

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

ДИСЕРТАЦИЯ

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

Благодарности

Благодаря на своя научен ръководител проф. д-р Димитър Карастоянов, за ползотворната съвместна работа, за всички съвети и градивните критики, които отправи.

Благодаря на проф. Николай Разказов за ценните консултации и помощта при постановката на експерименти, без чиято изключителна експертиза настоящата дисертация не би се случила.

Благодаря на инж. Евгени Гაცински, управител на фирма РЕТЕЛ ООД, за съдействието и предоставеното оборудване за експерименталната част, без които настоящата дисертация не би се случила.

СЪДЪРЖАНИЕ:

№	Наименование	Страница
	Увод	5
	Глава 1. Обзор, анализ и систематизация на методи и средства за високотемпературна обработка на материали, съдържащи нано елементи	7
	<i>1.1.Примери за високотемпературна обработка на материали</i>	<i>7</i>
	<i>1.2.Приложение на микро и нано частици в материали и сплави</i>	<i>13</i>
	<i>1.3.Дисперсоиди. Класификация на дисперсоидите с трибологично предназначение</i>	<i>18</i>
	<i>1.4.Примери на дисперсоиди от нано областта</i>	<i>24</i>
	<i>1.5.Изучаване опыта и достиженията на наши и чуждестранни фирми</i>	<i>26</i>
	<i>Цели и задачи на дисертационния труд</i>	<i>29</i>
	Глава 2. Високотемпературни процеси за синтез и спичане на металиди	30
	<i>2.1.Създаване на композиционни материали</i>	<i>31</i>
	<i>2.2.Настоящо състояние на високотемпературно оборудване за производство на материали и изделия от трудно топими материали</i>	<i>35</i>
	<i>2.3.Съоръжения за получаване на високи температури</i>	<i>37</i>
	<i>2.4.Схеми и изображения на системата и на отделни модули</i>	<i>62</i>
	Глава 3. Иновативни технолигии с използването на осъвременена високотемпературна пещ	71
	<i>3.1.Спичане на силициев карбид с едновременен синтез</i>	<i>71</i>

3.2. Спичане на борен карбид в присъствието на течна фаза	78
3.3. Синтез на титанов и волфрамов карбид	83
3.4. Високотемпературни процеси за производство на инструментални твърдосплавни изделия	86
3.5. Процеси на производство на диамантни инструменти в присъствие на течна фаза в процеса на спичане	88
Глава 4 Експериментални резултати с нови високотемпературни технологии	91
4.1. Подобряване на режимите на експлоатация на таманова пещ	91
4.2. Процеси на получаване на диамантни инструменти в присъствие на течна фаза	94
4.3. Опити за спичане на силициев карбид в присъствие на течна фаза	98
4.4. Опити за спичане на борен карбид в присъствие на течна фаза	107
4.5. Опити за високотемпературно спичане и пресоване на твърди материали	110
Заключение	117
Научно-приложни приноси	118
Списък на публикациите	119
Декларация за оригиналност	120
Литература	121

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.

За осигуряване на стабилен режим освен подбор на дебелината на огнеупорната изолация се осъществи автоматично подаване към нагревната зона на пещта и извеждането на графитните контейнери с материалите за синтез или заготовки за спичане.

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 високо температура на хром с диамант и други високотемпературни съединения като борен карбид .

Научните изследвания и експерименти бяха проведени с изследователска апаратура от Лаборатория SMARTLAB на ИИКТ-БАН.

За реализация на експериментите беше ползвано оборудване и помощ от фирма „РЕТЕЛ“ ООД.

Резултатите от проведените експерименти са публикувани в 9 публикации.

Иновацията е защитена като интелектуална собственост с 1 заявка за патент.

Част от получените резултати се използват за производство на защитни антирадиоционни изделия, за персонална защита от взривове, както и за редица твърдосплавни изделия.

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].

1.1. 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.

Нашата страна не разполага със собствени ванадиеви находища. Голямо значение като суровинен източник на ванадий имат някои отпадни продукти. Към тях принадлежат отработените ванадиевооксидни катализатори за окисление на серен диоксид при производството на сярна киселина. Ванадиевият катализатор в процеса на работа се дезактивира и в следствие депонира. По този начин в страната са натрупани значителни количества отработен ванадиев катализатор. Същевременно той съдържа значително количество дефицитен ванадий.

От друга страна, в България има находища на манганови руди. Находището в района на село Оброчище (Варненска област) съдържа големи запаси от

сравнително бедна карбонатна манганова руда. Възможностите за пирометалургична карботермична преработка на оброчишка манганова руда продължително време са обект на изследователски интерес.

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



Фигура 1.1. Общ вид на таманова пещ

За получаване на многокомпонентни сплави в таманова пещ се взема манганов агломерат и ванадиев катализатор като редуктор. Агломератът и изчисленият редуктор се смесват и надробяват до едрина под 1 mm, след което се зареждат в четири отделни графитови тигела. Зареден с шихта тигел в работеща пещ е показан на фигура 1.2.



Фигура 1.2. Тигел в таманова пещ

Тиглите имат височина 150 mm, външен диаметър – 45 mm и дебелина на стената – 4 mm. Те се запълват около 70 % от обема с шихта. След поставяне на тигел и термодвойка в пещта се пуска водното охлаждане, подава се аргон

през дъното за осигуряване на неутрална атмосфера и се включва напрежението. Намотките на трансформатора се контролират чрез два медни лоста на пулта за управление. С промяна положението на лоста за намотките се променят напрежението и силата на тока, съответно от 5 до 10 V и от 50 до 100 A. При работната температура от 1700 °C шихтата в тигела напълно е стопена, прекратяване появата на газови мехури от CO е признак за завършване на процесите на редукция. След приключване на експериментите напрежението се изключва, но водното охлаждане и инертният газ остават пуснати, докато пещта се охлади до стайна температура. Постигната е средна скорост на нагриване 34 °/min. Тигелът се изважда с метална щипка и стопената маса се излива в чугунена мулда. Получава се добро разделение на метал и шлака при изливането.

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 газовата фаза, както при предходния (карботермичен) процес.

След направеното изчисление е налична шихта за получаване на многокомпонентна сплав в таманова пещ. Шихтата се състои от агломерат и стехиометрично количество редуктор – алуминий. Алуминият е под формата на стружки. Използва се агломерат, подобен на предходния – съдържание на манганов концентрат - 70 %, съдържание на ванадиев катализатор - 30 %. Агломератът и изчисленият редуктор се смесват и надробяват до едрина под 1 mm, след което се зарежда графитов тигел. Използва се таманова пещ, чийто общ вид, пещ заредена с тигел и термодвойка, както и работата с нея са показани по-горе. Получава се добро разделение на метал и шлака при изливането.

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 газовата фаза, както при предходните случаи.

След направеното изчисление е налична шихта за получаване на

многокомпонентна сплав в таманова пещ. Шихтата се състои от агломерат (от манганов концентрат и ванадиев катализатор) и стехиометрично количество редуктор – FeSi и алуминий. FeSi е стандартен, натрошен на малки късове. Алуминият е под формата на стружки. Агломератът и изчисленият редуктор се смесват и надробяват до едрина под 1 mm, след което се зареждат в графитов тигел. Получава се добро разделение на метал и шлака при изливането.

Аналогична термообработка може да се извърши и в електродъгова пещ.

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.

Първият експеримент е проведен с шихта от агломерат от манганов концентрат, коксови отсежки и вар и флюс. Преди подаване в пещта шихтата добре се хомогенизирана. Пълненето се извършва, като на пода на ваната най-напред се насипва тънък слой шихтова смес, електродът се спуска надолу до запалване на дъгата и се поддържа на зададеното токово натоварване. След това на порции се подава шихта до пълното ѝ изчерпване. По време на провеждане на процеса се поддържа постоянно ниво на шихтата във ваната и постоянна стойност на токово натоварване. Необходимо е поддържане на такъв електрически режим на работа, който създава условия за оптимална скорост на движението на шихтата отгоре надолу (преработване на шихтата). Тази оптимална скорост на преработване се определя от максималната степен на редукция на оксидите и процесите на шлакообразуване. След натрупване на определено количество сплав и шлака в долната част на ваната на пещта тя се изпуска в обмазана с варно мляко и графит чугунена мулда. Процесът е непрекъснат и завършва след преработване на определеното количество шихтова смес.

При вторият експеримент в пещта се подава агломерат от манганов концентрат, ванадиев катализатор и кокс. При този процес металургична вар и флюс не се добавят. Процесът се води аналогично на първия.

Третият експеримент е направен чрез флюсоване на агломерата от манганов концентрат и ванадиев катализатор с металургична вар и флуоспат. Протичането на процеса е идентично с процесите при първите две полупромишлени плавки.

Гърло на загрята пещ е показано на фиг. 1.3. Начало на разливане на пещта е показано на фиг. 1.4. Разлетият в мулда застиващ метал с шлакова кора е показан на Фиг. 1.5.



Фиг. 1.3. Загрята пещ преди зареждане на шихта



Фиг. 1.4. Начало на разливане на сплав



Фиг.1.5. Застиващи в мулда метал и шлака

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

Редуцирането на ванадиевите съединения и преминаването на ванадия в сплавта е почти 100 процента, което показва висока ефективност на оползотворяване на катализатора. Безфлюсовото провеждане на процеса повишава съдържанието на Si в сплавта. Малкото количество на агломерата води до работа на пещта в режим на открита дъга, което повишава загубите на елементи в газова фаза, особено на Mn.

ПОЛУЧАВАНЕ НА Si-Mn-V ФЕРОСПЛАВ ЧРЕЗ ЕЛЕКТРОАЛУМОТЕРМИЧНА ПРЕРАБОТКА НА АГЛОМЕРАТ ОТ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ И ОТПАДЪЧЕН 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. Тези няколко операции се повтарят до пълното изчерпване на шихтовите материали. След натрупване на определено количество сплав и шлака в долната част на ваната на пещта те се изпускат в обмазана с варно мляко и въглерод на прах чугунена мулда. В резултат на процеса електроалумотермично се получава силикоманганванадиева феросплав. На фигури 1.6 и 1.7 е показано разливане в мулда на готовата сплав и късове сплав след охлаждането ѝ.



Фиг. 1.6. Разливане на сплав



Фиг. 1.7. 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.

Първоначално (1965-75 г.) технологиите за реализиране на технически приложими дисперсни покрития бяха обект на предимно патентна защита [2] – [4]. По-късно бяха публикувани и самостоятелни монографии [5] – [7], както и докторски работи [8].

Разработването на този клас метални покрития (с дисперсоиди микро-частици) може да се схваща като отзвук от големия технически проблем за създаване на нови комбинирани материали, към който интересът не стихва. В сравнение с други методи за създаване на многофазни метални слоеве, те имат и технологични предимства, например:

- възможност за директно получаване върху повърхността на детайла с необходимата и регулируема дебелина на слоя,
- липса на неизбежните за металургичните методи термични и механични обработки,

- получаване на компактни, практически безпорести материали,
- използване на достъпно оборудване.

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, [9]. 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 фосфили /бориди. Това са твърди фази, които допринасят за повишена твърдост и изнosoустойчивост, [10].

Химическите никелови покрития биват 6-8 пъти по-скъпи сравнено с галваничните никелови покрития. Въпреки това бурното им внедряване във все нови области продължава. Причината се крие в уникалните им качества. По-важните са, [11]:

- Висока равномерност по дебелината на слоя, т.е. те са размерни покрития, изискващи минимална дообработка;
- Висока твърдост и изнosoустойчивост. Коефициентът на триене с много партньори е относително нисък
- Ниска порестост /висока корозионна устойчивост
- Отлична полируемост, тъй като са твърди и с микрокристална структура
- Удобна матрица за дисперсни покрития. Те биват МИКРОСКАЛНИ и НАНОСКАЛНИ.

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, [12]. 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, [13].

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.

Този метод за нанасяне на покрития се използва за предотвратяване на корозия и износване на основата. Чрез промяна на процента на фосфор и бор в покритието, могат да се получат депозити с немагнитни и високо устойчиви на корозия характеристики или твърди депозити с отлична износоустойчивост.

ФИЗИКО-МЕХАНИИЧНИ СВОЙСТВА НА „ELECTROLESS” НИКЕЛ ПОКРИТИЯ

Electroless никел отлагането е химически процес, при който, чрез забавяне на каталитичния процес, контактната повърхност се покрива с равномерна обшивка, независимо от геометрията на детайла. Попълването с химични компоненти от

разтвора на ваната към повърхността на детайлите трябва да бъде гарантирано. Това се различава от електролитното отлагане, където дебелината на слоя зависи от плътността на тока, разпределена върху повърхността. По този начин за нанасяне на покрития с по-голяма дебелина, като при външни ъгли и ръбове, се използва висока плътност на тока, а при нанасяне на тънкослойни покрития се използва ниска плътност на тока. Дебелината на „electroless“ никел обшивката зависи единствено от отлагането в проценти и времето, през което детайла е бил потопен в разтвора.

Микроструктурата на „electroless“ никел-фосфорните покрития силно зависи от химичния състав на сплавта. Нивото на фосфор варира от 1-14 %, като най-използвани разтвори са със съдържание на фосфор от 3-12%. При ниски нива на фосфор, (по-малко от 7%), electroless никел покритието има е микрокристална структура, състояща се от множество малки зърна, с размери приблизително от 2-6 микрона. С повишаване съдържанието на фосфор в сплавта, микроструктурата се променя от механична смес, съдържаща микрокристални и аморфни фази, до изцяло аморфна (при съдържание на фосфор повече от 10%).

Плътността на „electroless“ никел-фосфорните сплави, зависи от процентното съдържание на фосфор. С увеличаване съдържанието на фосфор, плътността на депозита намалява. Това се дължи на проникване на фосфорните атоми в кристалната решетка на никела.

Точка на топене. Диапазона на топене на „electroless“ никел депозити, също варира в зависимост от съдържанието на фосфор, като намалява с увеличаване на нивата на фосфор. Electroless никел покритията нямат точка на топене, а по-скоро диапазон на топене. Чист никел има точка на топене на 1445°C. Ниско фосфор electroless никел се топи при около 1300°C, а средно-и високо-electroless фосфор никел се топи при около 890°C.

Участието на елементи в сплавта, като фосфор, както и наличието на аморфни фази, увеличават електрическото съпротивление на покритието.

Магнитни свойства. Едно от най-важните приложения на electroless никел покрития е в индустрията за съхранение на данни. Това се дължи главно на свойства като защита от корозия, твърдост, полиращи и магнитни свойства. Депозити с високи нива на съдържание на фосфор имат немагнитни свойства.

Механичните свойства на „electroless“ никел покритията са сходни с тези на други аморфни депозити. Те са с висока здравина и еластичност.

Якост на опън. Достигнатата якост на опън на тези покрития се равнява до тази на високо закалени стомани и позволява на покритието да се запази дори и

след голяма експлоатация, без да бъде разрушено. Участието на фосфор в химическия състав на сплавта позволява получаване на electroless никел депозити с якост на опън над 700 МПа.

Пластичност. Пластичността на electroless никел покрития също се променя в зависимост от химичния състав на сплавта. Пластичността на покритията е по-малка от тази на повечето материали, използвани в практиката, но е достатъчна за да намери широко приложение.

В покрития съдържащи ниско ниво на фосфор или сяра, пластичността на депозита значително намалява и може да достигне нулеви стойности.

Адхезия. Присъединяването на electroless никел покрития към повърхността на повечето метали е отлична. Това могат да бъдат стоманени, чугунени, алуминиеви, медни, бронзови или месингови, както и повърхности от непроводими материали (керамика, пластмаса). Химичната реакция, която се получава с основата на каталитични метали, както и способността на разтвора във ваната да премахва вредния слой от повърхността, позволява да се установи здраво покритие. При пасивните метали, като например неръждаема стомана, химичната реакция се променя и сцеплението намалява. Следователно, върху тези метали трябва да има предварително нанесен тънък слой на нано ниво от електролита никел, за да се образува покритие. За алуминиеви детйли, практиката е наложила те да се нагряват от един до четири часа при температура 130 ° до 200 ° C (270 ° до 400 ° F), за увеличаване на адхезията на покритието. Electroless никел композитни покрития се използват зананасяне върху пластмасови основи.

Спояване и заваропригодност. Electroless никел покритията лесно се спояват. Това предимство им дава възможност да намерят приложение в електрониката, при запояване на леки метали като алуминий.

Заваряването на части с electroless никел покритие е по-трудно, поради по-ниската точка на заваряване на алуминия и фосфора. В литературата се съобщава се за случаи, при които протича заваръчен процес, като се използват специални електроди от неръждаема стомана и инертен газ, служещ за екранировка.

Някои фактори, влияещи върху състоянието да се спояват electroless никел покритията, е наличието на остатъчни замърсявания по повърхността в зависимост от условията на съхранение. Повърхностното замърсяване и излагане на среди, съдържащи серен диоксид, хлор, висока влажност и висока температура на околната среда повлияват отрицателно върху способността за спояване. Това налага обработените части да се изплакват с чиста вода, изсушават и съхраняват в суха атмосфера. (за предпочитане азот).

Корозионна устойчивост на Electroless Никел. Устойчивостта на корозия на electroless никел покритията зависи от химичния състав на покритието. Повечето депозити са естествено пасивни и много устойчиви на атака в агресивни среди. Степента на тяхната пасивност (и устойчивост на корозия), обаче, е силно засегната от съдържанието на фосфор.

Често присъствието на съпътващите съставки в electroless никел разтвора придават по-силна устойчивост на корозия на покритието, отколкото влиянието на фосфор. Повечето покрития се прилагат в бани с разтвор на олово, калай, кадмий, или сяра. Участието на тези елементи причинява силен спад в пасивността на покритието, като придава устойчивост на корозия.

Една от най-важните характеристики, засягащи корозията на electroless никел покритието, е неговата топлинна обработка. Намаленото съдържанието на фосфор, намалява корозионна устойчивост 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, борици, 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.

Оксиди

Съществуват редица публикации третиращи вграждане на твърди и по-малко твърди индивидуални окиси [14] Алуминиевите окиси са твърде често изследвани:

Електрокорундът е твърдо абразивно вещество с бял цвят, състоящо се от корунд и известно количество примеси.

В зависимост от съдържанието на примесите той има различен цвят, структура и свойства. Нормалният електрокорунд съдържа 91—96 % . Има цвят от розов до тъмнокафяв. Зърната имат голяма твърдост и механична якост. Абразивната му способност е 0,12 - 0,16 от абразивната способност на естествения диамант.

Белият електрокорунд съдържа 98— 99 % . Химичният и минералогичният му състав е по-еднороден в сравнение с този на нормалния електрокорунд. По-голяма е и микротвърдостта и крехкостта му. Зърната му имат голяма якост и са с остри ръбове. Абразивната му способност е 0,12 - 0,25 от тази на естествения диамант.

Монокорундът е разновидност на електрокорунда. Има по-голяма абразивна способност в сравнение с нормалния и белия електрокорунд. По-добрите му абразивни свойства се обясняват с неговия строеж и съдържанието на монокристален α -корунд.

Сферокорундът съдържа повече от 99% и малко количество примеси. Частичките му имат сферична форма, по време на работа се разрушават и се получават остри режещи ръбове, осигуряващи висока производителност и малко топлоотделяне при шлифване.

Хромовият електрокорунд съдържало 2% и не по-малко от 97% . Зърната са розово оцветени. Има повишена ударна еластичност, механична якост и абразивна способност.

Електрокорунд титанов -добавката на титан (0,3—1,0 % титанов окис) при получаване на електрокорунд а увеличава якостта му.

Циркониевият електрокорунд е разновидност на корунда с добавка на циркониев концентрат или чист циркониев двуокис. Има добри якостни свойства.

Съществуват изследвания с микро-дисперсоидите титанов двуокис, циркониев двуокис и калай(IV) окис. Последният дисперсоид обаче изисква строго нагаждане на работния разтвор : строго погледнато Sn(IV) се явява каталитична отрова.

Карбиди

Първенство по популярност държи алуминиевият карбид. Той притежава висока химична устойчивост и якост. Няма добра топлопроводимост (17 пъти по-малка от тази на диаманта). При някои режими на абразивна обработка зърната не успяват да се охладят и да отведат топлината, тя се акумулира и работната повърхност на зърната се разрушава. Силициевият карбид се произвежда във вид на шлифовъчни зърна, прахове и микропрахове с различна зърнестост. Промислено се произвежда зелен и черен силициев карбид. Цветовите оттенъци зависят от вида на примесите. По химичен състав и физични свойства черният и зеленият силициев карбид почти не се различават - зеленият съдържа по-малко примеси, има голяма крехкост и по-добра абразивна способност.

Боркарбидът се характеризира с голяма-твърдост, по която отстъпва само на диаманта и елбора. Притежава добра химична устойчивост. Теплоустойчив е до 500 —700°C. При по-високи температури се окислява. Това трябва да се има предвид при изработването на съответния инструмент или детайл. Има голяма крехкост, която нараства с увеличаване на размера на зърната, затова зърнестостта му не трябва да бъде повече от 16.

От синтетичните абразивни материали ще споменем кубичния борнитрид. Той представлява кубична модификация на химично съединение на бора и азота. Известен е с търговската марка „Елбор" и „Кубонит" (Русия). „Боразон" и „Боразон II" (САЩ) и ABN 300 (Англия).

Елбор е синтетичен абразивен материал, съдържащ не по-малко от 90 % кубичен борнитрид. Има голяма теплоустойчивост - до 1300°C. Химически е устойчив на киселини и основи. Инертен е към желязото, което спомага за намаляване на дифузионното и адхезионното износване на инструмента. Кристалите му са с развита повърхност, която спомага за по-доброто му сцепление с матрицата.

Освен тетрабора (B₄C) перспективен материал за вграждане се явява и титановият карбид. Той е едно от най-устойчивите вещества, издържащи резки температурни промени. Като микропрах притежава отлични шлифоващи качества. По своята жароустойчивост той превъзхожда всички останали карбиди. – стапя се при температура над 3000 °C. Заедно с волфрамовият карбид и кобалта влиза в състава на т.н. металокерамични твърди сплави.

