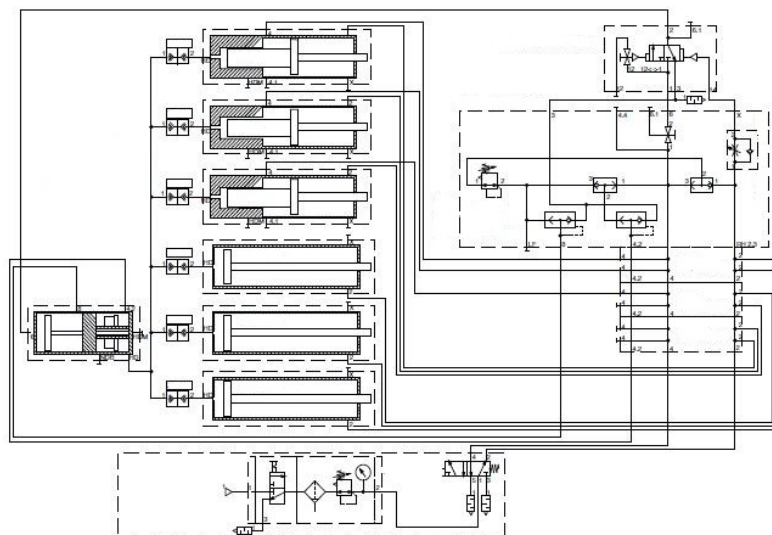
-Бункер за зареждане с ладии

В бункера се зареждат запълнени с материал за обработка ладии. Ладии се избутват в работната тръба с помощта на:

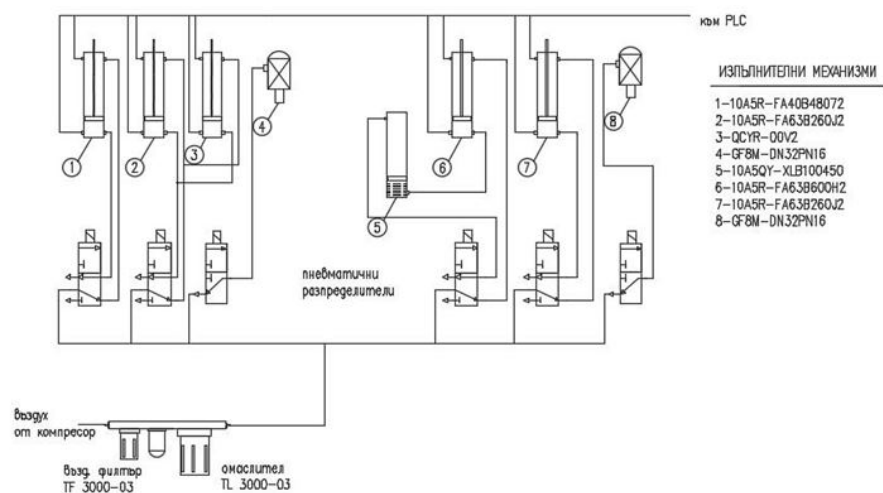
-Хидропневматична задвижка

Тя се състои от 2 двойнодействащи пневматични цилиндра и хидравличен цилиндър, осигуряващ и необходимата хидравлична течност, свързани с хидравличен разпределител с управляем поток. Вторият пневматичен цилиндър задвижва шибъра. Хидропневматичната задвижка (фиг.2.11, фиг. 2.12) е предпочетена пред електромоторната червячка с импулсен регулатор поради точното дозиране на усилието, голямата надеждност и по-ниската цена.

-Бункерът за извеждане на охладените ладии има подобна конструкция, но с различно позициониране на шибъра.



Фиг. 2.11. Хидропневматична задживка



Фиг.2.12. Пневмо-хидравлична система

2.3.6 Система за прогряване и охлаждане на пещта

Елементи на самата Таманова пещ :

- Високо температурна част на Таманова пещ
- Изходна тръба от пещта
- Контролер на пещта
- Шкаф и табло на контролера
- Токоизправител 6500 A / 18 V
- Шкаф и табло на токоизправителя.

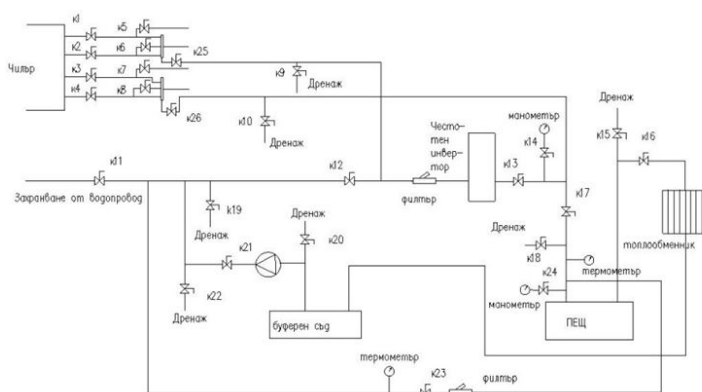
Захранващото устройство на високотемпературната таманова пещ е на основата на IGBT технология с входящо напрежение 0-18 V, регулируемо монофазно с изходяща сила на тока 0-6500 A, регулируем, високочестотен трансформатор, водно охлаждане и със защиты високо входящо и ниско изходящо напрежение, силен изходящ ток и напрежение, прегряване, интерфейс, цифрово управление – фиг. 2.13 – 2.15.



Фиг. 2.13. Контролер на пещта(в ляво) и шкаф и табло на контролера(в дясно)