Диаманти

В технологиите за отлагане на дисперсни покрития с втора фаза диаманти се ползват както природни, така и синтетични прахове. През последните две десетилетия методите за добив на синтетични диаманти се усъвършенстваха значително. Това доведе до поевтиняване на продукта, респ. И до по-масовото му прилагане за дисперсни/комбинирани покрития. Крансоречив пример в това отношение се явява разработеният от фирм ESK – Керпен, Германия [15] масов продукт ЕКАГРИП – фолии, увеличаващи триенето – за автомобилостроенето. Те се състоят от химически никел – матрица, в която е разпределено специфицирано количество диамантни частици с дефинирана едрина. Като правило след монтажа възлите се термообработват - за успокояване на вътрешните напрежения и да се увеличи закотвянето на диамантите в никеловата матрица.

С помощта на ЕКАГРИП по прост и евтин начин могат да се предават значителни вътрешни моменти. Рутинна е използването при колянови и разпределителни валове. Методът се прилага във фирми като Audi, BMW, Daimler , Ford, GM , VW. Над 35 милиона коли са в движение, при които е приложена тази технология.

Уникален по своя строеж, диамантът се отличава с изключителна твърдост. Притежава голяма инертност -не му действат нито киселини, нито основи. На въздуха гори при около 900°C. Независимо от голямата му твърдост диамантът е крехък и при удар се чупи сравнително лесно. Синтетичните диаманти се получават по няколко метода и представляват обикновено дребни кристали с кубична или октаедрична форма.

През последните години се прилагат метализирани диамантени прахове, които представляват химически или вакуумно метализирани диамантени зърна. Те не са подходящи при химично отлагане на матрицата, тъй като метализираните прахове могат да причинят разпадане на работния разтвор. В този случай зърната се захващат от матрицата галванично, а следващото отлагане на матрицата може да се извърши чрез химическо отлагане.

В сравнение с другите абразивни материали диамантът има най-голяма микротвърдост. Благодарение на голямата си твърдост диамантите имат значителна износоустойчивост и абразивна способност.

В Русия и Украйна се произвеждат прахове от природни и синтетични диаманти, които в зависимост от размера на зърната и от методите на получаване и контрол се делят на две групи - прахове за шлифование и микропрахове. Праховете за шлифование от родни диаманти са известни като марка А и се използват за инструменти с метална матрица, работещи в условия на големи натоварвания. Праховете за шлифование от синтетични диаманти се произвеждат в шест марки.

Всички синтетични диаманти се подлагат на раздробяване, като се класифицират по размери на отделни фракции. Праховете и микропраховете от синтетични диаманти съгласно техническите условия се произвеждат с размери на зърната от 630 до 1 μm .

Полимерни прахове

Оказва се, че посредством химическо никелиране също могат да се формират дисперсни покрития с някои полимери. Тук основното е намаляне до минимум повърхностното напрежение на електролита. Най-популярно е вграждането на тефлонови прахове [16]. Обработените детайли манифестират ниски динамични коефициенти на триене. Така се получават самосмазващи се възли.

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.

Със засиленото прилагане на наночастиците обаче става ясен широкият спектър на възможни опасности – както за човека, така и за околната среда [17]. Наноскалните частици притежават специални химични и физични свойства, които

ги отличават съществено от тези на по-големите частици и твърдите тела. Някои от тях са:

- голяма реактивоспособност, поради голямата специфична повърхност,
- намалено влияние на масовите сили (тегло) и нарастващо влияние на повърхностните сили (Ван дер Валсови),
- нарастващо значение на термодинамичните ефекти (молекулярно Брауново движение),
- могат да се получават стабилни суспензии или да се формират агрегати,
- специални оптични свойства.

Скицирано някои от методите за получаване на наночастици са:

- литография,
- химично получаване от разтвори,
- чрез плазма, от газообразни източници, алтернативно посредством електрически нагриван реактор,
- чрез целева нуклеация на молекули от газова фаза,
- микроемулсионни техники,
- SMAD (диспергиране на метали до атоми).

Наночастици се използват при получаване на много продукти. За най-стар наноматериал се счита бетонът. Едва преди десетилетие беше доказано, че той дължи якостта си на кристални структури, които са от порядъка на няколко нанометра. Има много възможности да се подобрява качеството на традиционни материали с добавяне на наночастици [18].

Наноматериалите могат да се използват и за свързване на отрови. Така например наноматериалите алофан и смектит имат голям капацитет на поглъщане на вредни вещества, като например мед или нафтолит [19]. Те могат да повишат кпд на соларните клетки [20], както и да подобряват качествата на питейната вода.

Винаги трябва обаче да се държи сметка, че прилагането на новите материали може да доведе до екологични увреждания, както и до здравни проблеми за хората и за животните .

Медици са доказали, че проникващи през лигавицата на носа, наночастиците могат лесно да достигнат до мозъка (по кръвен път). Няма защита за мозъка, нападнат от частици в нано-областта [21]. Хора, страдащи от сърдечни болести или атеросклероза, са застрашени от влошаване на здравето, чрез контаминиране на органи като далак, черен дроб, костен мозък и др. [22]. За подобни изследвания Европейската комисия е заделила бюджет в размер на 740 млн EUR. Така че при избор на вид и размер на наночастици за влагане в износоустойчиви дисперсни покрития на никелова основа, с цел замяната на вредното и забранено в ЕС

хромово покритие, следва да се подхожда много внимателно в частност и по медицински и екологични съображения.

Познанията за евентуалните опасности от излагане на хора на частици в нано-областта са толкова нищожни, че е невъзможно въвеждане на МАК (максимални работни концентрации), както и други санитарни норми. Аварии тук се установяват по-трудно, отколкото при по-големи частици. Наночастиците се движат много бързо и могат да покрият големи въздушни пространства. За контрол тук са необходими високочувствителни газови детектори [23].

Понастоящем няма нито подходящи маски, нито надеждни филтри, които да защитават непосредствено изложени лаборанти/проучватели. Опасностите при експлоатация на дисперсни покрития с наночастици считаме за нищожна, тъй като те ще бъдат интимно захванати/обхванати от никеловата матрица.

Като заключение: В рамките на настоящото проучване на литературата, не беше открита нито една публикация, свидетелстваща за използване на същински наночастици в качество на дисперсоиди за износоустойчиви слоеве.

Допускаме, че търсения от нашата задача ефект може да се появи при работа в горния край на нано-скалата, например 300 до 1000 nm.

1.4. Примери на дисперсоиди 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, TiO₂ [24]

- CAS 13463-67-7,
- Ефективна устойчивост на УВ-лъчи,
- Нетоксичен, лесно се диспергира във вода и разтворители,
- Равномерност на големината на частиците,
- Съдържание на TiO₂ 92-99,
- Кристална сингония: рутил,
- Среден диаметър на частиците: 25 до 60 nm,
- Влага (след третиране 2 часа на 105 °C) 0.5 % (max),

- рН на водна суспензия 6-8,
- Специфична повърхност (m^2/g) 80+/-15.

Намира приложение в козметиката, пластмаси, гуми, покрития, полиграфия, хартиено производство, металургия и въздухоплаване.

Спесификация на фирма NanoAmor [25] предлага за масова продажба дисперсии във вода (20 мас.%) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размери на частиците 10 nm и 30 nm, а също така в 2-пропанол (20 мас.%) – 10 nm. Чистотата $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ е 99.9%, рН – 4.5, дисперсията е прозрачна течност.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CAS 1344-28-1

вода CAS 7732-18-5

Карбиди

Силициев карбид SiC [26]

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

SiC (бета), прах, чистота 99%

Размери: 10 nm

Морфология: почти сферични частици

Кристалографска структура: кубична

Титанов карбид TiC [27]

Прах с чистота 99%

Размери: 80-130 nm, приблизително сферични

Отн. тегло: 0.5-0.6 g/cm^3 (истинска плътност 4.93 g/cm^3)

Активна повърхност: 40 m^2/g

Волфрамов карбид [28]

Прах с чистота 99.5%, приблизително сферични

Размери: 90-300 nm

Отн. тегло: 3.1 g/cm^3 (истинска плътност 15.6 g/cm^3)

Активна повърхност: 1.1 m^2/g

Нанодиаменти

Това е една от най-перспективните области за синтез на наночастици. Тук нашата страна има известен приоритет. В Института за космически изследвания на БАН, секция “Космически материали и нанотехнологии”, под ръководството на проф. д-р Ставри Ставрев, от 1990 г. се е изпълнявала научно-изследователска дейност за синтез на свръхтвърди (кубични) наноструктури.

Една от областите на приложение на наноструктурите е нанасяне на химически покрития с дисперсоид нанодиамант на основа никел, хром, цинк.

Като основни предимства авторите подчертават повишаване на микротвърдостта, отсъствие на микропори, повишена износоустойчивост и липса на питинг-корозия.

Фирма NanoAmor, САЩ [29] предлага нанодиаманти 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 [30].

CAS 9002-84-0

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

Физическа обемна плътност 0,7-0,9 kg/l

Цвят: леко сив , бял , чисто бял

Съдържание на вода

Точка на стапяне

Относителна плътност 2.15 – 2.17 kg/l

Повишава смазването на материалите.

Една голяма част от прахообразните материали с размер на частиците в мекро 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.

В България продължава производството на твърди сплави в Завод „Арсенал”, град Казанлък и в Габрово, към бившия завод „Болшевик”, като цехът е закупен от австрийската фирма “Tizit”. Независимо, че и двете наши производства са създадени чрез закупени лицензи от водещи фирми (Sandvik- Coromant- Швеция и немската фирма Vidia –Krup) производственото оборудване в двете фирми е остаряло с давност на използване над 30 години.

В производството на фирмата “Cemented carbide” в Zhu-Zhou, Китай се използва съвремененно оборудване, което обезпечавя 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:

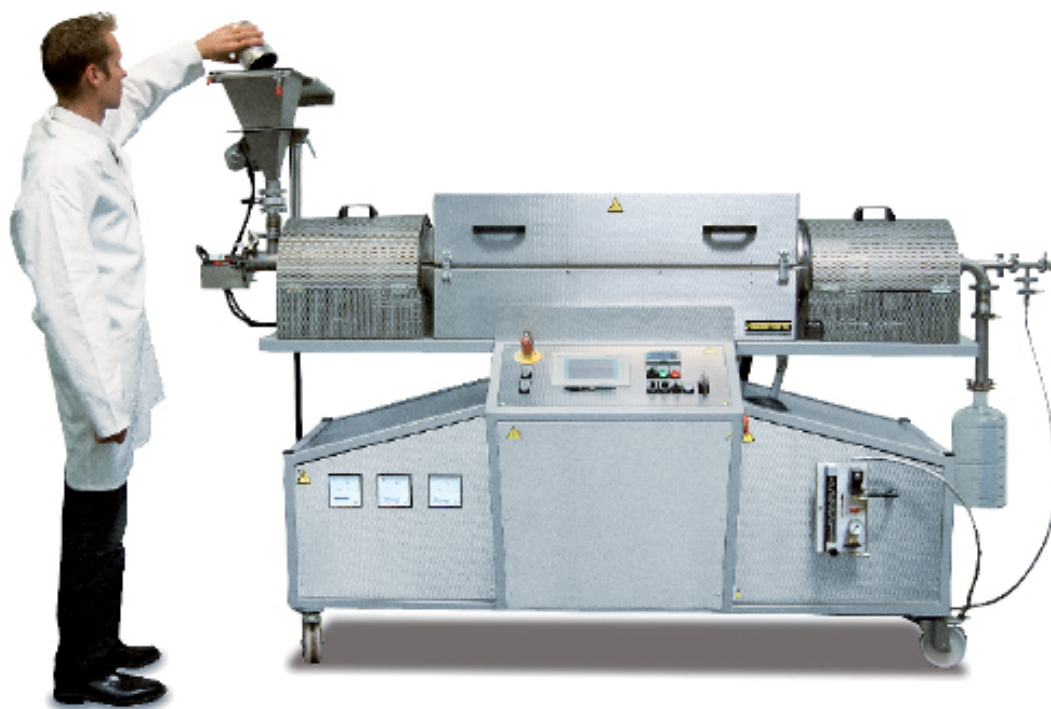
Един пример е опитът на немската фирма RUHSTRAT в областта на производство на индустриални пещи с нагряване до 3000° C – фиг. 1.8.

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

Технически данни на пещта:

Тип на пещта	HTRK
Размер	42
Радиална, газово непрониклива измерващо-очистваща секция	
С притисквателен кварцов екран за почистване от прахови частици	
С включен защитен газ за почистване от евентуален дим	
С инфрачервена измервателна система	
Графитни загряващи тръби с вътрешен диаметър 120 мм	
Дължина на нагревателния път 276 мм	
Защитен негорим газ N ₂ , Ar или N ₂ с max. 5% H ₂	
Температура до max. 2500 °C,	

Захранващ блок 60 kW/89 kVA	
Тип на системата за защитен газ	SGM,
Инфрочервена измервателна система	1100 to 3000 °C
Спектрална област	0.6to1.1µm
Емисионна стойност	0.2 to 1, настройваема
Изходен сигнал	4 to 20 mA, температурно линеен
Максимален товар	500 n (с 24 v захранване)
Външна работна температура	0 to 60 °C
Температурна зависимост	0.02%1°
Измервателно-управляващо устройство:	
Микропроцесорен едноканален температурен регулатор	
- Температурен обхват	1150-3000°C
- Измервателен вход	infrared measuring system .
Регулаторен изход	three -point step



Фиг. 1.8. Таманова пещ

Захранващ блок:	
- Настройваема токова защита	
- Тиристорен контролер	
- Параметри	89 kVA, 400 V $\pm$ 5% 2/PE, 50 Hz
- Температура	max. 2500 °C
Разпределителна станция за охлаждаща вода:	

- Четирикръгова, с допълнителна резервна връзка
Разпределителна станция за защитен газ:
- Вид на газа N2 or Ar
- Четирикръгова, с допълнителна резервна връзка
main ball cock pressure reducer
flowmeters with visible floating element and dosaging valve
- Контролер за движение на материалите
- Алармена система
- Стойност на системата Около 240 000 Евро

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 високотемпературни 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 [31];

- саморазпрашаващ се високотемпературен синтез на труднотопими материали [32];

- използване на слънчеви пещи с които се реализират температури до няколко хиляди градуса[33];

- нагриване с използване на лазерен лъч [34];

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 нагриване 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 нагриване и уплътняване на изделията[35]. 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.

Водородът използван като защитен газ спомага за протичане на процесите на карбидизация вследствие образуване с графита на нагревната тръба въглеродните газове, но влияе върху трайността на работното съоръжение. Най-целесъобразно е използването на азот или аргон.

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, [36].

-Карбидизация на метални прахове от волфрам и молибден съответните карбиди, [36].

-Бориране на преходни метали от IV , V и VI подгрупа на периодична система на елементите чрез едновременно карботермична редукция на оксидите и бориране с използването на двуборен триоксид. Процесът е капризен, за реализиране поради високия парен натик на борния оксид(ВО) използван в процеса на редукция. Парите на борният оксид пречат на точно определяне на температурата при осъществяване на боридите [37].

Недостатък на осъществяваните процеси карбидизация , бориране и нитриране съчетани с редукция на съответните оксиди използвани като изходни материали с онечистването на получаващите продукти с остатъци от въглерод [38], 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 във всички случай на определен вид активни сажди [39].

-Високотемпературната таманова пещ е подходяща и за спичане на труднотопими съединения от карбиди , бориди , нитриди и силициди [40,41,42]. В случаите когато тези процеси се осъществяват в присъствие на течна фаза (напр. спичане на изделия от борен карбид) се изисква много прецизно определяне на подходящата температура обезпечаваща уплътняване без разтичане на течна фаза.

-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 [43,44,45].

-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. Като 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.

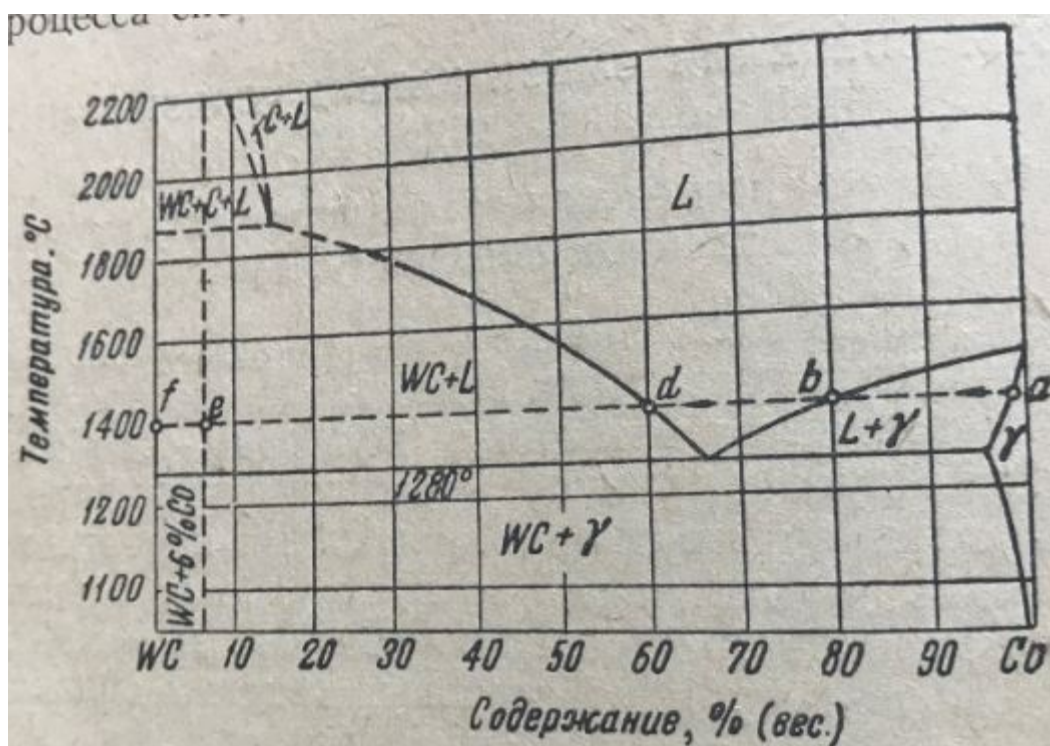


Таблица 2.1. Диаграма на състоянието волфрамов карбид-кобалт

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. Първият стадий е редуциран при 400 – 420°C волфрамовият диоксид и окончателно при 900 – 1000°C до волфрам [46].

-редукция на прахообразен трикобалтов четериоксид до кобалт в среда на водород при 650 – 700°C . Поради опасност от взривно самозапалване на получаваният кобалт , предварително към трикобалтов четериоксид се прибавя до 3% волфрамов карбид [47].

-Карбидизация на полученият чрез редукция прахообразен волфрам. За целта към волфрамът се добавя активни сажди със специфична повърхност не по-малка от $100\text{mm}^2/\text{g}$. Сместа от двата праха след предварително добро хомогенизиране се нагрява в тамановата пещ при температура от 1400 до 1900°C в зависимост от това каква зърненост трябва да притежава полученият волфрамов карбид, което се определя от това какви цели ще се използва твърдата сплав.

-Получаването на сложният титано-волфрамов карбид се осъществява чрез карбтермична редукция на смеси от волфрамов триоксид и титанов двуоксид [48] или чрез хомогенизиращо смесване на двата карбида и прогряване до температура при което се образува сложният карбид TiWC. В тизу случай титановият карбид се образува чрез карбтермична редукция на титанов двуоксид (рутил) при 1800 – 1900°C в среда на водород.

-Твърдосплавните изделия се получават чрез хомогенизиращо смесване на карбидите с кобалт в алкохолна среда , с използване на топкови мелници. Хомогенизиращото смесване се осъществява в топкови мелници при режим на приплъзване на смесителните тела с цел притриване на кобалта върху карбидните зърна . Процес който облекчава взаимодействието между двете фази: керамика/метал. Времето за хомогенизиращо смилане достига в зависимост от количеството на кобалтовия прах до 48 часа.

-спичането на тръдосплавните изделия се осъществява след пресоване на заготовки с необходимите форморазмери. Пресоването се осъществява след пластифицирана на осъществява след пластифицирана на сместа с восъчно-парафинова свързка или каучук разтворен в петролиев етер до 1-1,5% масови от твърдосплавна смес. В зависимост от пластификаторът пресоването е от 1 до $1,5\text{g}/\text{cm}^2$.

-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 25% кобалт пада до 1420°C.

Въз основа на получените литературни данни от нас бяха реализирани опити за получаване на волфрамов титанов карбид и високотемпературно спичане на твърди сплави съдържащи съответно 8% кобалт за сплав волфрамов карбид кобалт и 6% сплав съдържаща 15% титанов карбид.

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 , бориди , нитриди , силициди). Като метали в композитите се използват предимно желязо, никел , кобалт , по-рядко титан , хром , ванадии , мед и медни сплави [49].

Композити са комбинация между неразтворими един в други метали, например мед-волфрам , сребро-волфрам, мед-молибден и др. метали [50].

Най-приложими в съвременни машини и съоръжения са композити мед-волфрам, сребро-волфрам използвани като електроконтактни материали в мощни електротекъсвачи в електротехниката [51].

Съществено предимство на композитите пред други електро и машиностроителни изделия е съчетанието на свойствата на два различни неразтворими един в друг материала , което обезпечава комплексното им приложение при сложни физико химични процеси. Така например волфрам-медните композити издържат благодарение на труднотопимият метал волфрам и волтовата дъга когато електроконтактите се включват или изключват . Медта (като и среброто при сребърно волфрамовите контакти) осигуряват висока електропроводимост.

Интерес представлява и композитите силиций-силициев карбид [52]. При температури на спичане около 1450°C , течният силиций осъществява реакционно спичане за получаване на особено износоустойчиви изделия от силициев карбид.

Композиция от борен карбид и определено количество волфрамов карбид (до 15 тегловни процента) позволява активиране на спичането на особено трудно спичащи изделия от борен карбид. В процесът на спичане на волфрамовият карбид, се разлага като отделя атомарен въглерод, активиращ уплътняването на борен карбид[53].