Фиг. 2.14. Високочестотен токоизправител

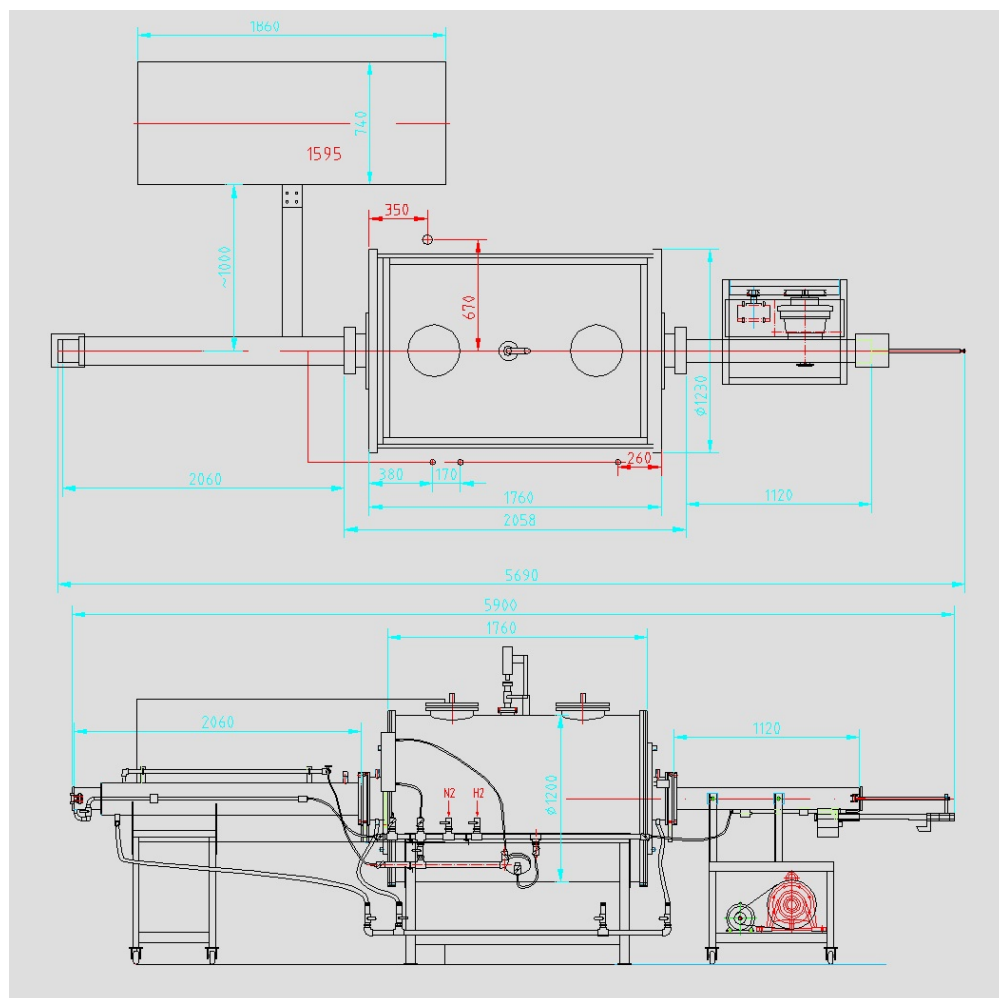


Фиг.2.15 Охладителна система

В дисертацията са дадени блок-схеми на електрозахранването, управлението със специализиран контролер, трансформатор с преобразувател и мост, регулиране температурата на пещта.

2.4. Схеми и изображения на системата и на отделни модули

На фиг. 2.16 е даден общ изглед на Тамановата пещ отгоре и отстрани с допълнителните модули.



Фиг. 2.16. Общ изглед на Тамановата пещ отстрани и отгоре.

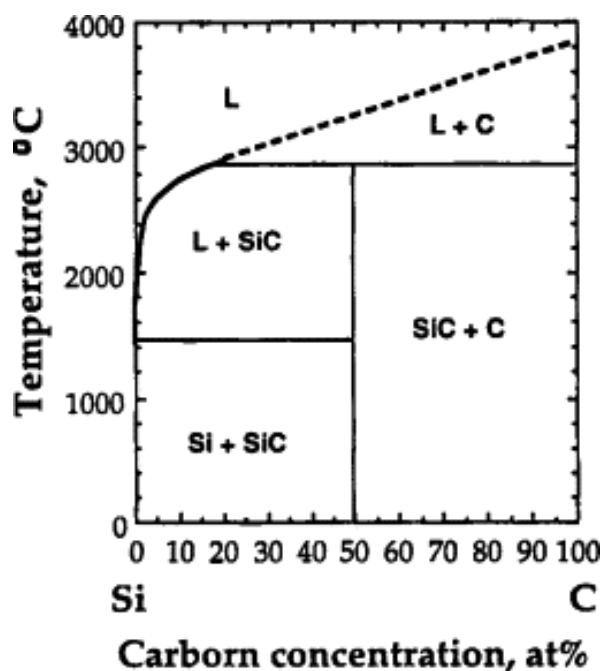
В дисертацията са дадени 3D модели на отделни възли, както и на един работен цикъл на придвижване на ладията през награвната зона и останалите позиции от технологичната линия.

Глава 3. Иновативни технологии с използването на осъвременена високотемпературна пещ

3.1. Спичане на силициев карбид с едновременно синтез

Използването на преустроената високотемпературна таманова пещ бе осъществено при процеси на изследване на високотемпературно спичане (над 1600°C на изделия от силициев карбид (до 2100°C) и на борен карбид (до 2260°C) и получаване на титанов карбид и волфрамов полукарбид (W_2C), материали използвани на твърда сплав със метална свързка стомана и за диамантни инструменти.

Показана на фиг. 3.1. фазовата диаграма на система Si-C. SiC сублимира при високи температури, над 1800-2000 ° C. Това е процес на осигуряващ нарастване на кристали силициев карбид. Фазовата схема показва, че до 15% въглерод може да бъде разтворен в стопилка Si при около 2800 ° C.



Фиг.3.1 диаграма на състоянието на силициев карбид

Керамиката от силициев карбид е с относително ниска специфично тегло. Има висока топлинна и електропроводимост, устойчивост на радиация и нисък коефициент на триене, висока твърдост, устойчивост на износване, висока химична стабилност, корозионна устойчивост. Силициевия карбид се използва като ново поколение фрикционни материали и механичен уплътнителен материал. Широко приложение силициевият карбид е намерил и в електротехниката

Въз основа на производствения метод, изделия от силициев карбид се произвеждат чрез синтероване и спичане в присъствие на метален силиций и въглерод и евентуално активатори на спичането, атмосферно синтероване SiC, горещо пресоване синтероване SiC – фиг. 3.2.



Фиг.3.2 Реакционно синтерован SiC

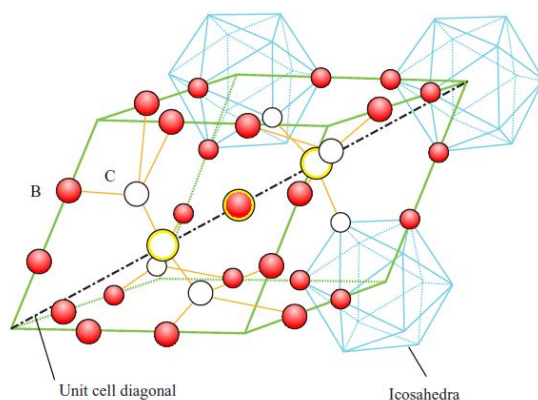


Фиг.3.3 Студено пресован силициев карбид

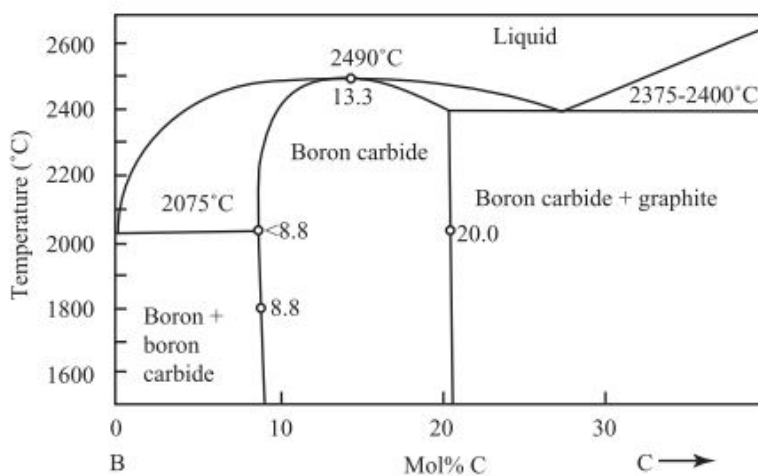
Синтерованият SiC се получава чрез използване на много фин прах от SiC (размер на частиците около 0,1-0,2 μm), добавя се и пластификатор (разтвор на каучик в претролиев етер). Пресоването се извършва при 2-3 т/см² (фиг. 3.3) и спичане при 2000-2200 ° C. По време на процеса на синтероване, ултра-фините частици от силициев карбид образуват 5-8 μm силициев карбид кристал, чиято плътност е до 97% или повече и корозионната устойчивост е по-добра от синтерования SiC.

3.2. Спичане на борен карбид в присъствието на течна фаза

Изключителната твърдост и ниска теоретична плътност на борният карбид го правят предпочитан материал за леки брони при ударни натоварвания или бронезилетки за защита от радиация. Той се топи приблизително при 2490 ° C (13,3 mol% C) и образува евтектика с въглерод при 2375-2400 ° C при състав от 29 mol% C, - Фигури 3.4, 3.5.



Фиг.3.4 Ромбоедрична кристална структура на B_4C [9].



Фиг.3.5 Диаграма на състоянията на борен карбид

Синтероване(спичане) на изделия от борен карбид

Синтероването на чист борен карбид до високи плътности е труден процес. Практически при горещото пресоване за постигане на почти пълно уплътнение. Уплътнението се реализира в графитови пресформи при ~ 2100 и 30-40 MPa.

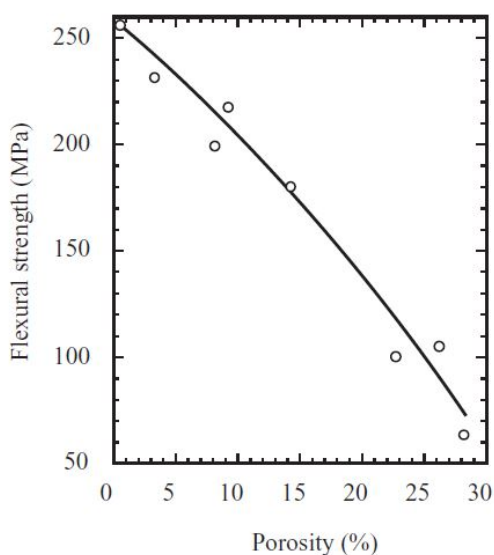
Горещото пресоване е приложимо само за доста прости форми. Поради това се извършва предимно студено пресоване и синтероване на B_4C , за да се избегне скъпоструващата диамантена обработка за сложни форми. Различни добавки са използвани за подпомагане на уплътняване на B_4C , напр. Al_2O_3 , TiB_2 , AlF_3 и W_2B_5 .

Най-известната добавка за синтероване на студено пресоване на B_4C е въглеродът. Въглеродните добавки обикновено се извършват чрез in-situ пиролиза на фенолна смола, която служи като пресовъчен агент и доставя $\sim 30\%$ тегловни % въглерод при разлагане.

Теоретичната плътност на борния карбид нараства линейно с въглеродното съдържание в рамките на хомогенността на твърдия разтвор. Съответно може да бъде описан в следното уравнение в диапазона $8.8 \text{ at.\%} \leq [\text{C}] \leq 20 \text{ at.\%}$.

$$\rho(\text{g/cm}^3) = 2.422 + 0.0048 ([\text{C}]\text{at.\%})$$

Плътността, измерена на стехиометричния B_4C , е 2.52 g/cm^3 . Якостта на огъване се увеличава с въглеродното съдържание в борният карбид в района на хомогенност на съединението. Често се добавят малки количества бор, за да се елиминира свободният въглерод наличен в горещо пресован борен карбид. Устойчивостта на огъване намалява с увеличаване на порьозността (фиг.3.6) и увеличаване на размера на зърното.



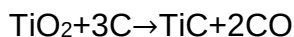
Фиг.3.6 Якост на огъване на борен карбид на базата на порьозност[23].

3.3. Синтез на титанов и волфрамов карбид

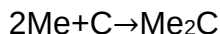
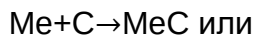
Тамановата пещ е най-подходящо съоръжение за промишлено производство на карбидите на метали от IV, V, VI подгрупа на периодичната система на елементите. От тези карбиди най-широко приложение намират волфрамовият карбид (WC) и волфрамовият полукарбид (W_2C). В по-ограничени количества се произвеждат карбиди на ванадия и тантала, на молибдена и хрома. Волфрамовият и титанов карбид са основни компоненти на твърди сплави за рязане, урядно пресови, пробивни и формообразуващи инструменти. Карбидите на ванадия, тантала, молибдена и хрома се използват в твърдосплавното производство като легиращи съставки. Хромовите карбиди са се използвали през втората световна война от Германската армия в бойни снаряди. Волфрамовият полукарбид се използва в наваръчни електроди за повишаване износоустойчивостта на детайли подложени

на изключителна високо абразивно действие. В България тези електроди са произвеждани в завода за електроди в Ихтиман са наричани „релитни“.

Карбидите на металите от IV и V група на периодичната система на елементите се произвеждат чрез въглетермична редукция по схемата (напр. TiC)

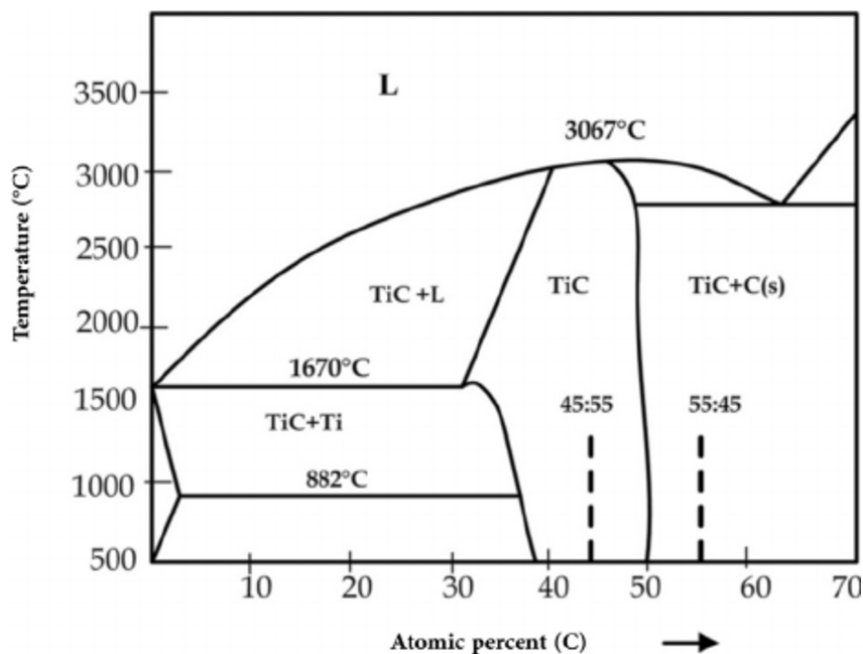


Карбидите на волфрама, молибдена и хроа се получават чрез непосредствено навъглеродяване на металите:



Хромовият карбид също се получава от метал, но по ефективния способ е директна въглетермична редукция на Cr_2O_3 , като дозировката на въглерода зависи какъв карбид следва да бъде получен, познати са няколко хромови карбиди.