В практиката на обработване на машиностроителни изделия чрез шлифоване 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 нитрид. Композити се произвеждат по методите на праховата металургия и спичат при високи температури. Тези

материали, получаването и спичането им са предмет на настоящата дисертационна работа, до толкова до колкото от нас ще бъде реализирано изработването на съвременен високотемпературен съоръжение на принципа на действие на таманова пещ. Съоръжението с графитна тръба, едновременно нагревател и работна камера, обезпечаващо непрекъснат производствен процес.

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[54]. В практиката навлизат в нови способности за подгряване: пещи с плазмено или лъчево нагряване, осъществявано в защитна атмосфера[55]. Освен по ниската производителност тези съоръжения са и по-скъпи, поддръжката им е по-усложнена.

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

Освен по-високата производителност базираща се на непрекъснатия производствен процес, тези съоръжения са лесни за поддръжане. 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 нужна висока температура за уплътнение до подходяща плътност.

Използваните до момента тръбни проходни пещи се изработват от графитна тръба с подходящ вътрешен диаметър и стени на графитната не по-малко от 10 мм. За да се осъществи концентрирано термично поле, диаметърът на тръбата се намалява с няколко милиметра, на дължина, съответстваща на дължината на един графитен контейнер.

Работната тръба е свързана на късо с мощен трансформатор. Използваният променлив ток с ниско напрежение и голям ампераж се контролира чрез регулиращ блок, на таблото на който са монтирани уреди за измерване на подаващото напрежение и ток. Регулиращият блок се управлява ръчно.

Пробутването на ладите (котейнерите през пещта се извършва с механизирани прътов тласкател, който включва ръчно след определен период от време. В противоток на движещите се периодично измествани ладий (контейнери се пропуска инертен газ (аргон, азот) или водород.

Измерването на температурата се осъществява периодично с оптичен пирометър , награвната жичка на който се фиксира върху екрана в центъра на максимално горещата зона на пещта , т.е. там където работната тръба е с по-малък външен диаметър.

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 ладите (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 използването 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 награвната повърхност да не бъде ограничена само в една зона , а по продължение на работната тръба .

За икономия на електроенергия следва да се предвиди правотоково електроподаване. Но паралелно с това нововъведение да се преизчислят параметрите на топлоизолацията за намаляване на електрозагубите .

Необходимо е съществено подобряване на зареждането на пещта да се осигури непрекъснато подаване и освобождаване след термична обработка на подложените за обработване материали.

От особено значение е да се осъществява и едновременно контрол на температурата като за целта в пещта се включват няколко типа апаратура ,

измерваща по различен физико-оптичен принцип реалната температура при която се извършва даден високотемпературен процес.

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.

Пещите , които се използват в промишлеността са с екранна графитна тръба около работната нагрявана графитна тръба. През работната тръба се пропуска защитен газ, най често дисоцииран на водород и азот амоняк. В работното пространство в противоток на подавания защитен газ се движат графитни ладии , в които се помества нагряваната продукция. В приемната на ладии е монтиран защитен клапан за изолиране на работния газ от въздуха, за да се предотврати евентуален взрив. Защитен клапан е монтиран и във водохлаждаемата изходяща тръба, в която ладийките се охлаждат. Цялата конструкция на работна и екранна тръба е поместена в стоманен корпус, топлоизолацията на който се осъществява с графитен грис.

За правилно протичане на процеса на нагряване в максимално горещата част на пещта е монтиран контролен уред за измерване на температурата (евентуално радиационен пирометър или др.). В съвременните пещ, в които не се практикува намаляване диаметъра на работната тръба той е монтиран в средата на пещта. Оптимално необходимата температура се контролира с друг подобен уред.

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.

Съществуват значителен брой съвременни съоръжения осъществяващи високотемпературни зони в които да се осъществяват различни процеси на проектирана и изработена още в началото на миналия век от Таман и наречена на негово име. Предимство на тамановата пещ е нейната производителност при серийно производство на изделия от труднотопими съединения (бориди, карбиди и нитриди) както и на композиционни материали на основата на керамика .

Недостатък на високотемпературната таманова пещ е термичното и механично износване на графитната тръба , която е едновременно нагревател и работно пространство. Този недостатък до известна степен се компенсира от използване на защитна атмосфера осигуряваща неокисляема среда (водород, дисоцииран амоняк , аргон , чист азот).

2.3.1 Създаване на Таманова пещ, обезпечаваща надеждното 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 въглеродна 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 изнosoустойчиви детайли, детайли за аерокосмонавтика , в електротехниката и атомната енергетика;

- Изработване на влакнести въглеродни изделия , на високодисперсни 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 - Съществено изискване е съоръжението да притежава висока производителност , която може да се реализира чрез непрекъснатост на технологичния процес. Въз основа на тези две съществени изисквания се насочихме към разработване на проект за електросъпротивителна пещ с нагревна работна графитна тръба (Таманова пещ) , позволяваща реализирането на температури до 2100-2300°C при непрекъснат производствен цикъл. 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).

Съществено изискване към корпуса е същият да осигурява както механична стабилност на пещта, така и достатъчен обем за топлоизолацията .т.е. да не се прогрява към максимално допустимата работна температура 2200-2300°C повече от 50-55°C.

Корпусът трябва да бъде електроизолиран от тоководещите глави , както и от нагревателната работна тръба.

- 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.

Подвеждането на електрозахранването от водоохлаждаемата глава до графитната работна тръба трябва да се осъществява с използването на графитен конусообразен пръстен , изолиран от корпуса на пещта , и от отражателна (екранна тръба) монтирана около работната графитна тръба.

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. Броят на магазинно заредените контейнери (ладии) зависи от производителността на пещта.

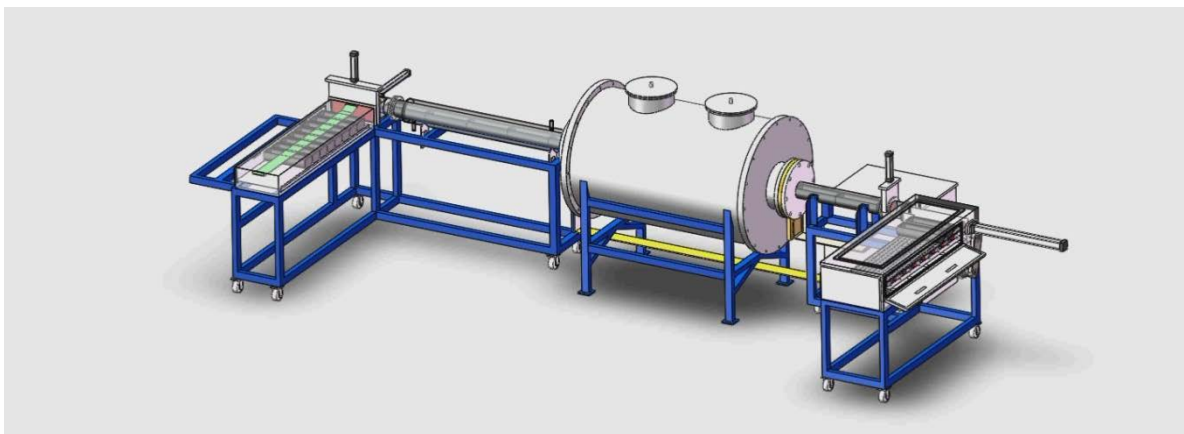
6. Чрез стоманена тръба, външния диаметър на която съответства на работната графитна тръба се осъществява и изваждане на графитните работни контейнери (ладии). Дължината на тръбата е по-голяма от тази на приемащата за обработване на контейнерите тръба. Това се налага от необходимостта от охлаждане до температурата на околната среда, което се осъществява чрез водна риза върху извеждащата контейнери (ладии) тръба. Тя е по-дълга: ладии престояват във водоохлажданата тръба по-продължително време, което изисква с една или два контейнера да се удължи нейната дължина.

Във водоохлаждаемата тръба да се вдухва работния газ. Изолирането на тръбата от околната среда се осъществява с вентил, а хидропневматичното устройство, осигурява извеждането на работните контейнери от пещта и пробутването им в магазинно разтоварващо устройство.

7. Защитата на графитната работна тръба от окисление се осъществява чрез продухването и на инертен газ чист азот доставян в бутилки под налягане или втечнен, доставян в термоизолирани балони. В случаите когато е възможно взаимодействие на азота с продуктите получавани в процеса на карботермичната редукция, азотът се заменя с бутилки компресиран в тях аргон.

Независимо дали ще се използва азот, аргон, или дори водород, на място отдалечено от пещта и по възможност извън работното помещение е нужно да се изгради стенд за бутилки със система за подвеждане на използваната газ до високотемпературната пещ.

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

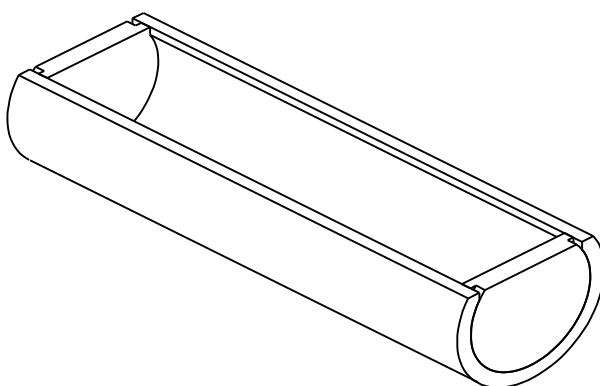


Фиг.2.1 Общ вид на тамановата пещ

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 насипваните в работните контейнери (ладии – фиг.2.2) изходни прахове (оксиди и въглеродни сажди). Използваните по настоящем за карбидизация на посочените материали графитни тръби с работен външен диаметър 100mm.



Фиг. 2.2. Графитни ладии

-Спичат се предимно твърдосплавни заготовки, контактни волфрам-медни тела и ограничено количество специализирани високо твърди и износоустойчиви 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.

Поради поставената ни задача да осъществим висока производителност на изработваната таманова пещ при това както за производство на прахове чрез карботермична редукция на оксидите на преходните метали, а също и спичане на едрогабаритни изделия от карбиди, борида, нитриди, силициди и др. материали. Избрахме като работен външен диаметър на графитната нагревна тръба 126mm и дължина 1570mm. В тази работна камера могат да се поместят 4 контейнера (ладии) с работна дължина 360mm. Работният диаметър на избраната графитна тръба е с 26% по-голям от използваните масово графитни тръби с диаметър (работен) 100mm. Дължината е с около 50% по-голяма от графитните тръби с диаметър 100mm. Същественото въведение в конструкцията на работната графитна тръба е че тя е с намален чрез обстъргване външен диаметър в определена част от нейната дължина. Обстъргването се прави, за да се ограничи зона с максимално прогряване (вследствие увеличаване на съпротивлението на графита в обстърганата зона). Използването на графитна тръба без фиксирана максимална гореща зона има следните предимства:

-Увеличава се дълготрайността на графитната тръба;

-Максималната температура на пещта се реализира в средата на графитната тръба, което облекчава нейният контрол с помощта на термодвойка и радиационен пирометър;

-Изменението на температурата на пещта се осъществява плавно и не е необходимо задръжка в максимално горещата зона, както това се осъществява в таманови пещи с намалено сечение. Непрекъснато придвижване на контейнерите (ладии) в пещта увеличава нейната производителност.

Очакваната производителност на пещ с по-дълга работна тръба и широк отвор ще бъде следната:

-За волфрам карбиден прах в зависимост от изискуемата зърненост на получения материал от 5 до 10 kg/h;

-За волфрам-титан карбиден прах от 4 до 6 kg/h;

-За титанов карбид от 1,5 до 2 kg/h;

-За титанов диборид от 1,5 до 2 kg/h;

-За молибденов карбид от 3 до 5 kg/h;

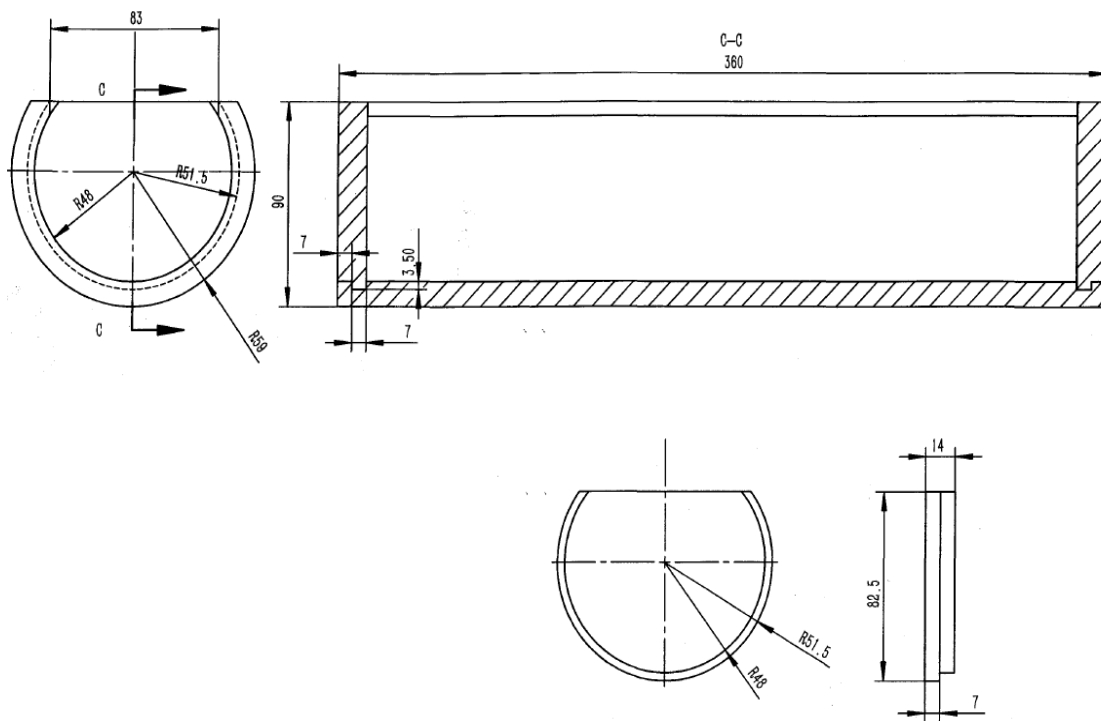
-За силициев нитрид от 1 до 2,5 kg/h;

-За борен карбид от 0,6 до 1 kg/h;

-За борен нитрид от 0,3 до 0,8 kg/h;

Производителността на тамановата пещ за посочените по-горе процеси, без предварително да са зададени изискванията към праховете (едрината, респективно специфичната повърхност на частичките) и чистота на получените продукти. Изискванията които често налагат изменения за времето и престоя на ладии в горещата зона на пещта и нейната температура.

Производителността при високотемпературно спичане на изделия от карбиди, борици, нитриди, силициди и други твърди, износоустойчиви 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, бориди) 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. Допълнително като поглътител на топлинната енергия се използва графитов гриз (прах). Екранната тръба използвана като огнеупорна защита от радиационно топлинно излъчване, независимо от висока си топлопроводимост има предимство пред високоогнеупорни материали (магнезит, алумосиликати, циркониев двуокис и др.) поради голямата си степен на чернота, осигуряваща надежно поглъщане от термични фотони (степен на чернота 0,9-1,0).

Независимо от високата степен на поглъщане на лъчистата енергия, поради топлопроводимостта на екранната графитна тръба се налага използването на огнеупорни материали, които да се сведат до минимум нагряването на корпуса на пещта до 50-55°C

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, състоящ се от отделни гранули от прахообразен графит, получен чрез „окомкване“ (сфероидизация с използване на пластификатор) или чрез натрошаване на отпадъци от плътен графит. Размерите на зърната на графитният гриз са от 1 до 3mm.

Графитният гриз се използва за изолация, насипан върху екранната графитна тръба, като допълнително средство за поглъщане на радиационно отделена топлина енергия. Друг важен повод за използване на графитов гриз в тамановите пещи е предотвратяването на окисление на екранната и графитовата работна тръба, е случаите на нарушаване на херметичността на корпуса на пещта.

Графитовият гриз е материал с висока топлопроводимост (около 0.057 cal/s.cm°C).

За да се осъществи максимална степен на топлоизолация, така че температурата на повърхността на стоманеният корпус да не надвишава 50-55°C се използва трети слой топлоизолация (огнеупори или съвременни материали като алусиликатна вата, вата от алуминиев оксид и др. фирмени материали, например произвеждани от фирмата „Промат“-Белгия)

Огнеупорите от Шамот притежават коефициент на топлопроводимост при нормална температура (по данни на фирмата Шамот-АД) около 0,5-0,55 W/m².°K , на алумооксидната вата 0,24-0,27 W/m².°K , докато ватата произвеждана от „Промат“ топлопроводимостта на е много по-ниска (0,02 W/m².°K по каталог).

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 W/m².°K

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

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

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

Грешката при изчисленията е $\pm 2\%$.

Единствено материалът произведен от фирмата „Промат“ притежава коефициент на топлопроводимост който не се влияе значително от температурата на границата на неговата повърхност, допираща се до изолационният слой от графитов гриз, което го прави предпочитан топлоизолационен материал.

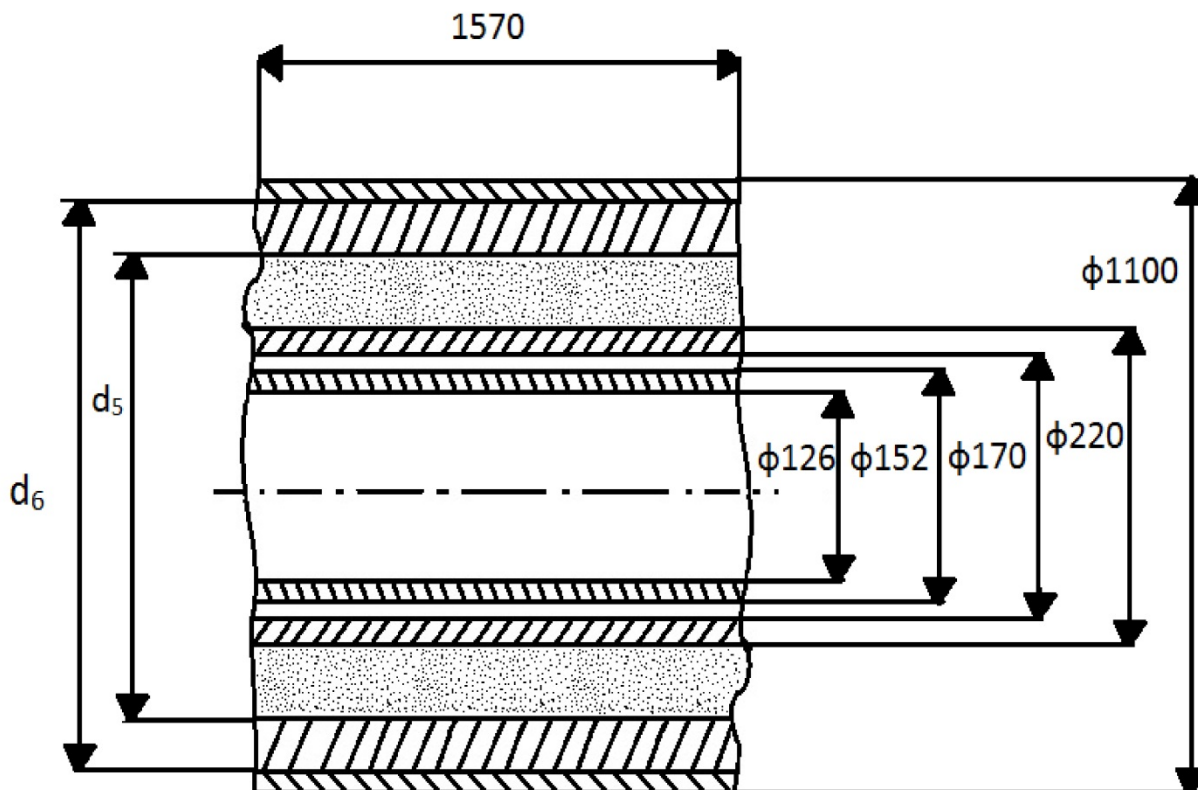
Работната тръба и необходимата за екран графитна тръба са $\varnothing 126$ и $\varnothing 170$ и дължина 1570mm са изостатично пресовани от висококачествен материал осигуряващ висока износоустойчивост . Корпусът на тамановата пещ е целесъобразно да бъде цилиндър , условие което позволява по-малки загуби от излъчване , респективно по-малко разход на електроенергия за подгръване на пещта. Възможностите са изработване на корпус от стоманен лист с дебелина 6мм и максимален диаметър 1100 mm.

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

Изолацията на пещта се състои от два слоя. Непосредствено до екранната тръба се насипва графитов гриз с размери на зърната 3-5mm получаващ механично до обработване на графитовите тръби. До стоманения корпус за изолация се използва керамична вата, обезпечаваща максималната термична защита .

Между работната и екранната тръба разстоянието от 9mm е активно натоварено от радиационно излъчване, което се определя по формулата:

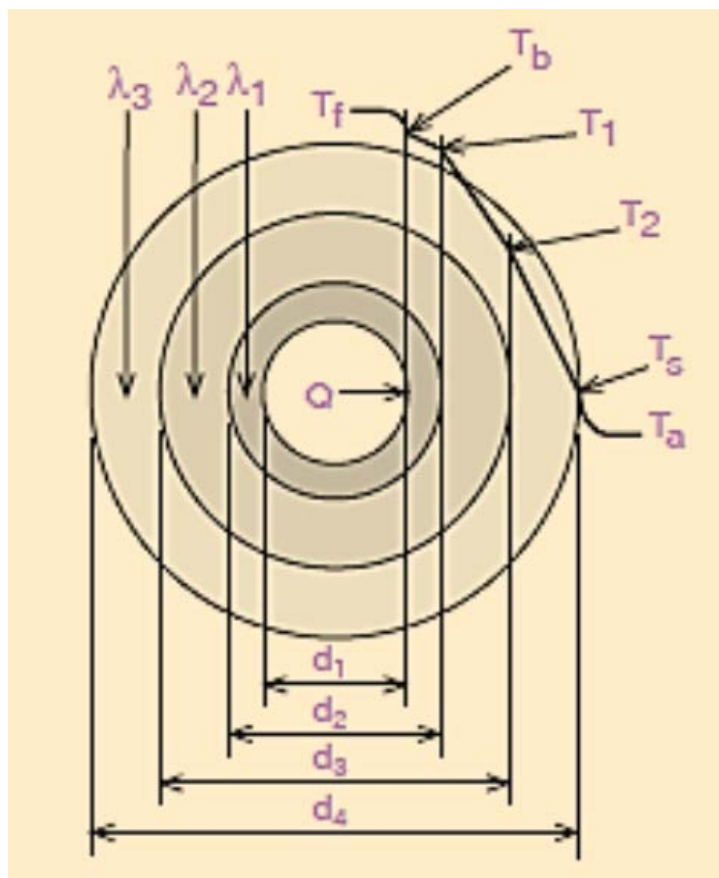
$Q_s = Cs \left(\frac{T}{100} \right)^4 \text{ W/m}^2$, където Cs е $5,67 \text{ N/m}^2 \cdot \text{K}^4$, абсолютно черно тяло, каквито са излъчващата и абсорбиращата лъчиста енергия графитните изолационни и екранни тръби.



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

С минимална грешка можем да считаме в случая, че вътрешната страна на екранната тръба ще бъде с температурата ако не същата, то с минимална разлика равна на температурата на въшната стена на работната тръба.

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

Първата повърхност с диаметър d_1 е вътрешната стена на екранната тръба, диаметра 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;

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

Където $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ са съответните коефициенти на топлопроводимост на отделните слоеве на пещта.

Диаметрите d_1 и d_2 са известни съгласно цитираната по-горе методика. За да се извършат изчисленията се приемат условно различни температури на границите екранна тръба-графитен гриз и графитен гриз-екраниращата топло изолационна вата.

Следователно топлинното натоварване трябва да се разпредели между графитният гриз и топлоизолационната вата. Изчисленията се провеждат при приети температури, напр. 2200 и 900°C и ако не се получи температура на повърхността на стоманения корпус 50-55°C изчисленията се повтарят при други две температури, като трябва да се има предвид че температурната разлика между нагревната зона на пещта и корпусът е около 2250-2300°C.

Коефициентът $\alpha_1 = 100 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ за максимално горещата част на пещта.

Коефициентът $\alpha_2 = 100 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ за стоманения корпус [59]

Енергията предавана от нагревната работна тръба се изчислява съгласно [60] 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°C ;

- 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 [56].

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

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

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

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

$\lambda_1 = 40.2 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [58] стр. 267 за графит със структура ориентирана по посока на екстурзията изтегляне за доуплътняване на графитната тръба.

$\lambda_2 = 23.85 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [59] за графитни гранули ;

$\lambda_3 = 0.795 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ е от [58] 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 [58] 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.

Данните за a_1 и a_2 са от [57] .

За проверка на резултатите получени за E_{ϕ} по метода на последователните приближения избрахме следните гранични стойности на температурата на границите на отделни слоеве (методика от източник) [56].

$T_1 = 2300^{\circ}\text{C}$ - 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_f 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 повърностите 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 $\ln \frac{1.09}{0.85}=0.203$

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

$$E_f = \frac{7065}{0.197} = 35862.9 \text{ W}$$

Капаците на пещта 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 пещта от 5.42 m^2 температура $45\text{-}50^\circ\text{C}$ се консумира енергията от 35869w , 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 пещта е $35869 + 12569 = 48438 \text{ W}$ / $48,43 \text{ kW}$ /

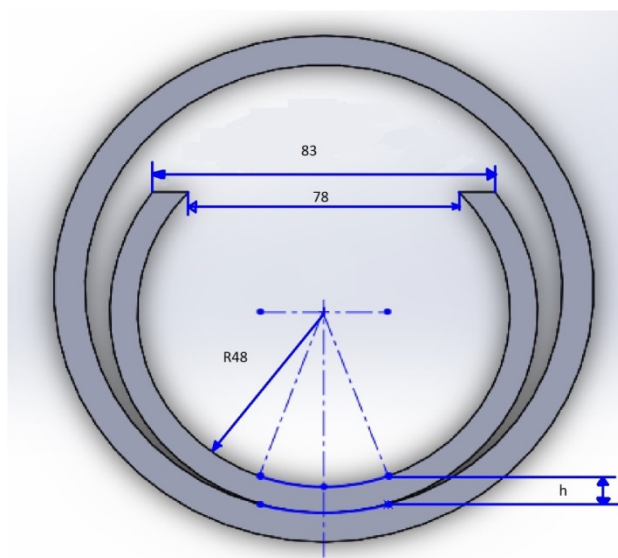
Времето за нагряване на изделия подложени на спичане или синтез на карбиди , бориди , или други високотемпературни съединения зависещи от технологичните изисквания.

Ладите в които се насипва шихта или се поставят изделия могат да се задържат в максимално нагрята зона на пещта от 10 до 90 минути. При навлизането те си в пещното пространство се прогряват от около 300°K до 2273°K , след което преминават в изотермична зона от 2573°K и в края на работната нагревна тръба се охлаждат от струята инертен газ (например водород) например до 1873°K .

Тази разлика в прогряване на графитните ладии се отразява на потреблението на енергия, което може да бъде компенсирано ако приемем че цялата зона от работната част на нагревната тръба е изотермична т.е. нагрята например до 2273°K .

Приетата температура 2273°K съответства на условията при които се получава титанов карбид и се спичат от карбиди и бориди.

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 нагрявната 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 ладииите по дължината на нагрявната 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 [57] $E_k = K \cdot A (2273 - 2223)$ където

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

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

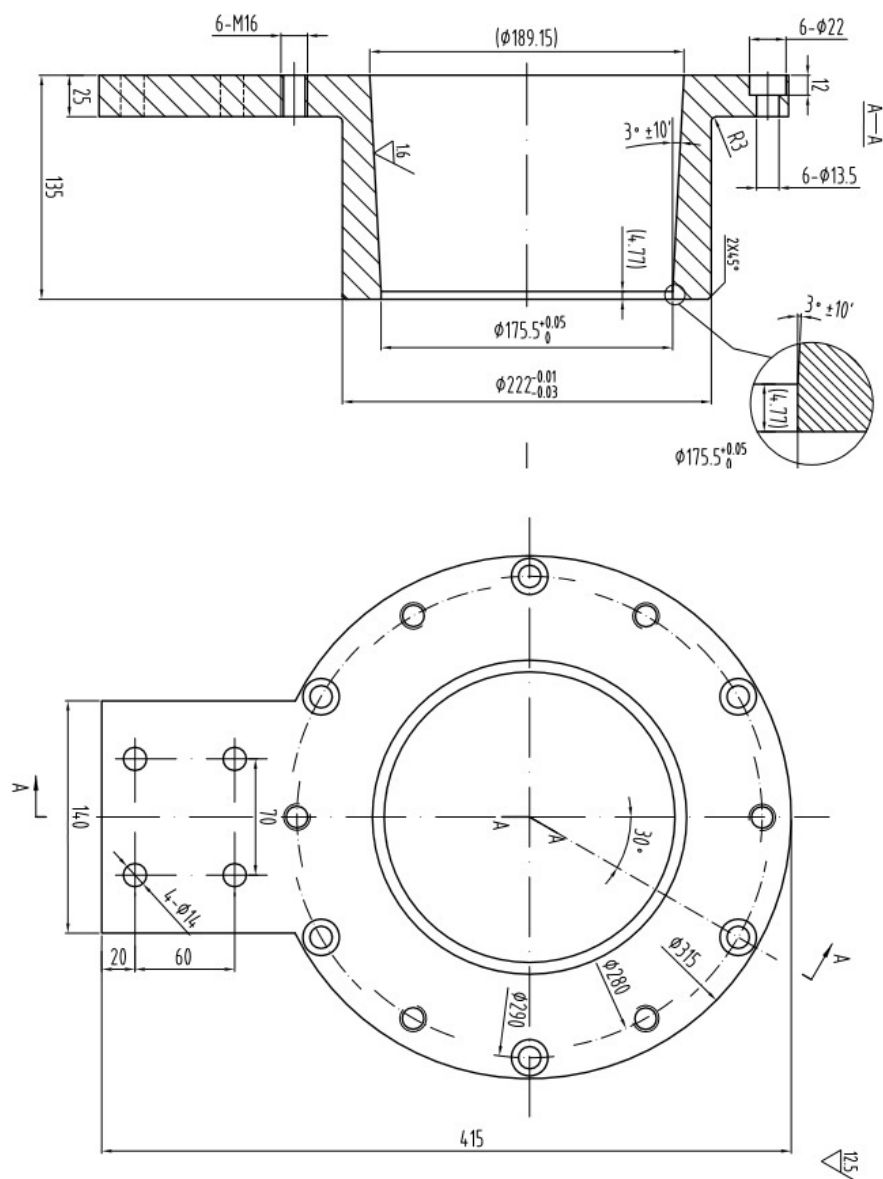
2.3.4 Водоохлаждаеми тоководещи глави

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.

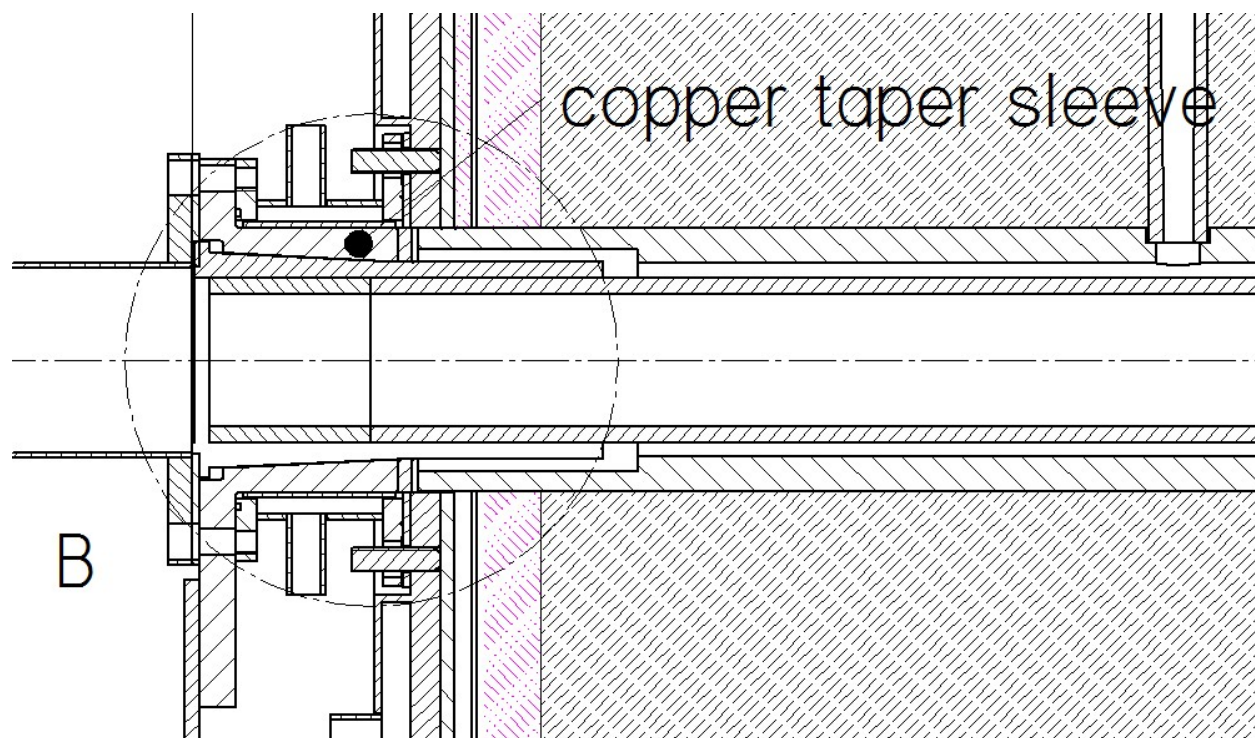
Охлаждането на токоподаващата глава се осъществява от охладителна риза набита върху нея. Тази конструкция е предпочитана за разлика от използваните в старите конструкции таманови пещи поради следните причини:

- значително се облекчава изработването на токоподаващата глава;
- Предотвратяват се аварии при евентуално спукване на водоохлажданата токоподаваща глава, в случаите когато се е изработвало изцяло с водна риза;
- Облекчава се изолирането на корпуса на пещта от електронапрежението. Към водоохлаждаемите токоподаващи глави се монтират тръбите за подвеждане на работните контейнери (ладии) към нагревната зона, както и за отвеждането им от нея след приключване на работния процес.



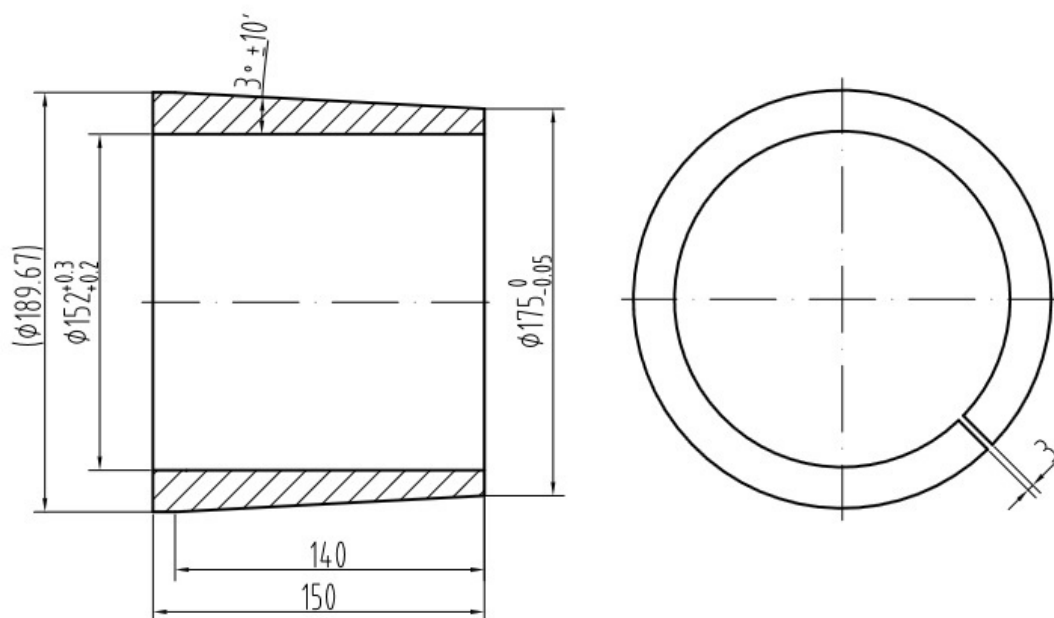
Фиг.2.7 Изглед отгоре и страни на тоководещата глава

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 за по-лесен монтаж конусът е прорязан по дължина.



Фиг.2.8 разрез на корпуса на пещта

125/



Фиг.2.9. Изглед от страни и отгоре на графитния конус

2.3.5 Бункери за зареждане и разтоварване

Тръбата за отвеждане на контейнерите (ладии) от работната зона на пещта, както вече бе отбелязано, е дълга около 1900mm. Заедно с водоохлаждащата риза нейният диаметър е 400mm. Отвеждането на контейнерите от пещта се осъществява през вентил, работата на който е синхронизиран с избутващ в приемен бункер пневмохидравличен цилиндър.

Към входящият и изходящ отвори на пещта следва да се предвиди камера за магазинно зареждане на контейнери (ладии) , които ще трябва да бъдат термично обработени с намиращата се в тях реакционна смес. Трябва да се предвиди и камера за „разтоварване“ с готов в тях продукт. Камерите следва да се термично и газово изолирани от пещта. За предотвратяване на евентуално проникване на въздух в работната зона на пещта в камерите се нагнетяват при относително ниско налягане (1-1,5 ata) с инертен газ (аргон,азот).

Камерата за магазинно зареждане има следните приблизително размери :

1268/400/470mm. При широчина на контейнерите около 120mm в камерата могат да се побрат максимум 10 броя с насипани в тях материали или подредени изделия.

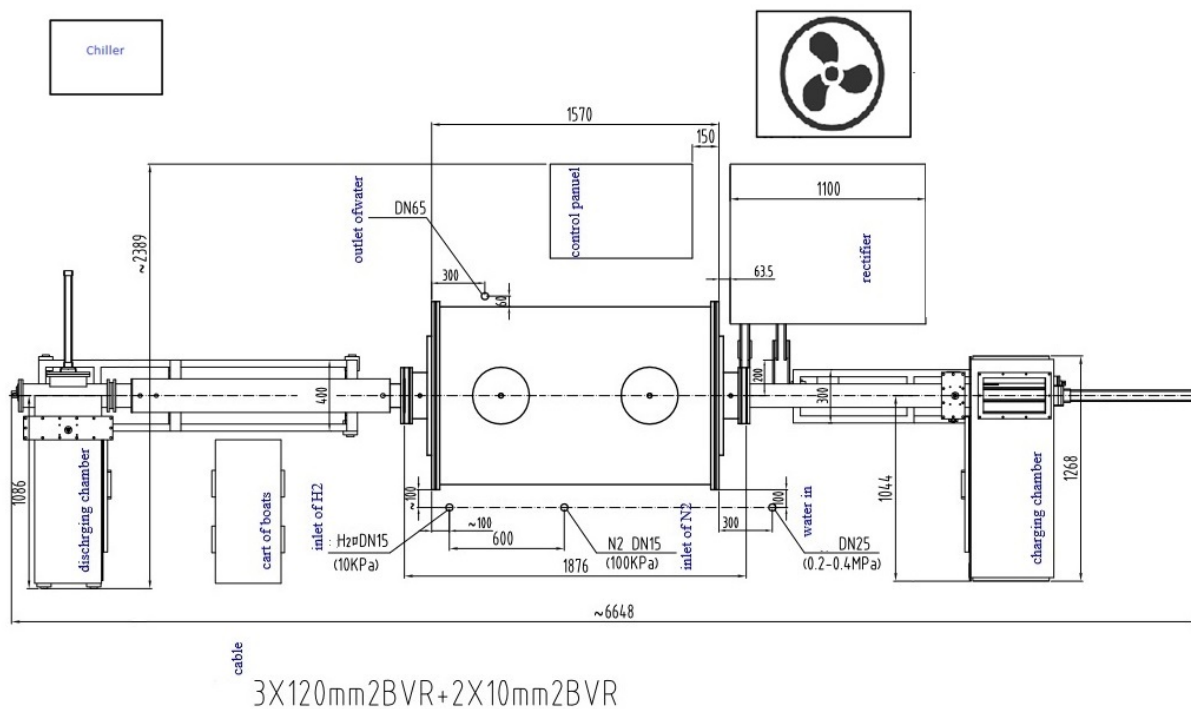
Камерата за магазинно разтоварване е с следните размери 1086/400/200mm и може да побира 10 контейнера(ладии). Техниката за безопасността налага съхранението на готовата продукция да се извършва в среда на инертен газ, предотвратяващ постъпването през затварящият вентил на поток от въздух.