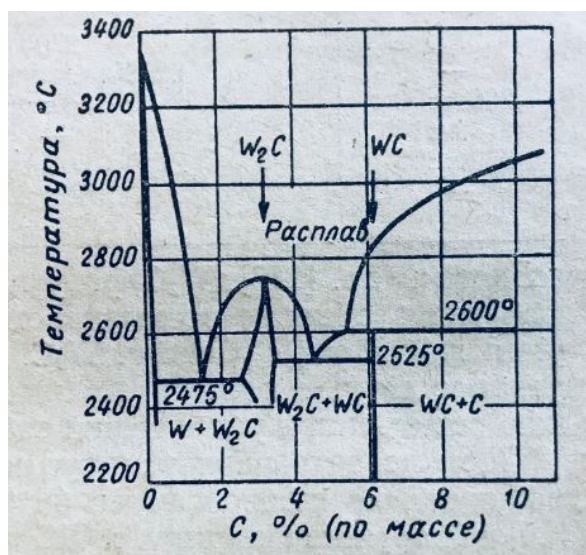
Титановият карбид е съединение дефинирано с голяма област на хомогенност, която при температури 500°C е от 38 до 50% въглерод. На фиг.3.7 е показана диаграмата на състояние на титан въглерод.



Фиг.3.7 Диаграма на състояния на титанов карбид

Синтезът се осъществява с титанов диоксид - модификация анатаз за да се избегне допълнително разход на енергия при използване на рутил, който при около 650°C се превръща с поглъщане на топлина в анатаз.

Диаграмата на състояние волфрам-въглерод е показана на фиг.3.8. Съединението W_2C за разлика от WC е стабилно до температури $2700^{\circ}C$, което предполага използването му в електроди за нагряване. Получаването на W_2C се извършва чрез прибавяне към шихта от волфрам стехеометрично количество сажди с активна повърхност над $100 \text{ nm}^2/\text{g}$. Карбидизацията се осъществява при температура $2150-2200^{\circ}C$. Към полученият дву волфрамов карбид се прибавят от 3 до 5% кобалтов прах и след хомогенизиране се извършва спичане на пресованият материал.



Фиг.3.8 Диаграма на състояние на волфрам-въглерод

3.4. Високотемпературни процеси за производство на инструментални твърдосплавни изделия

Тамановите пещи в миналото са се използвали както за производство на карбидите на волфрама и титана, така и на твърдосплавни инструментални изделия на основата на композиционни състави от двата карбида и кобалт. С навлизането на вакуумните технологии понастоящем тамановите пещи се използват за производство на карбидните материали в състава на твърди сплави, а изделията от тях се спичат след пресоване във вакуумни пещи.

Синтезът на карбида се осъществява високоволтови елетрозаряди в суспензия от титанов прах в среда от нафто-продукти. Високоволтовите разряди диспергират допълнително титановите частички, които реагират с въглерод получаван от разлагане от действието при който се получават нановъглеродни частички, активно взаимодействащи с титана до титанов карбид. Спичането се провежда във вакуум при температура $1250-1270^{\circ}C$. Получаваните изделия са с твърдост над 56 HRC. За да се осъществява механична дообработка на изделията, същите се отгряват във водородна среда при температури под $700^{\circ}C$.

Волфрамовият полукарбид (W_2C) се произвежда чрез високотемпературно стапяне на волфрам в присъствие на въглерод в дъгови елетро пещи и се използва в тръбни електроди под името „релит“ за наваряване на абразивно износвани детайли.

3.5. Процеси на производство на диамантни инструменти в присъствие на течна фаза в процеса на спичане

Високотемпературните процеси на спичане на борен и силициев карбид се осъществяват в присъствие на течна фаза. В процеса на уплътняване на борен карбид, течната фаза появяваща се при доспичане на температурата на затопяване на съединението борен карбид обгръща целокупната маса от зърна и независимо евентуалната разлика в състава им образува еднородна стопилка. Добавянето на активатори на уплътняването при спичането облекчава този процес на затопяване и отстранява евентуалните различия в химическият състав на зърната.

При спичането на силициевият карбид в присъствие на течна фаза получавана от добавяният към спичаният материал на метален силиций и въглерод, едновременно със синтеза на нови микро зърна от основният материал се извършва и разтваряне на силициевият карбид в металната стопилка от силиций. Следователно този процес е различен от процесът при който се осъществява спичането на борен карбид.

Опитите бяха провеждани по два способа:

-Чрез смесване на диамантени частички с прах на избраната композиция метална сплав, хомогенизиране на компонентите, пресоване, предварително отстраняване на евентуално прибавен към сместа пластификатор, обезпечаващ уплътнение на материала чрез пресоване и спичане на изделията във вакуум в температурен интервал обезпечаващ получаване на течна фаза която взаимодейства с диаманта до образуване на твърд разтвор: въглерод + сплав

-Използване тъй нареченият метод „брейзване“ при който прах от металната сплав се нанася послойно върху стоманена основа, която може да бъде корпус на изделие. Върху многослойно нанесеният прах, използван под формата на суспензия от воден разтвор на поливинилов алкохол, се насипва диамант с различна зърнистост. Диамантът залепен върху многослойното покритие в процес на спичане взаимодейства с карбидообразуващ метал в случая хром при което се образуваният хромов карбид задържа здраво абразивните зърна. За да се осъществи минимално взаимодействие между металната течна фаза, задържнето при спичането е до максимум 20 минути. При температури в граници 1040-1060 °C количеството течна фаза е достатъчно за да омокри диаманта и върху повърхността му да се получи ниският хромов карбид Cr_7C_{23} .

Глава 4 Експериментални резултати с нови високотемпературни технологии

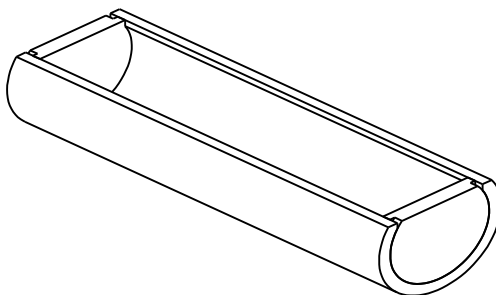
4.1 Подобряване на режимите на експлоатация на Таманова пещ

Проведени бяха високотемпературно изпитание на въгленова пещ /тип Таманова/ с цел доказване на експлоатационните и възможности.

Изпитанията по метод „празна проба“

Изпитанията се проведеха по метод условно напречен „празна проба“ т.е. в пещта освен графитните носещи контейнери /ладии/ (фиг.4.1) не бяха внесени за изходни продукти за получаване на металиди /титанов карбид или волфрамов карбид/.

Режимът на пещта предварително бе определен, като крайна цел бе да се реализира температурата 2300°C , заложена в техническото задание на пещта.



фиг.4.1. Контейнер /ладия/

Отделните етапи на нагревния процес бяха определени както следва :

- Прогряване на пещта от стайна температура /25°C/ до 600°C за 90 мин. , т.е. за 6⁰ C/ мин.
- Прогряване от 600-1000°C - 90 мин. - 4,2-4,6⁰ C/ мин.
- Повишаване на температурата до 1500°C - 180 мин - 2,8⁰ C/ мин.
- Задържане на температурата при 1500°C с което се имитира евентуално процес на спичане на прах от двуалуминиев триоксид активиран с 0,5% магнезиев диоксид. Време за задържане 45 мин.
- Увеличаване на температурата от 1500°C до 1800°C за 60 мин. т.е. 5⁰ C/ мин.
- Задържане на температурата при 1800°C за 45 мин. с което се имитира процес на спичане на волфрамов карбид.
- Повишаване на температурата на пещта от 1800 до 2100°C за 60 мин. или за 5⁰ C/ мин..
- Задържане на температурата при 2100°C при която обикновено се спича титанов карбид. Време за задържане 45 мин.
- Повишаване на температурата от 2100°C до 2300°C за 60 мин. , т.е. за 60 мин. , т.е. 3,8-4⁰ C/ мин..

-Задържане на температурата при 2300°C в продължение на 40 мин. При тази температура се извършва активирано спичане на борен карбид.

Изводи:

-Тамановата пещ изпробвана експериментално отговаря на поставените в заданието изисквания.

-Необходимо е в кратък срок да се извършат експерименти с използване на материали за карбидизация на спичане за да се потвърди избраният предварителен режим на прогряване.

-Основният извод от проведеното прогряване е че тамановата трябва да бъде прогрявана с предварително изготвена програма за изследователски опити тъй като икономически е изгодно пещта след предварително прогряване да се експлоатира минимум една седмица непрекъснато.

4.2. Процеси на получаване на диамантни инструменти в присъствие на течна фаза

Получаването на диамантни инструменти с различна форма предназначени основно за обработка на камък (мрамор, гранит, габро) се осъществява при относително ниски температури и в практиката се нарича *Брейзване*.

Брейзването във България е осъществено в началото на 90-те години и процесът е патентован. За целта се използват дребнозърнести сплави (от 10 до 20 микрона) на базата на никел съдържащи от 2,5 до 2,7% бор; 3,4-3,6 силиций и от 5 до 14 % хром. Тези сплави се комбинират с пластификатор, които е обикновено воден разтвор на поливинилов алкохол и се нанасят в комбинация с диамант върху стоманени подложки с форма на инструменти използвани за обработка на скални материали (пробиване, рязане, полиране, шлифване, формоване).

Захващането на диаманта към металната матрица се осъществява при спичането в резултат на получаване на течна фаза, която взаимодейства с повърхността на диамантните зърна образувайки хромен карбид. Слой от хромен карбид е от няколко микрона, но е достатъчен да прикрепи диамантните зърна за да не отдели при механичната обработка. Принципа при който се осъществява тази течна фаза е резултат от тройна евтектика (многокомпонентна). Температурният интервал при които може да се осъществи течно фазно взаимодействие на евтектичната сплав с диаманта е от 980⁰ до 1070°C. Температурните условия при които се работи в зависимост от едрината на зърната са от 1030⁰ до 1060°C при време на задържане от 25 до 40 минути. В таблица 4.1 са посочени температурните условия, дебелината на слоя от метална свързка и концентрацията на диаманта в зависимост от обработваемия материал.

Инструмент	Брой слоеве свързка	Диамант на 1см ³ , зърнистост на диаманта
Образец 1	8 слоя	2 карата, 40/50 меша
Образец 2	6 слоя	2 карата, 40/50 меша
Образец 3	8 слоя	2 карата, 40/50 меша

Таблица 4.1 Брой слоеве на металната свързка и количеството диамант на 1см³ и зърнистостта на нанесения диамант.

На фиг. 4.2 – 4.5 са показани различни видове диамантни инструменти и начина на закрепване на диамантните зърна към металната матрица.



Фиг.4.2 Диамантен инструмент за обработка на гранит (образец 1)

Фиг.4.3 Диамантен инструмент за пробиване (образец 2)

Фиг.4.4 Диамантен инструмент за полиране (образец 3)

Фиг.4.5 Диамантени зърна захванати за металната матрица при увеличение 100

Изводи:

-Добро свързване на диаманта. Отсъства повърхностно начупване в зоната на свързване (образец 1)

-Добро захващане на диамантните кристали. Натрупване на свързка между кристалите които са по-близо един до друг.Отсъства видимо начупване на повърхността и обема на кристалите.

-Много добро захващане на диамантните кристали. Свързката е повдигната около 1/3 от височината на кристалите и поради по голямата им концентрация ги е обвило много здраво (образец 3)

4.3. Опити за спичане на силициев карбид в присъствие на течна фаза

В резултат на съвместна работа съвместно с доц. Д. Радев от Институт по обща и неорганична химия бяха подготвени няколко проби. Целта на изготвените проби (спичани във вакуумна среда при температура 1440°C и 1600-1650°C и другата част от тях в Таманова пещ при 1800-1850°C в среда на аргон бе да се създадат технологични предпоставки за изработване на изделия от само свързан силициев

карбид и спечен силициев карбид в присъствие на течна фаза. Опитните резултати са осъществени във Вакуумната пещ и в Тамановата пещ.

На фиг. 4.6 – 4.13 са показани резултатите от спичане на образци с различни проценти силиций, силициев карбид и борен карбид.

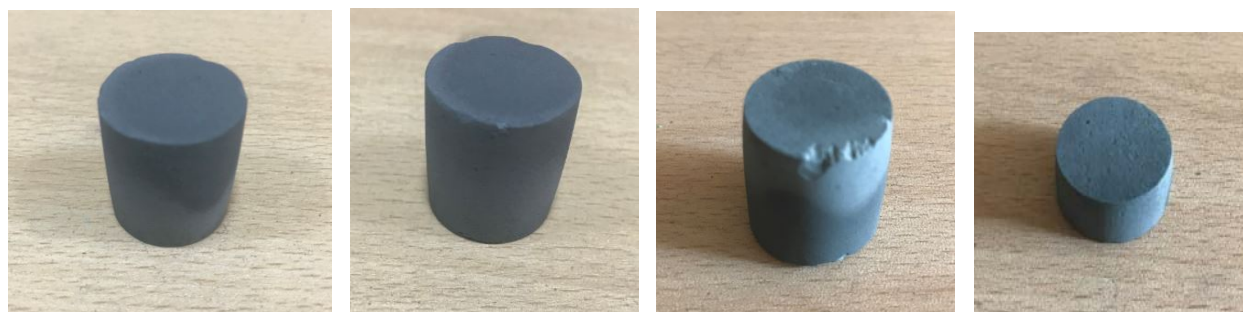


Фиг.4.6 спичане на 2% Si към SiC при 1440 градуса.

Фиг.4.7 спичане на 6% Si към SiC при 1440 градуса.

Фиг.4.8 спичане на 6%Si+ C при 1440 градуса.