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

Системата за зареждане и преместване на графитните ладии включва:

-Бункер за зареждане с ладии

В бункера се зареждат запълнени с материал за обработка ладии. За минимизиране възможността за проникване на кислород в работната зона той е разделен от нея със шибър. След зареждане се вакуумира като се запълва с азот или инертен газ. Ладии се преместват в посока на графитната тръба с помощта на оребрен лентов транспортър, задвижван с електромотор и зъбна предавка с циклично зацепване. Ладии се позиционират със сигнали от оптичен датчик, като за постигане на точност от +/- 2 mm на задвижващия вал се монтира електрически управляема спирачка. Ладии се избутват в работната тръба с помощта на:

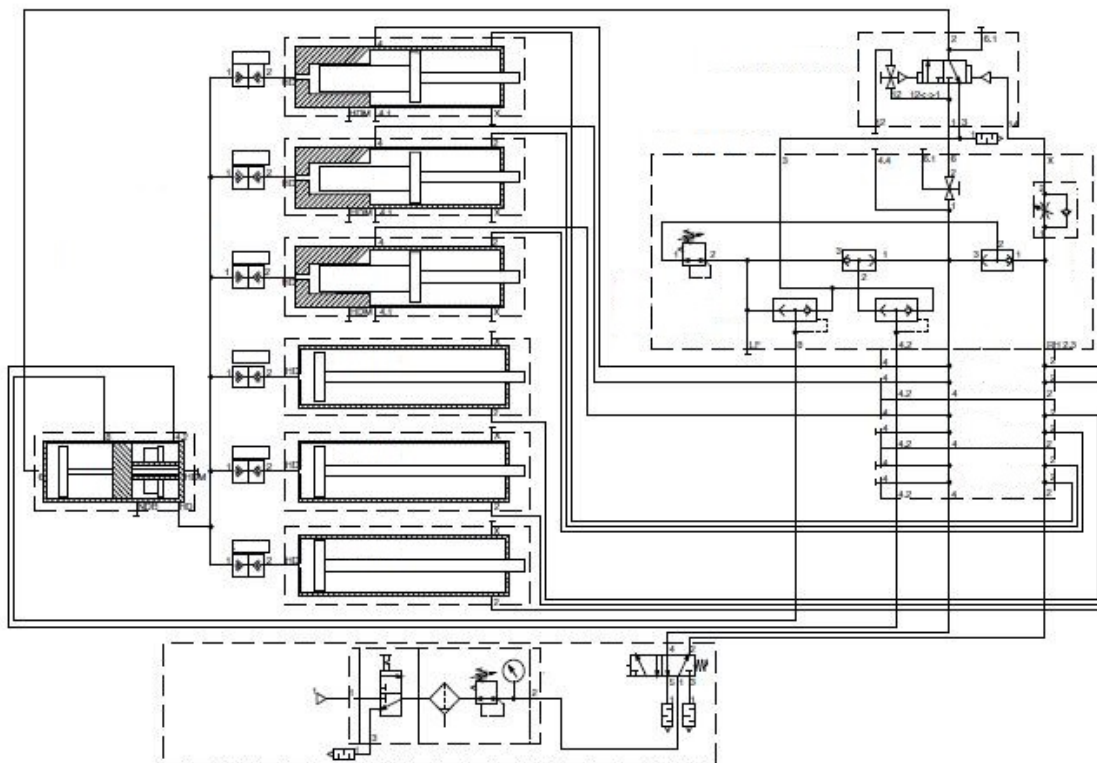


Фиг. 2.10. Изглед отгоре на тамановата пещ включваща: камерите за зареждане и отвеждане, работната зона, токоизправителя, контролното табло, топлообменника и чилъра за охлаждане

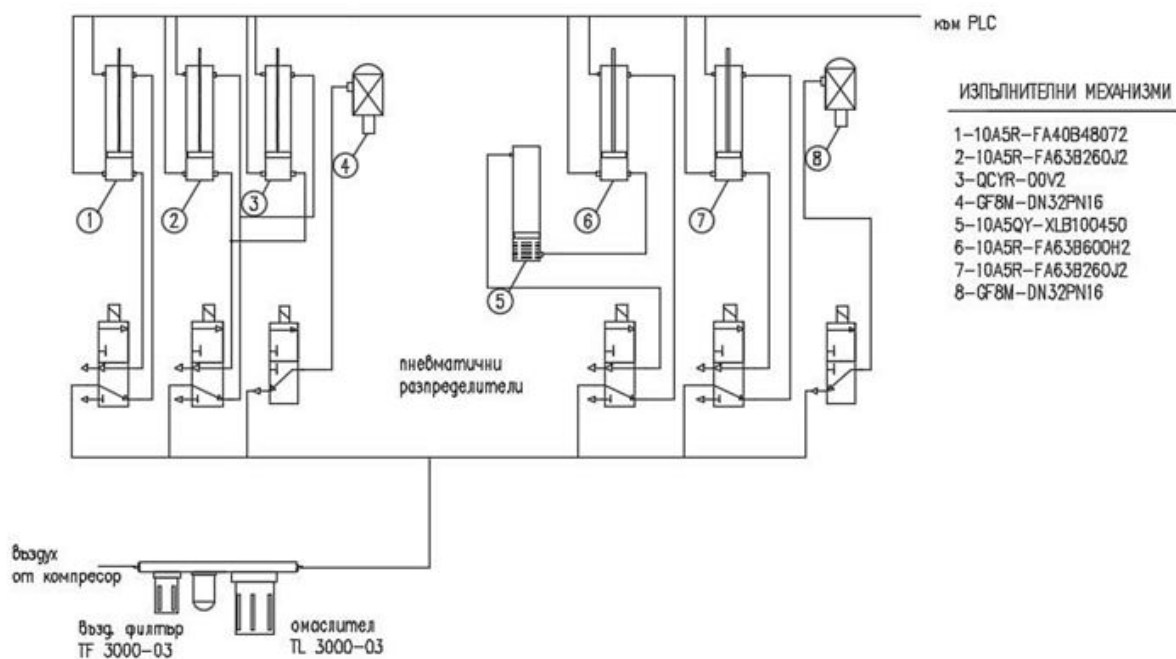
-Хидропневматична задвижка

Тя се състои от 2 двойнодействащи пневматични цилиндра и хидравличен цилиндър, осигуряващ и необходимата хидравлична течност, свързани с хидравличен разпределител с управляем поток. Това осигурява прецизно хидравлично регулиране на скорост и позиция, както и лесно превключване от бавен ход на бързо връщане в изходно положение. 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.

Контролът на нагряването , както и времетраенето за протичане на определен продукт се осъществява със съвременни средства чрез компютърно моделиране на процеса, като се осъществява наблюдение на екран придвижването на работните ладии.

- Токоподаването се осъществява с водоохлаждаеми медни глави към които се монтират медни шини осигуряващи безпроблемно подвеждане на ток до 6500A при напрежение максимум до 18 V;
- Токоподаващите глави да осигуряват токоподаване само до нагревната тръба, като за целта се използват електроизолиращи плочи между тях и корпуса на пещта, както и от тръбите които поемат ладии за спичане и за охлаждане след осъществяване на процеса;
- Стоманените тръби за приемане на ладии и водоохлаждаемата тръба да са изработени с вътрешен диаметър равен на графитната работна тръба;

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.

Електротабло за управление да включва индустриален терминал, ПИД, стационарен радиационен(инфрачервен) пирометър с интерфейс, окабеляване до вентили, дросели, дебитомери, светлинна индикация, клавиатура, терминал ПИД и програмируем контролер.

Програмируемия контролер управлява изпитателните устройства монтирани на ел.табло и тоководещите глави на базата на данни от измерителните устройства, да подава сигнали до управлението на захранващото устройство по зададена програма.

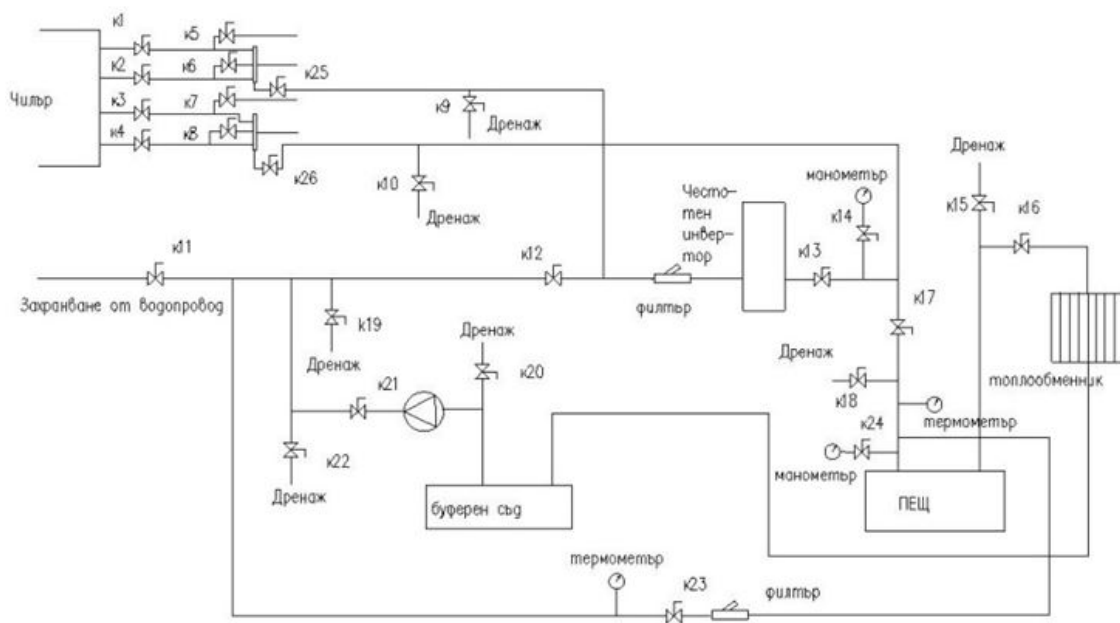
Тамановата пещ, както и контролните и изпълнителни устройства към нея изразходват значителни количества вода за водоохлаждане. За да се предотврати при евентуално прекъсване на водоподаването авария на пещта и други водоохлаждаеми съоръжения целесъобразно трябва да се използва резервно водоохлаждане чрез гравитационно подаване на вода от минимум два пластмасови резервоара, поставени високо в пещното пространство. Всеки от резервоарите да е с обем поне 2 м³.



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

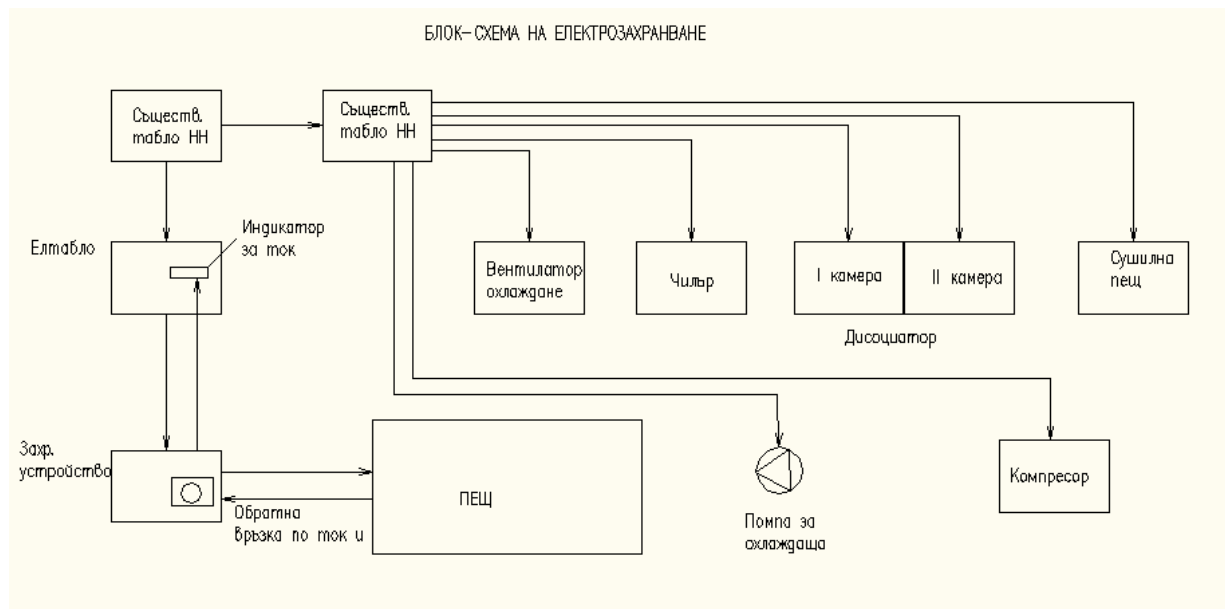


Фиг. 2.14. Високочестотен токоизправител

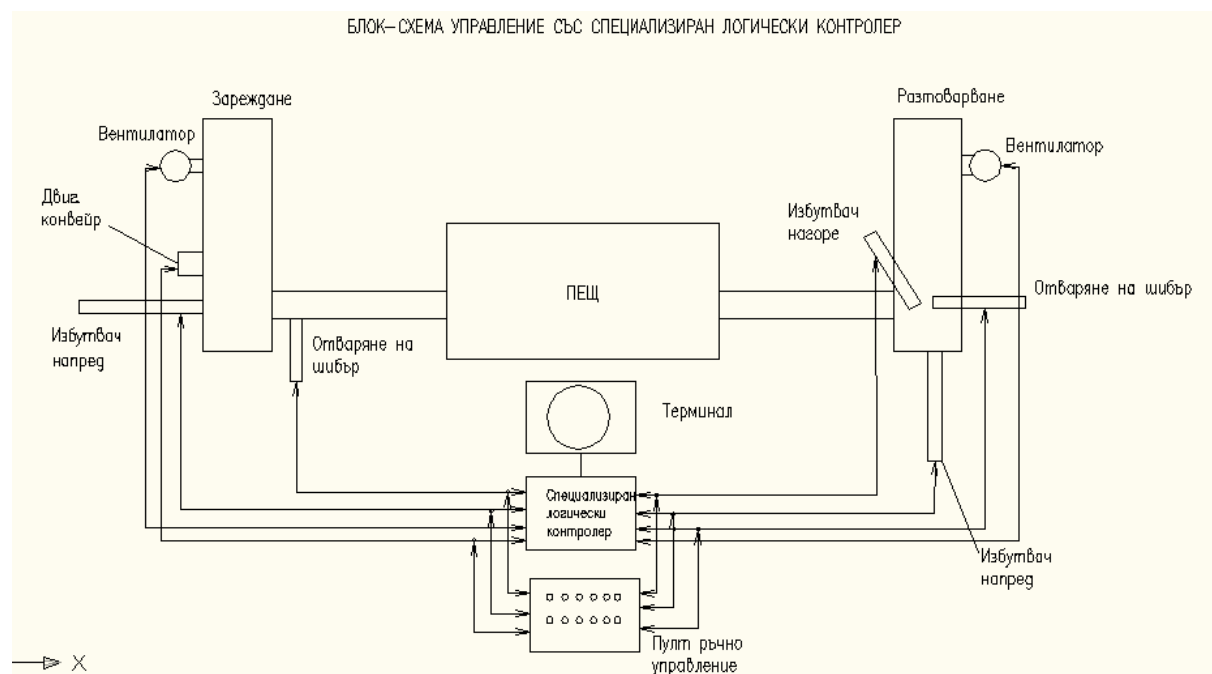


Фиг.2.15 Охладителна система

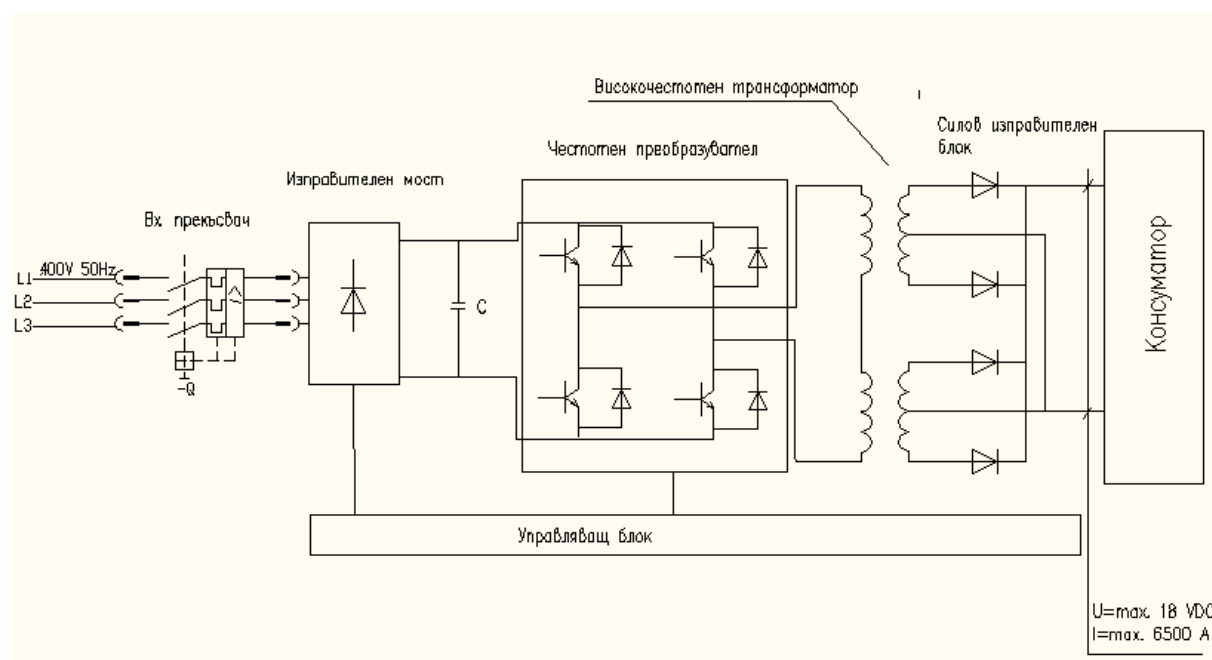
На следващите фигури са дадени блок-схеми на електрозахранването, управлението със специализиран контролер, трансформатор с преобразувател и мост, регулиране температурата на пещта (фиг. 2.16 – 2.19)



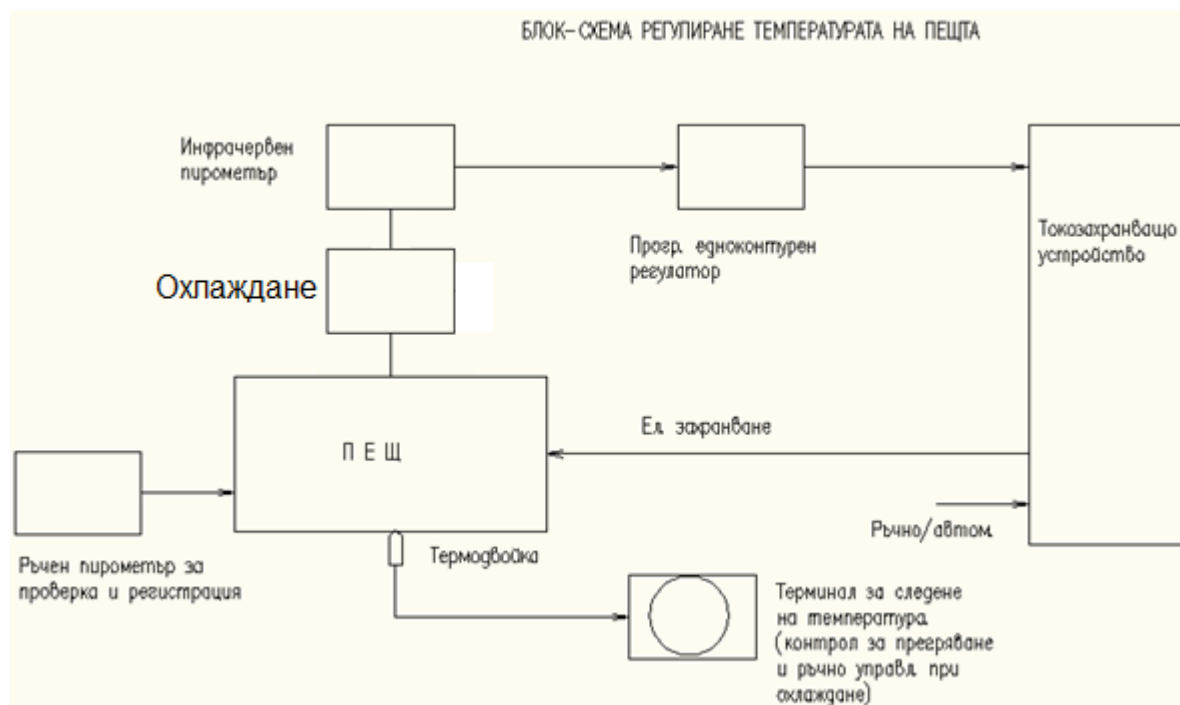
Фиг. 2.16 Електрозахранване



Фиг. 2.17 Управление с контролер



Фиг. 2.18 Трансформатор, преобразувател и мост

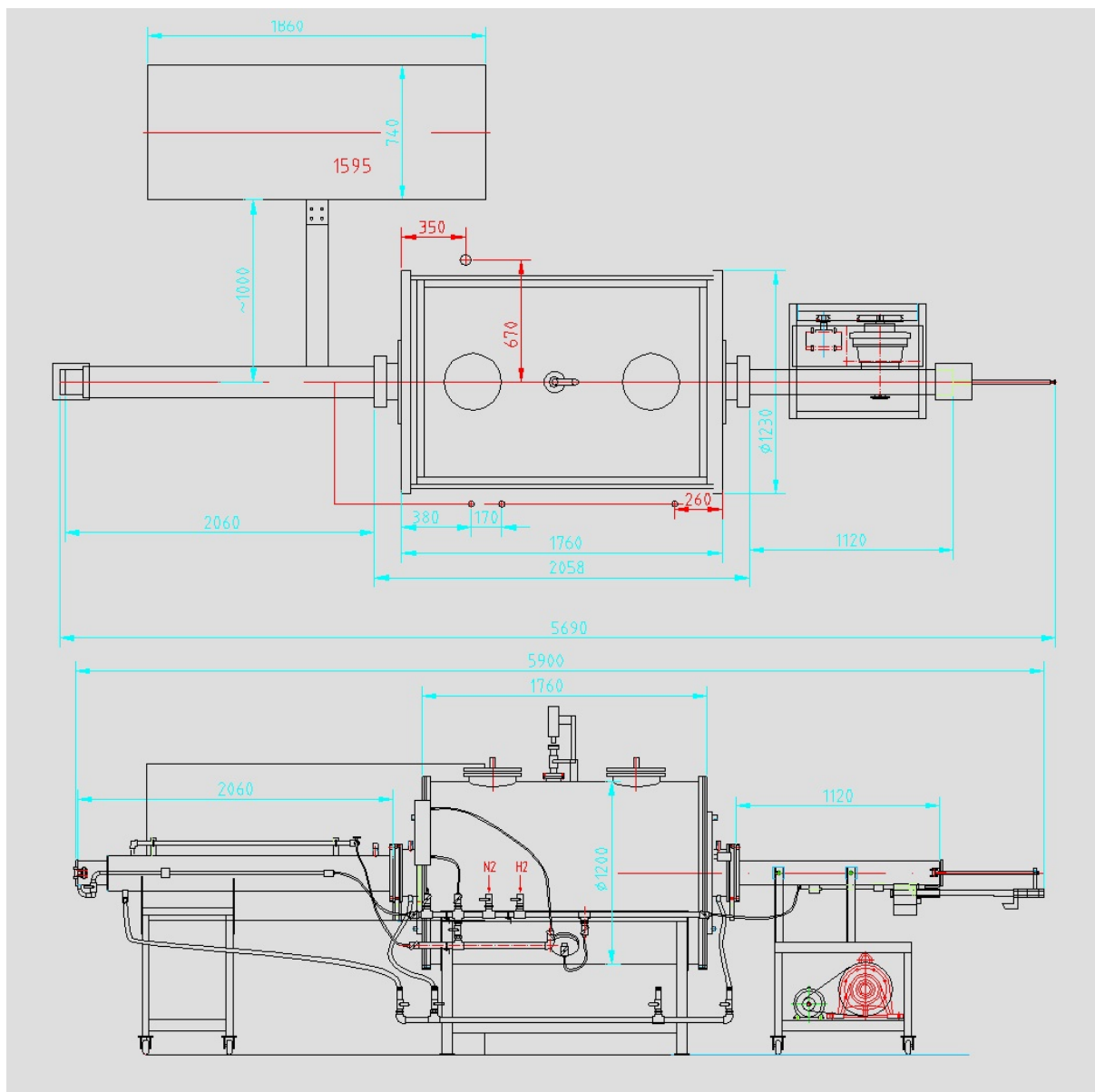


Фиг. 2.19 Регулиране температурата на пещта

2.4. Схеми и изображения на системата и на отделни модули

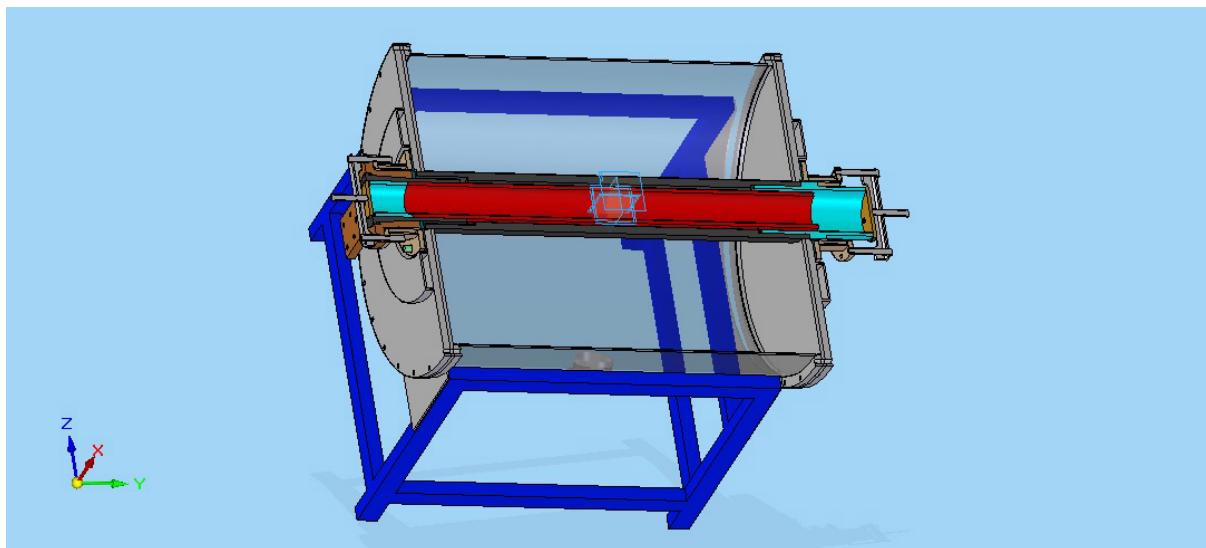
На следващите схеми са дадени чертежи и 3D модели на цялата система и на отделни блокове на Тамановата пещ.

На фиг. 2.20 е даден общ изглед на Тамановата пещ отгоре и отстрани с допълнителните модули.



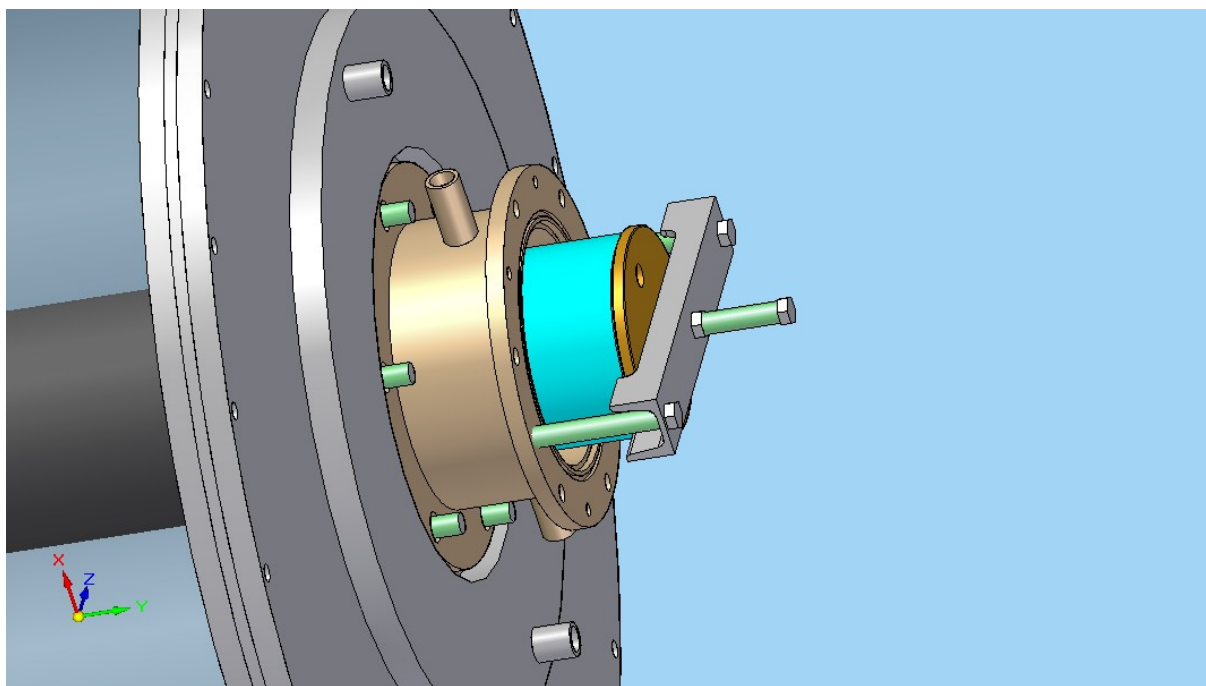
Фиг. 2.20. Общ изглед на Тамановата пещ от страни и отгоре.

На фиг. 2.21 е даден 3D модел на графитната тръба и изолацията.

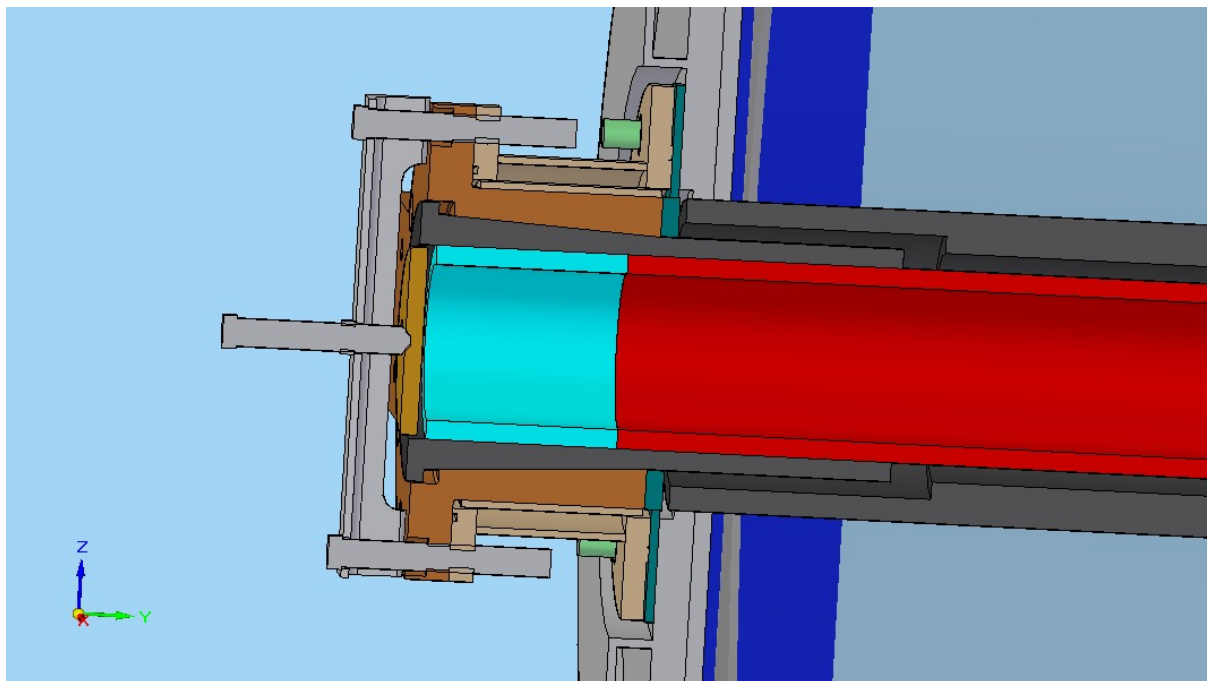


Фиг. 2.21. 3D модел на графитната тръба и изолацията.

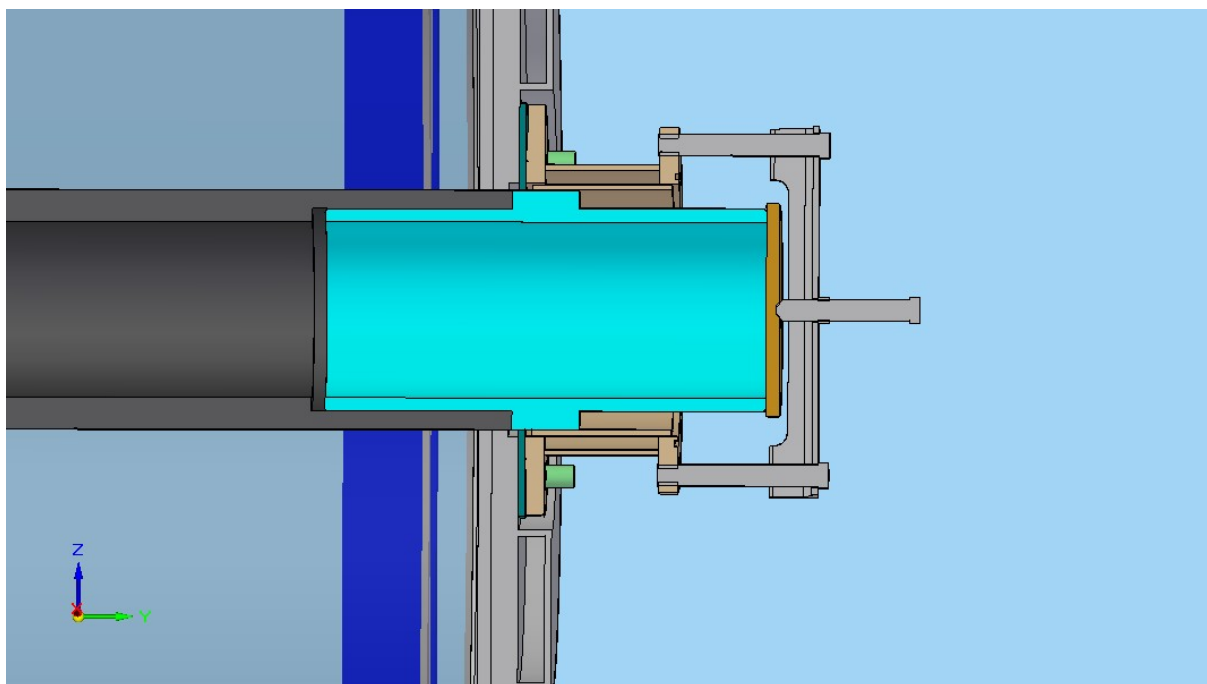
На фиг. 2.22, 2.23 и 2.24 са дадени 3D модели на етапите на избутване на работната тръба и монтаж на новата работна тръба



Фиг.2.22. Избутване на работната тръба

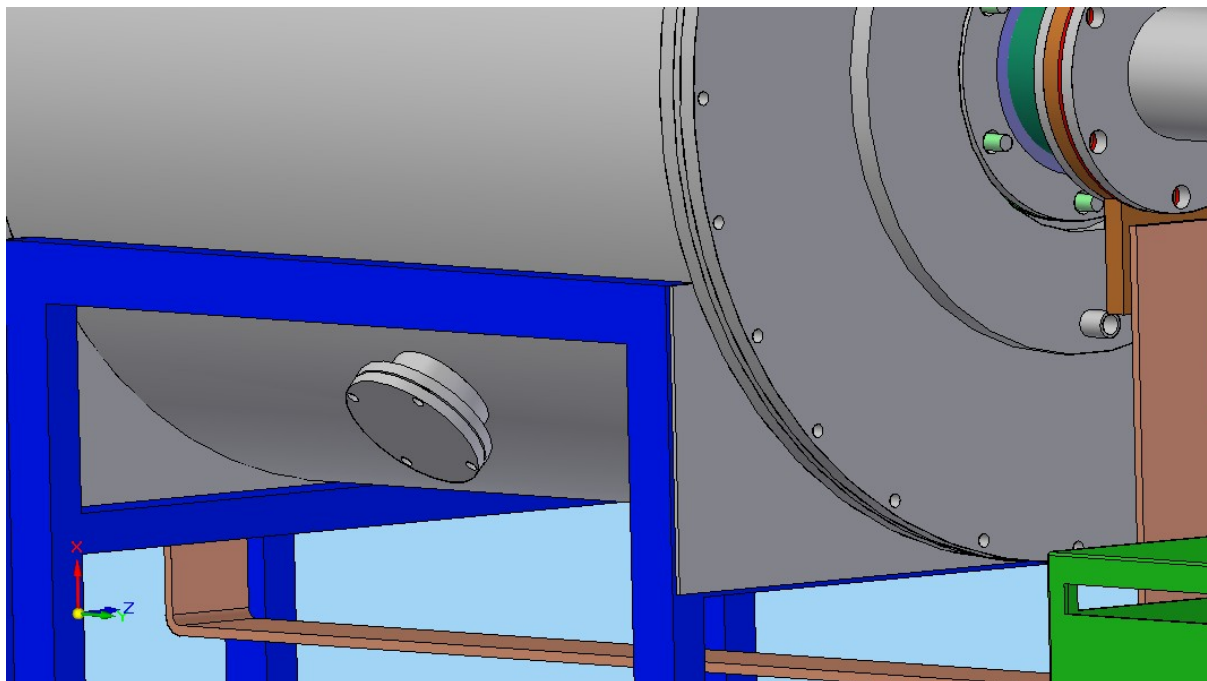


Фиг. 2.23. Изваждане на работната тръба



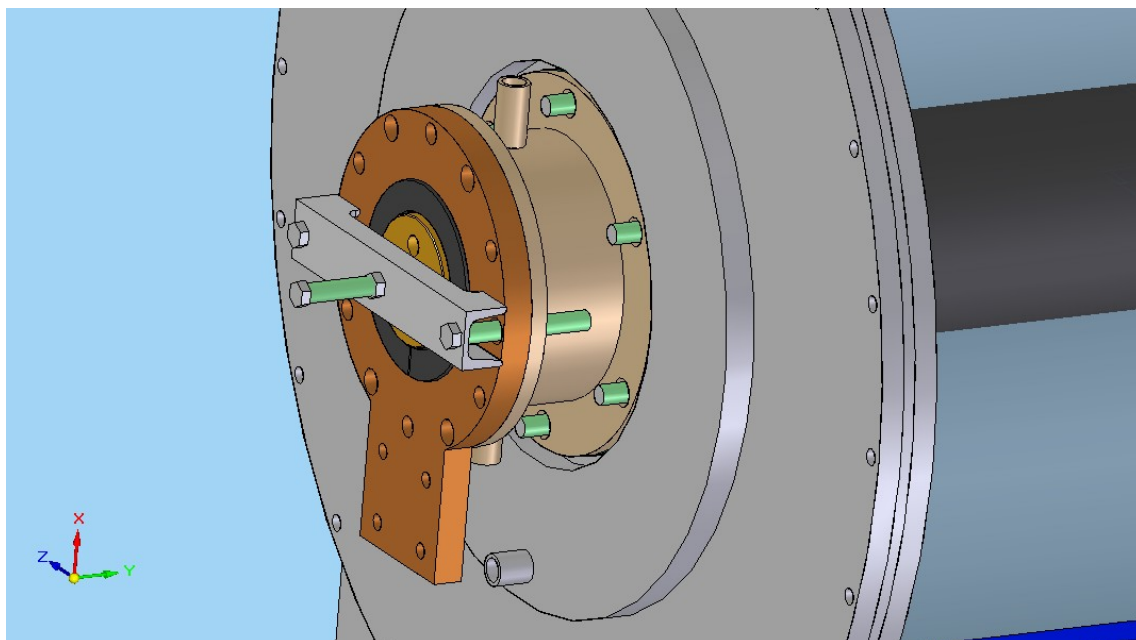
Фиг.2.24. Монтаж на новата работна тръба

На фиг.2.25 е даден 3D модел на люк за освобождаване от графитния гриз



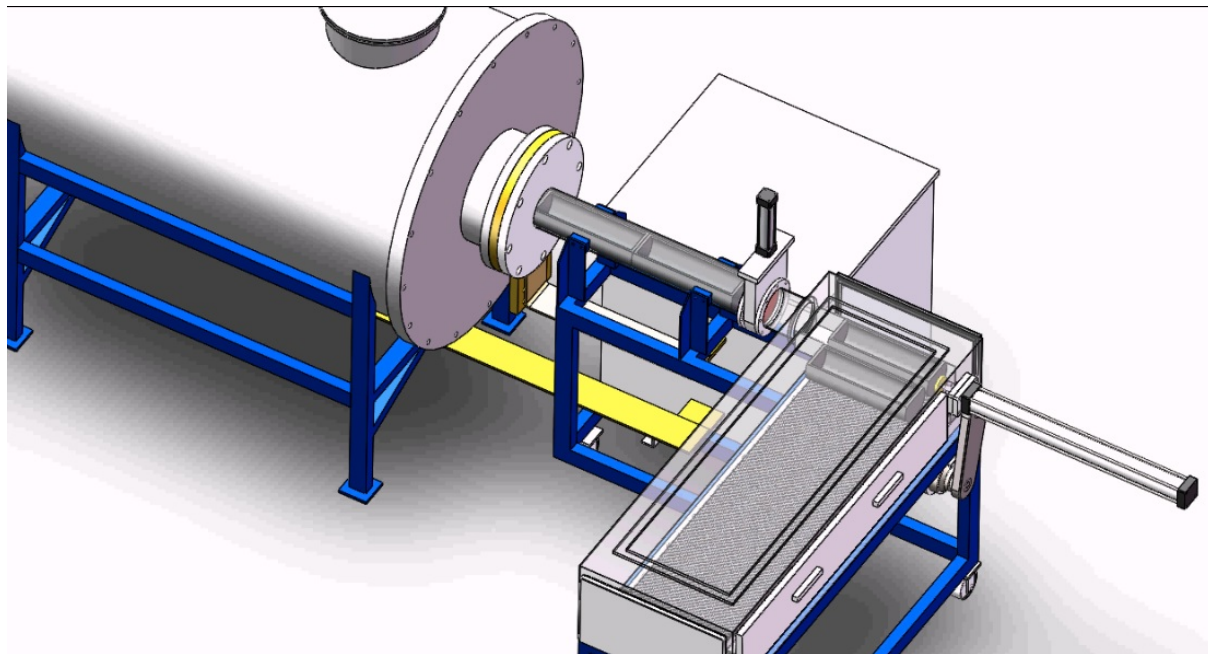
Фиг.2.25. Люк за освобождаване от графитния гриз

На фиг. 2.26 е даден 3D модел на технология за демонтаж за изгоряла работна тръба и монтаж на нова работна тръба

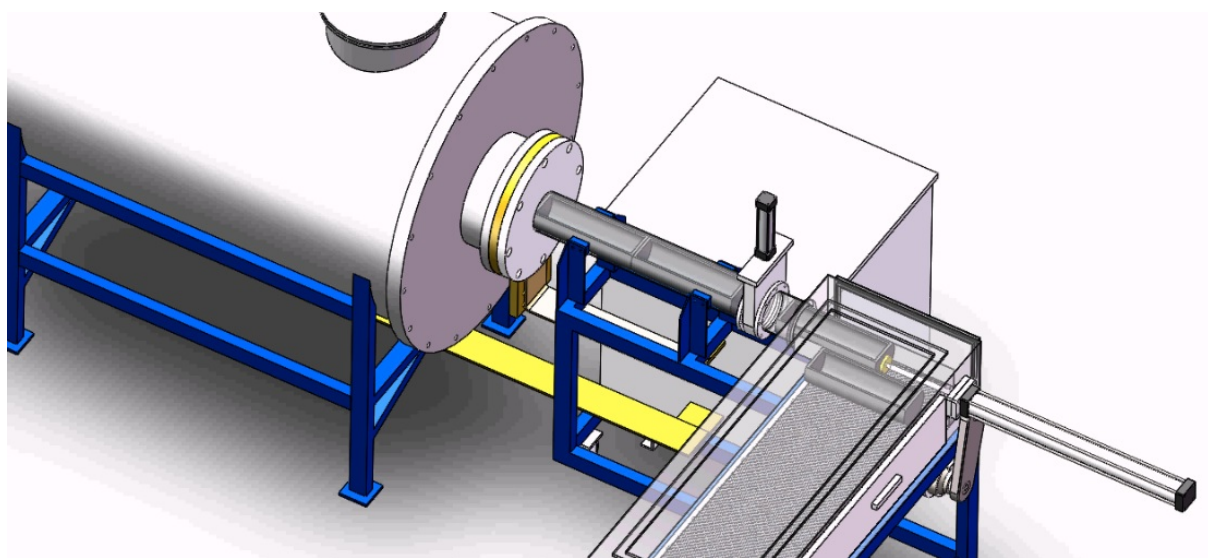


Фиг.2.26. Принципна технология за демонтаж за изгоряла работна тръба и монтаж на нова работна тръба, работен цилиндър в изходно положение

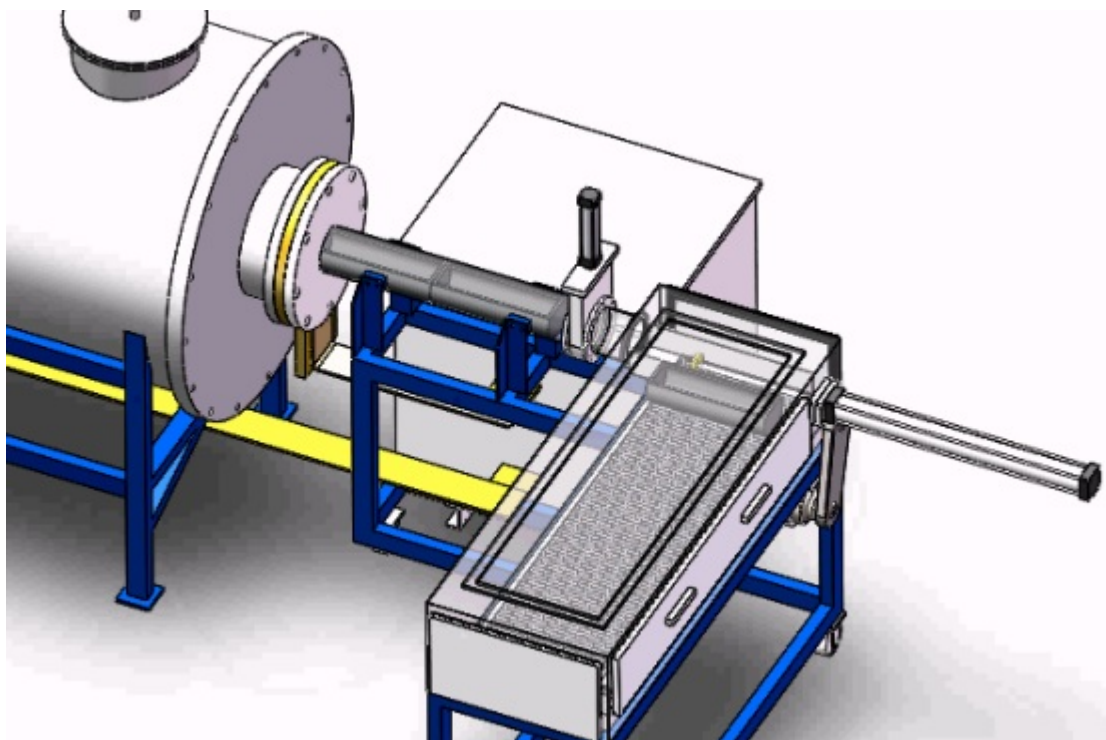
На фиг. 2.27 – 2.33 са дадени 3D модели на един работен цикъл на придвижване на ладията през нагревната зона и останалите позиции от технологичната линия.