Фиг.4.9 спичане на 2% Si към SiC при 1650°C



Фиг.4.10 спичане на 6% Si към SiC при 1650°C

Фиг.4.11 спичане на %4Si+C при 1650°C

Фиг.4.12 спичане на 3% B₄C при 1650°C

Фиг.4.13 спичане на 10% B₄C при 1650°C

Изводи: Опитите за синтероване на SiC при 1440°C и 2 часа в среда на вакуум, частично спичане само в горната страна на изделията, както и че температурата е ниска:

-образеца с 2% Si към SiC, силиция е в отделни зони на повърхността на изделието, отдолу не е спечено.

-образеца с 4% Si към SiC, металът е избил странично на диаметъра, спичане има само повърхностно на изделието, има лека конусовидна форма следствие на неравномерно спичане.

-образеца с 6% Si към SiC, не е осъществено спичане, странично на диаметъра имаме избиване на метални частици.

-образеца с 2%Si+ C, липсват следи от металния силиций, изделието е много крехко.

образеца с 6%Si+ C, няма следи от изтекъл материал с изключение на пръстена в горната част на изделието .

-образец 2% $2\text{H}_3\text{BO}_3$, не е спечено, рони се.

Изводи: Спичане при 1650°C във вакуум в продължителност на 3 часа на образци от SiC

-Образец 2% Si към SiC ($\emptyset 21.6/20.2$). Горната страна $\emptyset 21.6$ след отстраняване на горния слой открива бял слой силиций. Към долната част в областта на конуса цветът е различен от горната част, след сваляне на горния слой се наблюдава по фина структура с по-голяма плътност.

-Образец 4% Si към SiC ($\emptyset 21.6/19,97$). Горната страна е с ронлива структура, от долната страна има по-голяма плътност, но няма спичане - ронлива структура.

-Образец 6% Si към SiC ($\emptyset 21.6/19,81$). Издребняване структурата особено в долната част на образеца.

-Образец %2Si+C (21.9/20.5). Образецът спукан след спичане. Лесно се раздели на две половини. Отсъства в центъра на образеца спичане, структурата е рохкава.

-Образец %4Si + C (21.9/20.5). Никакво спичане, рохкава структура.

-Образец 6% Si + C (21.7/20.3). Малко по уплътнена структура. Няма видимо наличие на метален силиций.

-Образец 3% B_4C към SiC (21.6/20.3). От горната страна по-малко уплътнение от долната страна, която по трудно се чупи при удар с метално острие.

-Образец 5% B_4C към SiC (21.6/20.3) Образецът е най-добре спечен в сравнение с другите образци съдържащи борен карбид.

-Образец 10% B_4C към SiC (21.6/20.5). Много добро уплътнение сравнение с образците съдържащи въглерод.

Общо заключение: Изделията са леко спечени само в горната страна където не е контактувано с подложката. Липсва обемно уплътняване на изделията, метални структури се наблюдават в горната страна на образците, както и по външния диаметър. Най-очевидна структура на рекристализирани повърхности от метал и карбид са образците с 4 и 6 % Si. Съвсем недоспечени са изделията с по-малко силиций и тези, които съдържат въглерод. Недоспечени са изделията H_3BO_3 . Всички образци са недоспечени в долната част, която контактува с подложката която е от алумооксидна тръба, т.е. основата не е прогрята.

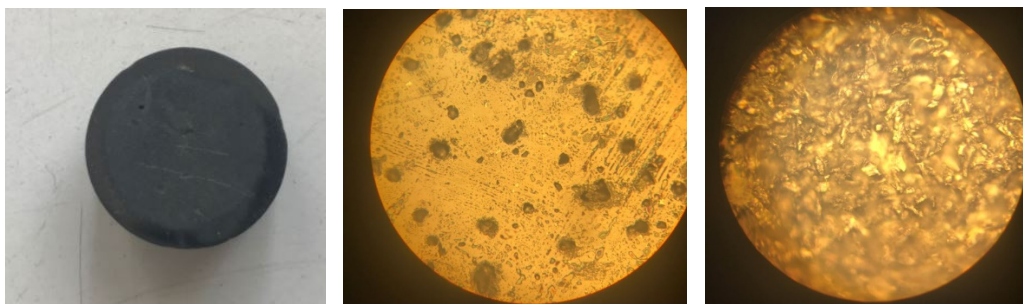
На фиг. 4.14 са показани образци, спечени в Таманова пещ при температура 1800-1850°C



Фиг.4.14 Спичане на 2% Si към SiC , 4% Si към SiC, 6% Si към SiC , 10% Si към SiC , %2Si+C , %4Si+C , %6Si+C , 1%B₄C към SiC, 3%B₄C към SiC , 5%B₄C към SiC , 10% B₄C към SiC , 2% 2H₃BO₃ , Al₂O₃ 8% при температури 1800-1850°C

Изводи: Спичането на SiC в тамановата пещ с различни добавки в продължение на 30 минути, след спичането изделията беше опитано надраскване с нихром тел което показва на спичане на само един образец 2% Si към SiC, при другите изделия има леко спичане което се дължи на различните добавки за тяхното спичане е нужна температура от 1900-2000°C ,

На фиг. 4.15 – 4.17 са показани образец, спечен в Таманова пещ, както и образеца и кристалната му структура при увеличение 400 пъти.



Фиг.4.15 Спечен образец в таманова пещ 2% Si към SiC , 71% плътност

Фиг.4.16 спеченото изделие от 2% Si към SiC при увеличение от 400 пъти

Фиг.4.17 Кристалната структура на 2% Si към SiC при 400 пъти увеличение

4.4. *Опити за спичане на борен карбид в присъствие на течна фаза*

Технологичните особености на процесите на активирано спичане на високо температурни износоустойчив материал от **карбид на бора** са иновативна новост.

Процедура на технологията:

1. Хомогенизиращо смесване на нано прахове от борен карбид с волфрамов карбид. Необходимо съоръжение – топкова мелница.

2. Пластифициране / смесване на нано праховете с пластификатор каучук в бензин. Използва се подогреваем смесителен Z образен смесител.
3. Пресоване на заготовки с преса.
4. Деластифициране на отпесованите заготовки в нискотемпературна пещ в среда от инертен газ (азот, аргон) до 600 °C.
5. Високотемпературно спичане във инертна среда при температура 2240°C – 2260°C в Таманова пещ.

Бяха изготвени проби с различно съдържание на пластификатор 4% каучук в бензин спрямо борния карбид и 2% каучук в бензин, също така и 4% каучук в бензин. Пробите бях спечени при различни температури 2220, 2240-2260 и 2080-2300 градуса в тамановата пещ в инертна среда (аргон), за да може да се създаде технологични предпоставки на образуване на течна фаза (фиг. 4.18 – 4.24).