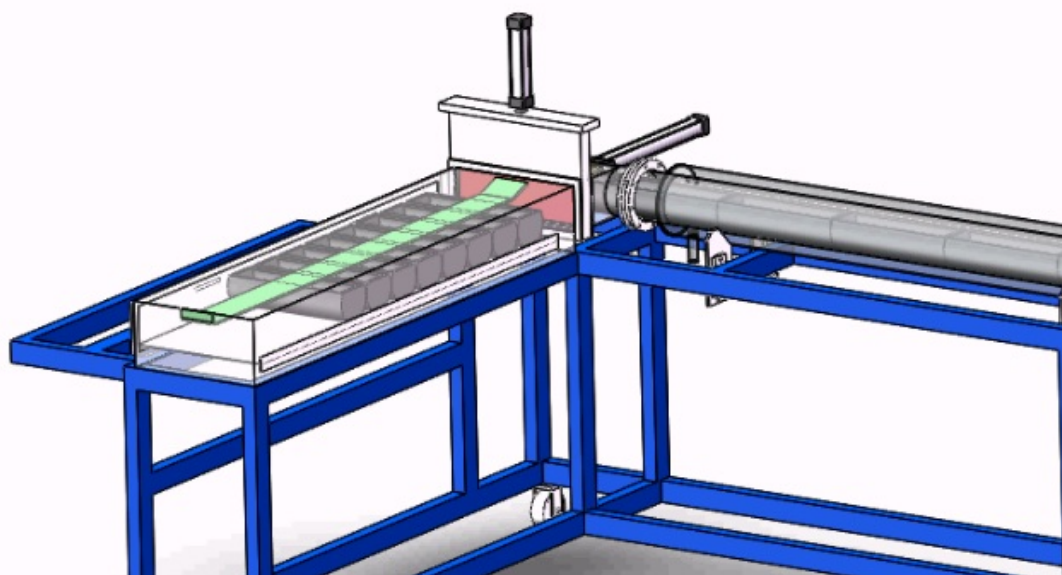
Фиг.2.27. Затворен бункер, затворен шибър, ладията е преместена пред отвора на работната тръба от лентовия транспортър.



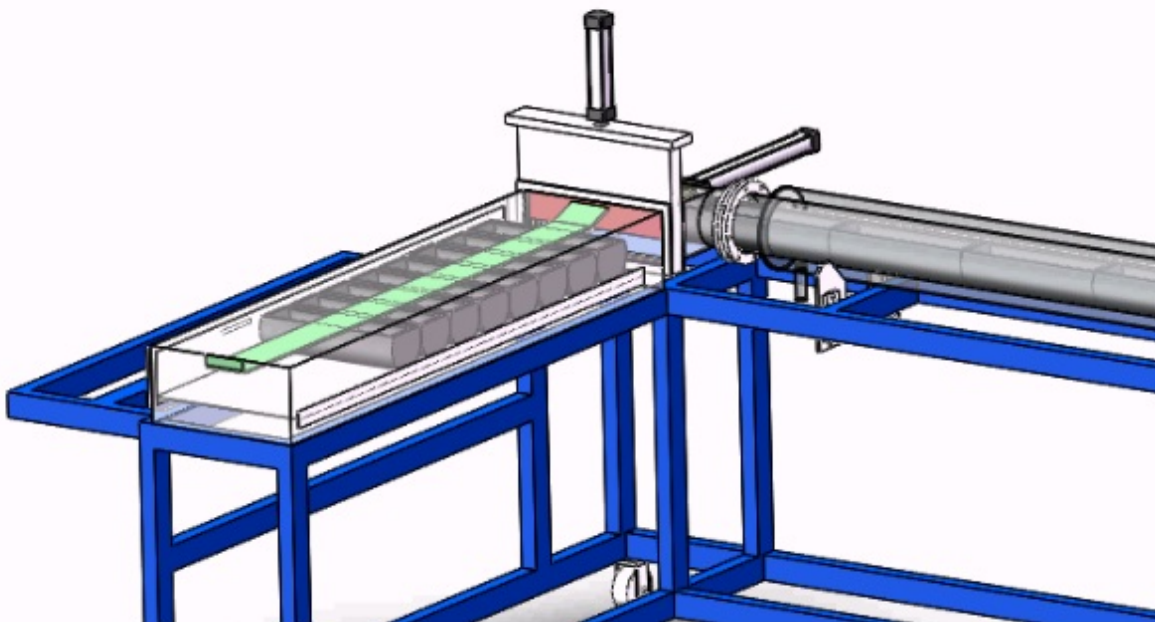
Фиг.2.28. Отворен шибър, избутване на ладия от работния цилиндър.



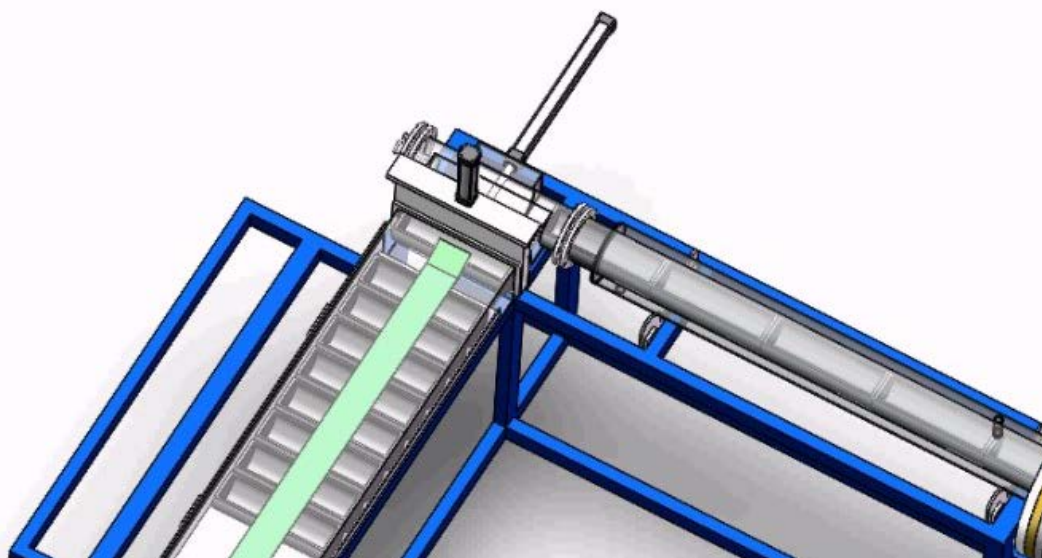
Фиг.2.29. Връщане на работния цилиндър в изходно положение.



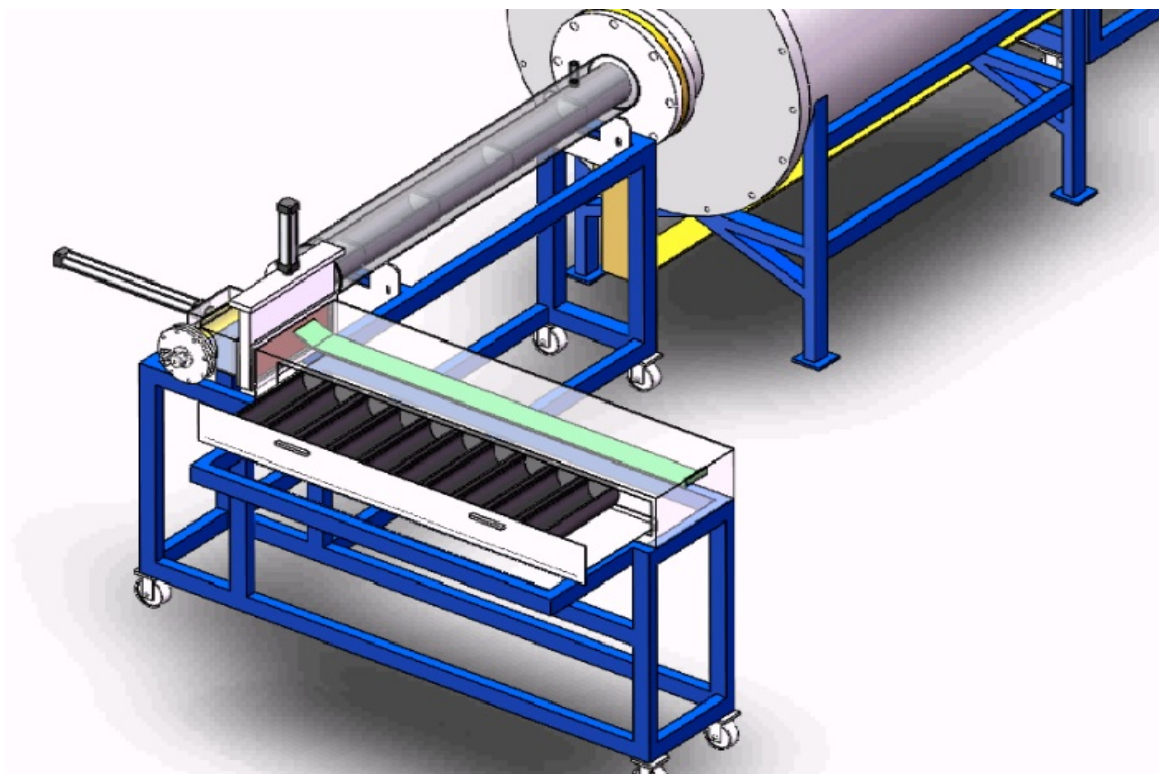
Фиг.2.30. Затворен шибър на разтоварващия бункер.



Фиг.2.31. Отваряне на шибъра на разтоварващия бункер



Фиг.2.32. Избутване на ладия в разтоварващия бункер



Фиг.2.33. Разтоварване на ладии с готов материал

Глава 3. Иновативни технологии с използването на осъвременена високотемпературна пещ

3.1. Спичане на силициев карбид с едновременен 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.

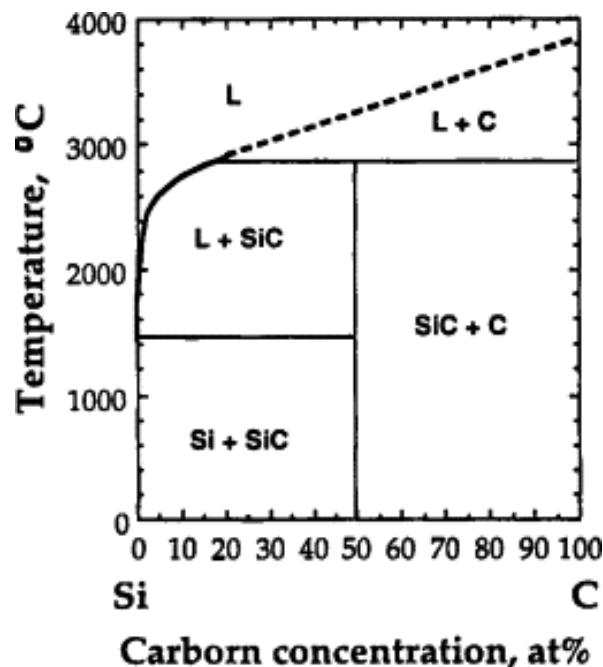
Силициевия карбид в България е произвеждан от периода 1950-1960 на гара Илиенци . Използвани са ачесонови пещи и шихта от силициев диоксид и активни сажди. Синтезът се осъществявал при пропускане на постоянен ток чрез набиване на шихта като се достигало до температури 2300-2400°C при което се осъществява редукция на силициевия диоксид от въглерода на активните сажди и едновременно получаване на силициев карбид. Получаваният силициев карбид е бил с черен цвят тъй е бил онечистен. През 1958г. е осъществено е получаването на зелен силициев карбид чрез използване на пречистен на каолинова маса от каолин при което е отделен чист силициев диоксид. Материалите черния силициев карбид се използва за абразивни инструментални изделия , а със зеления силициев карбид са правени опити за получаването за зелен силитов нагревател , тяхното производство бе осъществено през 1971-72г. от колектив със ръководител Д.Коларов и Я.Андреева във НПК метало керамика, [61]. Силициевият карбид съществува в 2 кристални модификации алфа и бета, като алфа е с кубична кристална решетка, а бета с хексагонална. Физико-химични свойства на алфа и бета силициевия карбид са показани в таблица 3.1.

Наименование физико-химически свойства	α -SiC		α -SiC	β -SiC		β -SiC
	Значение параметри		Условия определения	Значение параметри		Условия определения
Топлоемкост , Cal/g.grad	0,165 0,27		27°C 700°C	0,17 0,28		0°C 1000°C
Коефициент топловодимост, VT/cm.grad	0,49		300°K монокристал	2,5		300°K поликристал
Коефициент термично разширение . 10 ⁶ , grad ⁻¹	4,15		800 °K	4,30		800°K
Температура Дебая, °K	1200		-	1430		-
Плътност g/cm ³	3,211		20°C	3,21		20°C
Микротвърдост, kg/mm ²	2755			3200-3475		-
Ширина на забранена зона	2,86		300 °K	2,2		300 °K
Електрическо съпротивление, om.cm	От 1.10 ⁻² -1.10 ⁻⁴ до 1.10 ⁹ -1.10 ¹⁰		300 °K	1.10 ⁻² -1.10 ⁻³ до 10 ⁶		300 °K
електронна мобилност, cm ² /v.sec	264		300 °K	100		300 °K
устойчивост на флуороводородна киселина	Устойчив		20° ; 24 h	устойчив		20° ; 24 h

Таблица 3.1 на физико-химически свойства на керамичния карбид [62]

Показана на фиг. 3.1. е 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 [63]. Силициевия карбид се използва като ново поколение фрикционни материали и механичен уплътнителен материал. Широко приложение силициевият карбид е намерил и в електротехниката, [64]

Въз основа на производствения метод, изделията 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

α SiC със силиций графитен прах и пластификатор за уплътняване при пресоването.

След смесването им на компонентите (силициев карбид, силиций, сажди) пластифицираната смес се пресова, те се поставят в тигел, напълнен със силициев диоксид. Спичането се провежда при 1600-1800 °C. Поради наличието на свободен силиций, корозионната устойчивост на реактивния синтерован SiC е намалена силно, [65], [66].

Предимството на реакционния синтерован SiC е, че крайният продукт е с малко свиване и добра устойчивост на термичен удар.



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 t/cm^2 (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.

Горещо пресован и синтерован SiC се използва за прах SiC с размер на частиците под 1 μm . С подходящи добавки до 3% от активаторите на спичането се извършва в графитна форма и синтеровани в гореща пещ при 2000-2100 $^{\circ}\text{C}$ и приложено налягане (30-50MPa). Това е най-компактният SiC с най-добра химическа стабилност. Този вид синтероване е с висока цена и е подходящ за специализирани изделия.

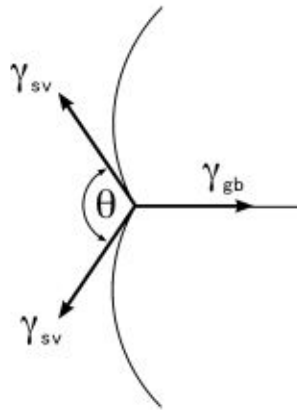
3.1.1. Механизми и теория на синтероване на свързани чрез ковалентна връзка керамики от силициев карбид

Prochazka [67] , счита присъща несъвместимост на SiC прахове от гледна точка на повърхностните напрежения на зърната – γ_{gb} и повърхностните напрежения γ_{sf} . Трябва да се отбележи че повърхностно / напреженията на границата на зърната $\gamma_{\text{gb,sf}}$ и повърхностно/ напреженията на границата на зърната $\epsilon_{\text{sf,gb}}$ се бъркат за едно и също значение . Обикновено се използва уравнението $\epsilon_{\text{gb}} = \frac{1}{2}\gamma_{\text{gb}}$. На фиг.3.1.1 схематично е показано изображение на зърна , които са синтеровани. Когато се разглеждат основните принципи на сила, напреженията на границите на зърната се балансира , ако следващото уравнение на YoungDupré притежава:

Initial stage of sintering		
Dependence of $\Delta l/l$ on time t and grain size a		
$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{K D_s \gamma_{\text{sf}} \Omega \omega^{n-3}}{a^n R T} \right)^{1/m} t^{1/m}$		
	<i>m</i>	<i>n</i>
Grain boundary diffusion	3	4
Volume diffusion	2	3
Surface diffusion	no shrinkage	
Vaporization/Condensation	no shrinkage	
Viscous flow*	1	2
Liquid phase**	3	4
Solution/Precipitation**	2	3
Middle and final stages of sintering		
Dependence of porosity P on time $(t_f - t)$ and grain size (edge length) l		
$P = \left(\frac{K D_s \gamma_{\text{sf}} \Omega \omega^{n-3}}{l^n R T} \right)^{1/m} (t_f - t)^{1/m}$		
	<i>m</i>	<i>n</i>
Grain boundary diffusion	1.5	4
Stage at middle stage		
Volume diffusion at middle stage	1	3
Volume diffusion at final stage	1	3

K: constant, *D_s*: diffusion coefficient, γ_{sf} : surface tension, Ω : molar volume, ω : grain boundary thickness. $*RTa^2/D_s\Omega$ is substituted for viscosity η , and $**\gamma_{\text{sf}}$ for $\gamma_{\text{sf}}C_0$ (solubility).

Таблица 3.1.1. уравнение на скоростта на свиване при синтероване



Фиг.3.1.1. Баланс на повърхностно напрежение на тройна точка на граница на зърната

$$\gamma_{GB} = 2 \gamma_{SFC} \cos \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

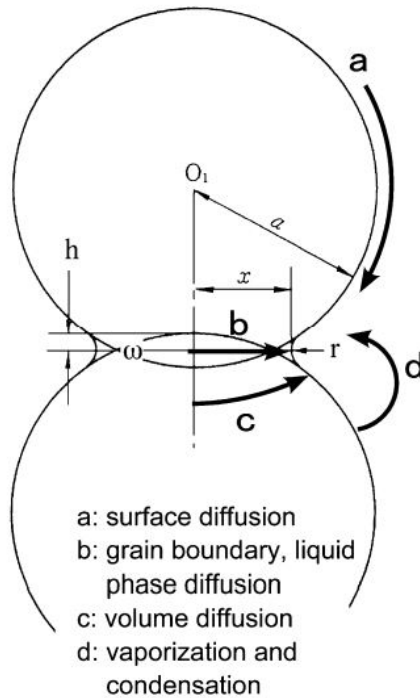
γ_{gb} - Напрежения на граница на зърната

γ_{sf} -Повърхностно напрежение

Пората се намира в тройната точка, θ и ъгълът който образува е равен на 60° . В процеса на синтероване (уплътняване) става чрез елиминиране на порите чрез разширяване на границата на зърното, от уравнение трябва да бъде изпълнено в фиг.3.1.1.

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_{sf}} < \sqrt{3} \quad (2)$$

γ_{gb} на SiC е голям защото SiC е ковалентно свързан материал, и уравнение (2) не е изпълнено. Докато добавката С (въглерод) премахва SiO_2 от повърхността на SiC зърната и увеличава γ_{sf} . Добавката В(бор) намалява енергията на границите на зърната и намалява γ_{gb}/γ_{sf} . Като резултат, уравнение (2) е изпълнено, а синтероването става възможно. Това е за да се докаже, че SiC има термодинамични бариери за синтероване и слагането на добавки се счита за необходимост за отстраняването на тези бариери.



Фиг.3.1.2 Neck модел на синтерование [71].

Тук ще се разгледат теории за синтерование. Теориите за синтерование бяха започнати от Kuczynski, Kingery и Coble [68,69,70] и е описан чрез модел с две зърна, в които зърната са свързани заедно (фиг.3.1.2[71]). Потока на нарастване от зърното (източника) или границата на зърното където се допират двете зърна, кривината е отрицателен знак (потъва). Движещата сила е потенциална градиента $\nabla\mu$ генерирана от кривата k , и повърхностното напрежение γ_{sf} . Потока следва уравнението на Fick's (Nernst-Einstein) (3) :

$$j = \frac{dv/dt}{Ax} = -Dx \frac{dC}{dx} = -\frac{Dx\nabla\mu}{kT\Omega} \quad (3)$$

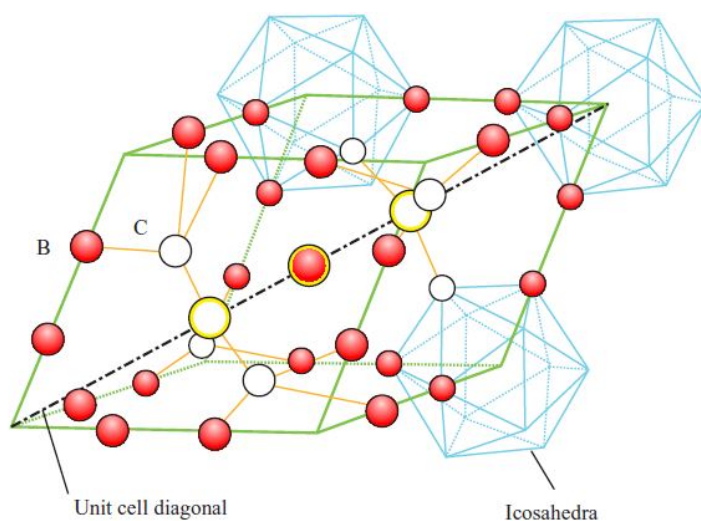
$$\mu = 2 \gamma_{sf} k\Omega, \nabla\mu = (\mu_{source} - \mu_{sin k}) / \nabla x$$

Въз основа на уравнение (3) и геометрията на фиг.3.1.2 степените на синтерование са изчислени и обобщени в таблица 3.1.1.[68,69,70,71,72]. Теориите за синтерование бяха допълнително усъвършенствани и сега включват различни методи като числено изчисление и симулацията на Monte Carlo [73,74,75,76,77,78].