Фиг.4.18 Борен карбид спечен при 2200 градуса, липсва спичане

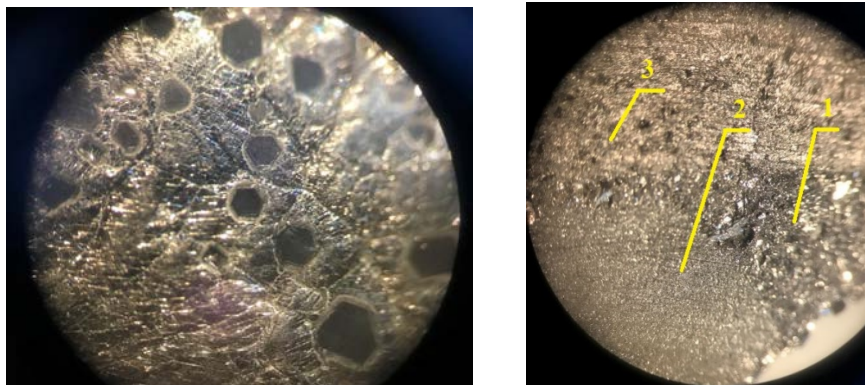
Фиг.4.19 Борен карбид спечен при 2220 градуса,сивите места на плочката показват започване образуване на течна фаза

Фиг.4.20 Борен карбид спечен при 2240 градуса, изделието е поспечено

Фиг.4.21 Борен карбид спечен при 2260 градуса, изделието е спечено само по краищата.



Фиг.4.22 Борен карбид спечен при 2280 градуса,изделието е протекло, но ясно се вижда образуването и нарастването кристалите вследствие на течната фаза.



Фиг.4.23 Протеклото изделие от борен карбид при увеличение 100 пъти, ясно се виждат добре оформените кристали

Фиг.4.24 Протеклото изделие от борен карбид при увеличение 100 пъти, 1- образуването на течна фаза и нарастване на кристалите, 2-отсъствие на течна на средата на борния карбид, 3-графитна подложка

Изводи: Спичането на борен карбид в производствена таманова пещ се оказва труден процес поради точното определяне на температура в горещата зона, опитите показаха че най-малко спичане имаме при температури до 2220 градуса, и най-добро спичане при 2240-2260 градуса. Изделията спечени над 2280 градуса са се разтекли, привидно с метален слой графитните подложки върху които бяха образците бяха сложени.

4.5 Опити за високотемпературно спичане и пресоване на твърди материали

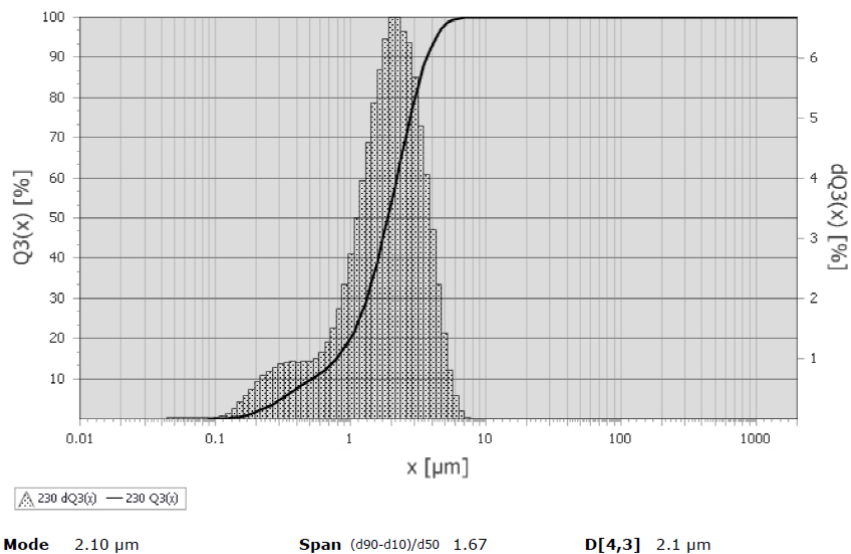
Бяха извършени и изследвания на прахообразни материали, предназначени за високотемпературна обработка (Титанов двуборид) и на детайли (плочка), получени от материали (Борен карбид B_4C) чрез горещо пресоване в графитни пресформи.

Бяха получени следните резултати (фиг. 4.25 – 4.33):

ЗА ПРАХОВЕТЕ (изследване с лазерен нано грануломер - фиг. 4.25 – 4.28):

Експеримент 1:

www.fritsch.de		FRITSCH	
ANALYSETTE 22 NanoTec plus			
Meas.No.	230	Date	вторник, 28 Юли 2015 10:18
Attr. 1	Titan-Bor	Attr. 2	1
Attr. 3	ИСТ	Attr. 4	1
Calculation	Fraunhofer	TradeOff	automatic (1000.0)
Refractive Index	---	Absorption Index	---
Scans Fine	100	Scans Coarse	100
Meas. Range	0.01 [µm] - 2000.00 [µm]	Channels	153
		Beam Obscuration	9.0 %
		Pump	60 %
		Ultrasonics	60 %



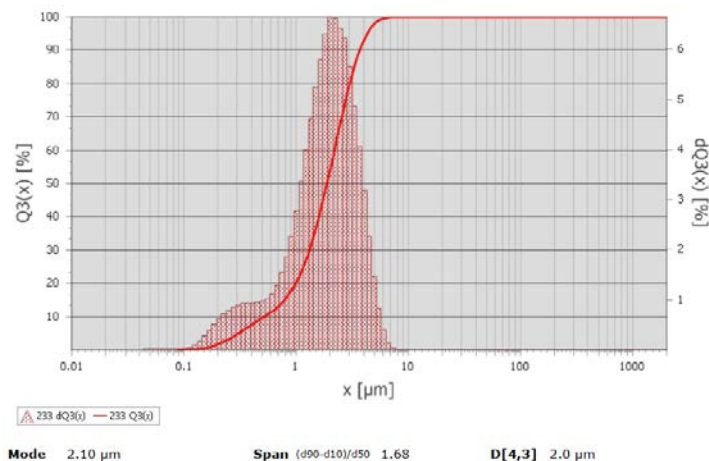
Фиг. 4.25. Разпределение на частиците по едрина – опит 1

ANALYSETTE 22 NanoTec plus		FRITSCH	
Q3(x) [%]	x [μm]	Q3(x) [%]	x [μm]
0	0	10	0.5
0	0.1	20	1
0	0.1	30	1.3
9.6	0.5	50	1.9
20.2	1	80	3
53.6	2	90	3.7
79.8	3	99	5.4
92.9	4		
98.1	5		
100	10		
100	20		
100	30		
100	40		
100	50		
100	100		
100	200		
100	300		
100	400		
100	500		
100	1 000		
100	1 200		
100	1 500		
100	2 000		

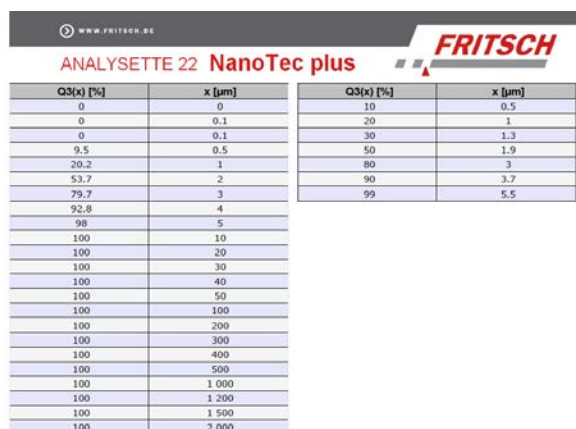
Фиг. 4.26. Процентно разпределение на частиците – опит 1

Експеримент 2:

ANALYSETTE 22 NanoTec plus		FRITSCH	
Meas.No.	233	Date	вторник , 28 Юли 2015 10:32
Attr. 1	Titan-Bor	Attr. 2	1
Attr. 3	IICT	Attr. 4	
Calculation	Fraunhofer	TradeOff	automatic (1000.0)
Refractive Index	---	Absorption Index	---
Scans Fine	100	Scans Coarse	100
Channels	153	Beam Obscuration	12.0 %
Meas. Range	0.01 [μm] - 2000.00 [μm]	Pump	60 %
		Ultrasonics	80 %

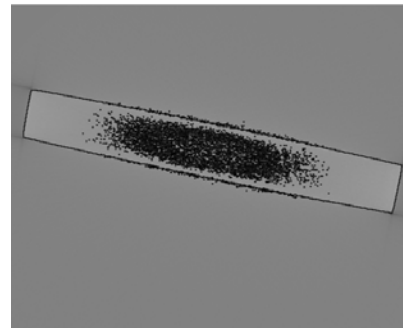
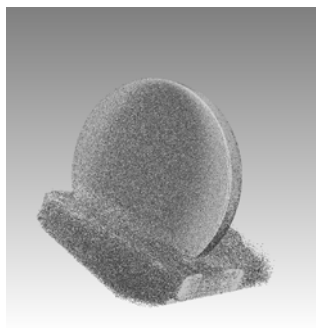
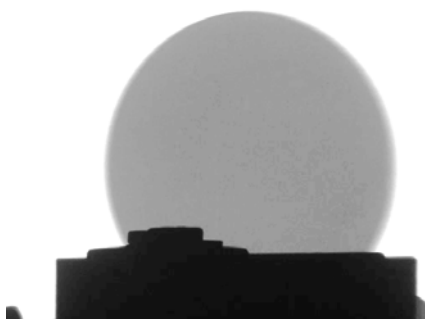


Фиг. 4.27. Разпределение на частиците по едрина – опит 2



Фиг. 4.28. Процентно разпределение на частиците – опит 2

Направено е изследване с рентгенов 3D индустриален томограф на горещо пресован борен карбид (фиг. 4.29 – 4.31).



Фиг.4.29 Обща форма на детайла (плочката) и държача
 Фиг. 4.30 Структура на повърхността на детайла (плочката)
 Фиг.4.31 Вътрешна 3D структура на плочката – изглед 1

Резултати и изводи за горещо пресования борен карбид B_4C .

За сравнение с възможностите на тамановата пещ са изработени чрез горещо пресоване в графитни пресформи изделия от борен карбид. Горещото пресоване е еднократен процес при 2000 °C и налягане до 300kg/cm². При спичането използваните графитни пресформи се саморазрушават. Ро дефектоскопия показва че методът на горещо пресоване на високотемпературни материали, какъвто е борният карбид (B_4C) не позволява получаване на плътни изделия. Този недостатък се избягва при високотемпературно спичане в таманова пещ при 2220-2260°C.

ПРИНОСИ:

Приносите в дисертационната работа в резултат на изследванията и разработките, имат основно научно-приложен характер и са както следва:

- Направени са обзор, анализ и систематизация на високотемпературни технологии за получаване на материали и сплави и средства за реализацията им,
- Направени са обзор, анализ и систематизация на видове материали в микро- и нано- областта,
- Изследвани са и са анализирани известни високотемпературни процеси за синтез и спичане на металиди,
- Предложена е структура, организация и състав на високотемпературна технологична линия на основа на Таманова пещ,
- Извършена е оптимизация на технологичните процеси и режими във високотемпературна линия с използване на Таманова пещ,
- Разработена е иновативна високотемпературна технология за получаване на диамантни инструменти,
- Разработена е иновативна високотемпературна технология за спичане на силициев карбид,
- Разработена е иновативна високотемпературна технология за спичане на борен карбид,
- Извършени са експерименти за потвърждаване на резултатите от разработените иновативни високотемпературни технологии. Резултатите са анализирани.

СПИСЪК С ПУБЛИКАЦИИТЕ

1. Karastoyanov D., Popov B., Innovative Technology for High Temperature Production of Materials and Alloys., Int. Conf. High Tech., Business, Society 2016, 14-17 March 2016, Borovetz Bulgari, ISSN 1310 3946, pp 16-19
2. Б. Попов., Проектиране и изработване на високотемпературна пещ с графитов нагревател., John Atanasoff Celebration Days, International Conference "Robotics, Automation And Mechatronics" RAM 2016, October 4-6 2016, Byaga, Bulgaria, p. 53-59, ISSN 1314-4634
3. Попов Б., Карастоянов Д., Гьошев С., Усъвършенстване на производствена високо температурна графитна (Таманова) пещ., 25 МНТК „АДП 2017“, Созопол, България, 22-24 юни, 2017, ISSN 1310-3946, стр. 72-77
4. Popov B., Karastoyanov D., Stoimenov N., High temperature technologies for producing of materials and alloys with hardness and wear resistance including nano elements., International Scientific Conference "INDUSTRY 4.0", December 13-16, 2017, Borovez, Bulgaria, pp 45-48
5. М. Кандева, Д. Карастоянов, Б. Попов., Високотехнологични композитни покрития, нанесени с HVOF методи., Международна конференция „Automatics and Informatics“, София, България, 4-6 октомври 2017, ISSN 1313-1850, стр. 105-108
6. D. Ivanova, B. Popov, D. Karastoyanov – Non Destructive Testing Of Materials And Alloys Obtained By High Temperature Technologies Including Nano Elements., Problems of Engineering Cybernetics and Robotics, vol. 68, 2017, ISSN 0204-9848, pp 3-13
7. Карастоянов Д., Стоименов Н., Попов Б., Метод за получаване на силициево-карбидни покрития върху железни прахово-металургични изделия., Заявка за патент на РБ, № 112715/3.4.2018
8. Stoimenov N., Karastoyanov D., Groueva M., Popov B., Sabotinkov N.. Robotized high-temperature technology producing materials and alloys for grinding media. 5th International Conference on Mathematics and Computer in Science and Industry (MCSI 2018), Corfu, Greece, August 25-27, 2018., Conference Publishing Services of IEEE, 2018
9. N. Stoimenov, N. Sabotinkov, B. Popov., Investigation of materials behavior in autogenous grinding mill., 8th International Conference on Mechanical Technologies and Structural Materials 2018, September, 27th - 28th, 2018, Split Croatia, ISSN 1847-7917, pp 173-176
10. Popov B., Paneva M, Stoimenov N., Karastoyanov D.. Ceramic Carbids, Properties and Applications., XXVII International Scientific and Technical Conference, ADP - 2018., June 21-24th 2018, Publishing House of Technical University of Sofia, 2018, ISSN:13 10 -3946, pp 272-277