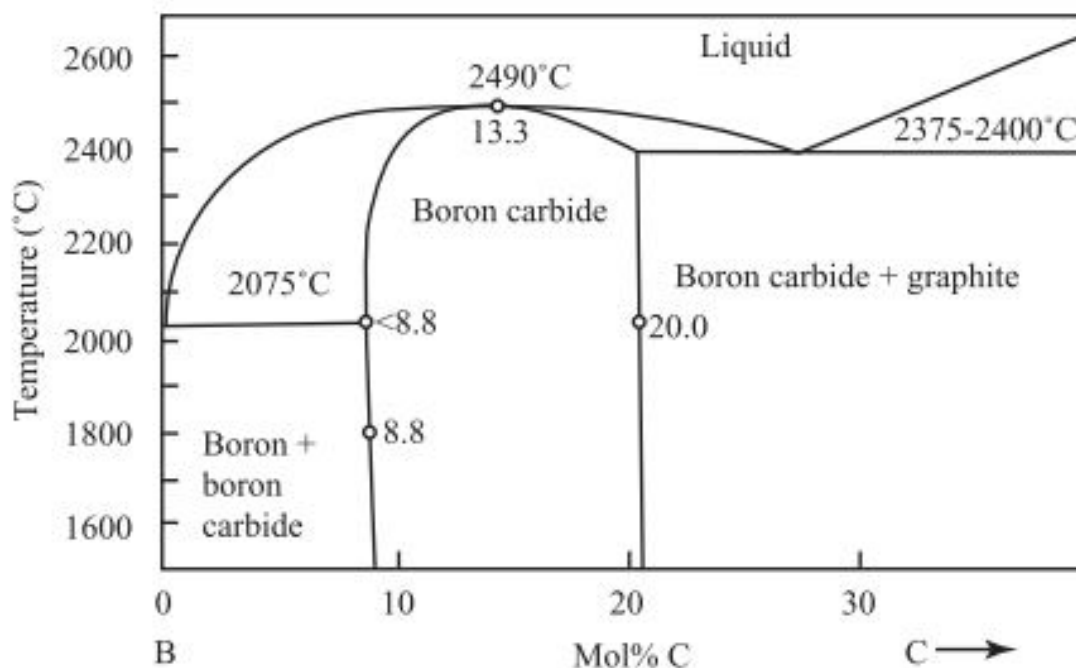
3.2. Сличане на борен карбид в присъствието на течна фаза

Борният карбид е синтезиран преди повече от век, през 1883 г. от Joly. Формулата B_4C е била определена едва през 1934 г. [79]. Днес е установена областта на хомогенност та на съединението в границите от $B_{4.3}C$ до $B_{10.4}C$. Съставът на търговския борен карбид обикновено е близък до стехиометрия на бор: въглерод от 4 : 1. Борният карбид е изключително твърд материал, с по-ниска твърдост само до диамант и кубичен борен нитрид. В допълнение , той е с висока точка на топене, висока механична якост, комбинирана с ниска плътност и високо напречно сечение захват на неутрони и е полупроводник, [80].

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 $2490^{\circ}C$ (13,3 mol% C) и образува евтектика с въглерод при $2375-2400^{\circ}C$ при състав от 29 mol% C, [80] - Фигури 3.4, 3.5.



Фиг.3.4 Ромбоядрична кристална структура на B_4C [80].



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 МПа [81,82]. Angers и Beauvy са направили горещо пресоване на фини и чисти частици на B_4C при 2100-2200 °C с 30-40 МПа в продължение на 15-45 минути. Те съобщават, за три механизма при горещото пресоване които водят до уплътняване на B_4C : пренареждане на частиците , триене между тях, водещо до затваряне на отворената поръзност, и елеминиране на порите в края на горещото уплътнение чрез дифузия. Gogotsi и колегите му [83,84] съобщават, че B_4C изделия може да се използват като структурни материали в окислителни атмосфери до 600°C . В температурен диапазон от 600-1200 °C , изделията са с поносима устойчивост на окисляване и задоволителна якост. Използвайки 0.01-0.05 тегловни % натриел силикат, магнезиев нитрат и железен оксид като добавки, Vasilios и Dutta [82]. Получават горещо пресован B_4C до 98% от теоретичната плътност при 1750°C при налягане под 0.167 МПа.

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 [85,86,87,88,89]. Въпреки че тези добавки подобряват уплътняването на B_4C , те улесняват увеличаването едрината на зърната, и намаляват якостта на удар [80].

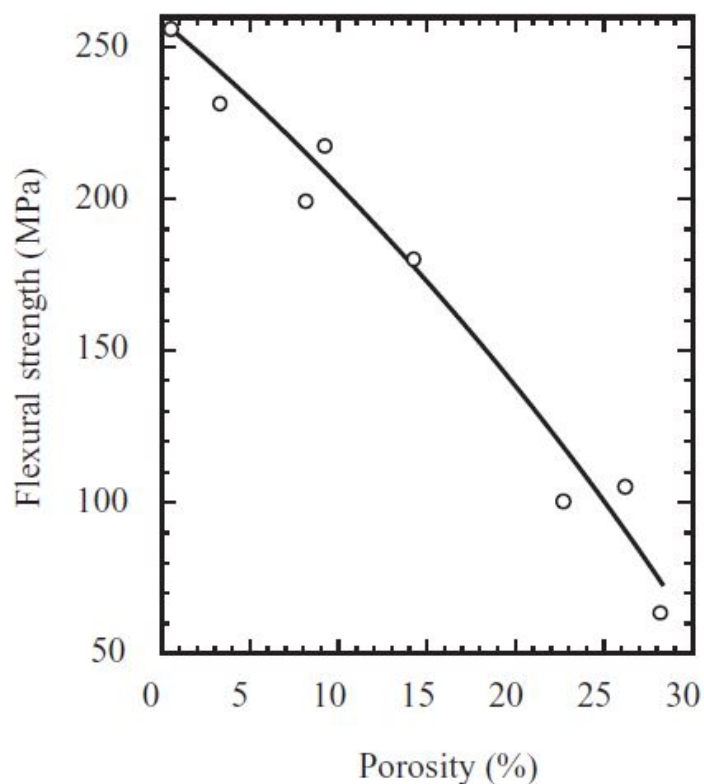
Най-известната добавка за синтероване на студено пресоване на B_4C е въглеродът. Въглеродните добавки обикновено се извършват чрез in-situ пиролиза на фенолна смола, която служи като пресовъчен агент и доставя ~30% тегловни % въглерод при разлагане. Schwetz и Vogt [90] първо използват въглеродна добавка под формата на фенолна смола от много фин, чист, стехиометричен B_4C с 10-22 m^2/g повърхностна площ. Те отбелязват, че добавянето на въглерод улесняването до 98% от теоретичната плътност при 2150°C. Същевременно други независими проучвания също са доказали важността на въглеродната добавка [91,92]. Suzuki [91] синтерова B_4C с 25-30 тегловни % въглеродни добавки до 90-93% теоретичната плътност при 2250°C и наблюдава образуването на течност от евтектичния състав (30% C). По-късно Schwetz и Grellner [93] изследват подробно ефекта от добавянето на въглерод. Те установяват, че само използването на изходен прах от B_4C с висока повърхност (над 15 m^2/g) и прибавяне на въглерод може да доведе до плътни (над 95% от теоретичната плътност) изделия с фино гранулирана микроструктура.

Синтероване на B_4C във условия на изостатично пресоване (HIP) с използване на въглеродно-дозиран B_4C се достига почти 100% теоретична плътност, което води до подобрение на якостта на огъване, модул на еластичност и устойчивост на износване на крайния продукт [93]. Свободният въглерод неизбежно присъства в търговски източници на прах от B_4C за да се отстрани се добавят малки количества бор което подобрява уплътнението при спичане. Използването на спеченият борен карбид се определя от неговата плътност, от която зависят якостите му.

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 at.% ≤ [C] ≤ 20 at.%.

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

Плътността, измерена на стехиометричния B_4C , е 2,52 g/cm^3 [80]. Якостта на огъване се увеличава с въглеродното съдържание в борния 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 [94]. Устойчивостта на огъване намалява с увеличаване на поръзността (както е показано на фиг.3.6) и увеличаване на размера на зърното. Следващата връзка е получена от Knudsen, използвайки емпирични данни от горещ пресован борен карбид [94,95], в съответствие със зависимостта:



Фиг.3.6 Якост на огъване на борен карбид на базата на порьозност[94-23].

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{D^a} \cdot \exp(-bP)$$

$$\ln \sigma = 20.337 - 0.362 \ln D - 4.974 P$$

където σ е якостта на огъване, σ_o , a и b са константи, D е средния размер на зърното и P е порьозността на обемната фракция. Стойностите между 300 и 500 МПа се наблюдават за якост.

Промислено използваните прахове от борен карбид са със състав и едрина на зърната показани на таблица 3.2

Surface area	18.8 m ² /g
Particle size	90% of particles $\leq$ 2.99 μ m 50% of particles $\leq$ 0.84 μ m 10% of particles $\leq$ 0.24 μ m
Impurity levels	1.50 wt% O 0.41 wt% N 0.022 wt% Fe 0.055 wt% Si 0.003 wt% Al 0.23 wt% Other
Total boron	75.39 wt%
Total carbon	22.26 wt%
B/C molar ratio	3.76

Табл. 3.2. Промислено ползвани прахове от борен карбид

Съгласно литературните данни промишлено използваните прахове се обработват преди пресоване и спичване за прамакване от остатъци от B₂O₃ и BO върху зърната от борен карбид, както и за отстраняване на свободният въглерод в използваните прахове.

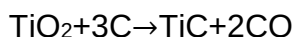
Отстраняването на борните оксиди се извършва чрез тяхното разтваряне при повишени температури до (95-96°C) във вода или в алкохол [96] . Отделянето на въглерода се осъществява при повишени температури (до 1300°C) в аргонна или азотна защитна среда с добавяне на бор.

В литературата която ползвах установих значителен брой стаии в които се препоръчва активиране на процесите при спичане на борен карбид. Интерес представлява информацията в която се препоръчва използване при пресоване на прахове от борен карбид на пластификатор фенол-формалдехидна смола (не е посочено дали е резолка или новолачна смола) . В тази информация се твърди че при отделеният въглерод получен от изгарянето на фенол-формалдехидната смола активира уплътнението [90] . Посочени са и други атвори [97,98]. В нашата практическа работа използваме активиране на уплътнението с добавки от волфрамов карбид съгласно практическите достижения на доц. Радев и др. отбелязани в [99]. Както и при неговото лично участие в настоящата ми разботка.

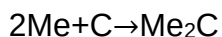
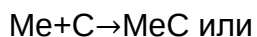
3.3. Синтез на титанов и волфрамов карбид

Титановата 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, урадно 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)



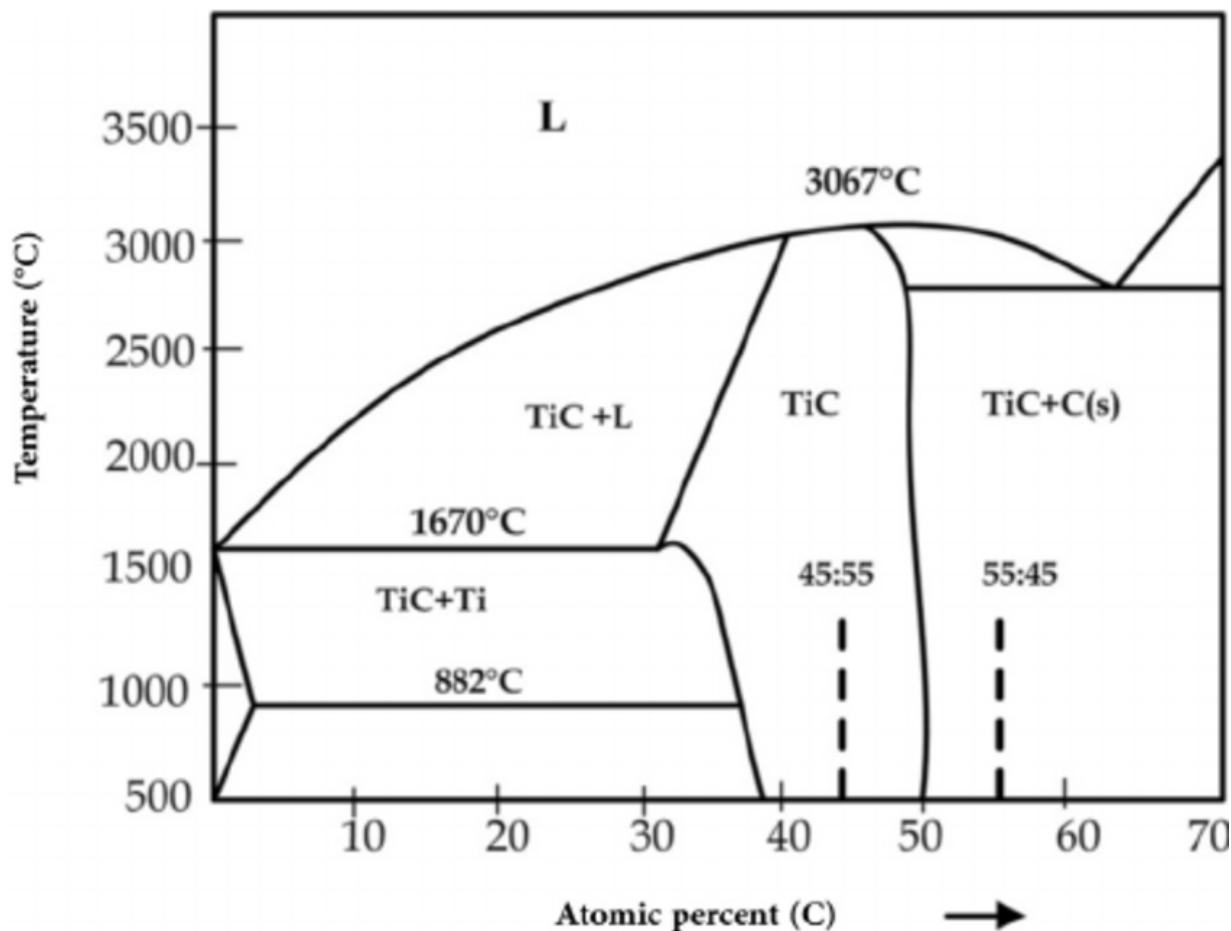
Карбидите на волфрама, молибдена и хрома се получават чрез непосредствено навъглеродяване на металите:



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.

Температурата на карботермичните процеси на получаване на карбиди са високи: до 1900-2000°C. Директното навъглеродяване на металите волфрам, молибден и хром зависи основно от това каква зърниност трябва да притежава получаваният карбид. Така например карбиди защита на волфрама се осъществява в температурен интервал от 1200 до 1900°C. Едрозърнестостта на волфрамовия карбид се използва в твърди сплави за ударно-пресови инструменти, в които се изисква по-висока ударна якост. Получаваният при тези температури волфрамов карбид с намалени атоми и линейни дефекти, респективно по устойчив на ударни натоварвания.

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.



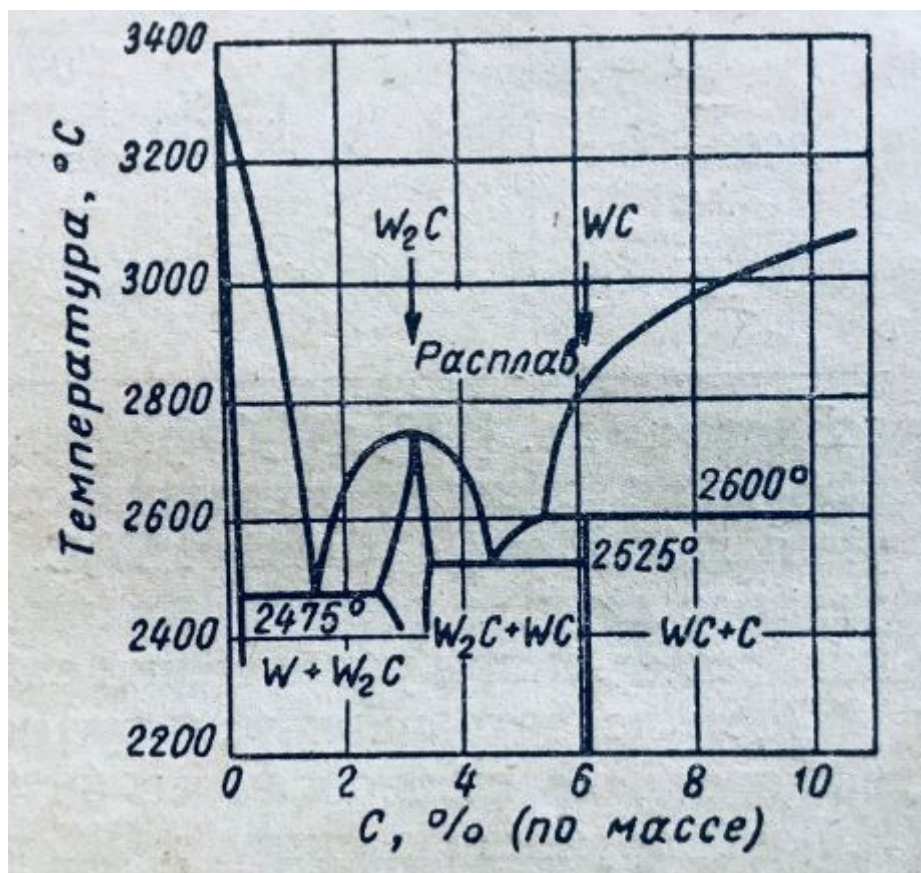
Фиг.3.7 Диаграма на състояния на титанов карбид

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 по поглъщане на топлина в анатаз [100].

Плътността на анатаза е 3.84 g/cm^3 . Използва се като редуктор и карбидо образуващ материал активни сажди със специфична повърхност до $100 \text{ nm}^2/\text{g}$, получени чрез термично разлагане на тежки нефтопродукти. Саждите от този вид са с много малка насипна плътност.. За да се осъществи по-голям добив на титанов карбид шихтата от атаназ и сажди се хомогенизира и брикетира чрез пресоване, като брикетите се разрушават до гранули с размери 5-6мм. Насипната плътност на гранулите е 1.0 до 1.15 g/cm^3 .

От диаграмата на състоянието Ti-C е видно че получаваното съединение е с област на хомогенност, която при 500°C е в границите за до 50 атомни процента. Тъй като получаваният титанов карбид се използва за синтез на сложният волфрамтитанов карбид (W₂TiC) използван в твърди сплави нестехеометричният на въглерод материал, влияят слабо на качествата на твърдите сплави. В случаите на използване на титанов карбид в сплави на стоманена основа опти за които са направени в настоящата работа, получаваният карбид трябва да притежава оптимален състав на съдържание на въглерод в границите 45-55 атомни процента. За тази цел след първоначалния синтез при 1900-1950°C в зависимост от съдържанието на въглерод в карбида се извършва повторно нагряване с добавка на липсващо количество въглерод или ако същият е в свободно състояние се осъществява изгарянето му в присъствието на влажен въглерод(1-1,5 % влага).

Диаграмата на състояние волфрам-въглерод е показана на фиг.3.8. Съединението W₂C за разлика от WC е стабилно до температури 2700°C , което предполага използването му в електроди за нагряване. Получаването на W₂C се извършва чрез прибавяне към шихта от волфрам стехеометрично количество сажди с активна повърхност над 100 nm²/g. Карбидизацията се осъществява при температура 2150-2200°C. Към полученият дву волфрамов карбид се прибавят от 3 до 5% кобалтов прах и след хомогенизиране се извършва спичане на пресованият материал (при добавяне към сместа на 3% разтвор на каучук-натурален в петролиев етер) пресоването се осъществява при 1-1.25 cm³). Температурата на спичане е 1400-1420°C. Получените таблетки се рарушават до частички и се сепарират по размери на ситовапарат. Размерите на частичките трябва да съответства на размер на частички от диамант , поликристален диамант или на частички на кубичен борен нитрид (мешови измерения).



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 [101].

Възможностите които предоставят създадената и използвана за високотемпературно спичане на изделия от борен карбид (B_4C) и силициев карбид (SiC) тамановата пещ ни позволи да синтезираме титанов карбид и волфрамов полукарбид. Титановия карбид бе използван за вакуумно високотемпературно спичане на твърдосплавни изделия от типът „Ferro-TiC” , т.е. композиционни

състави на основата на стоманена свързка. Синтезираният волфрамов „полукарбид“ (W_2C) бе използван за вакуумно спичане на инструментални изделия съдържащи диамант. Производството на „Ferro-TiC“ изисква използването на очистен от свободен въглерод титанов карбид. Това се осъществява чрез продължително високотемпературно нагряване на получаваният чрез редукционен синтез от анатаз титанов карбид във водородна среда. При тези условия титановият карбид е със състав 19.1-19.3% свързан въглерод, до 0.5% свободен въглерод, по-малко от 0.005% кислород. Гранулометричният състав на получаваният титанов карбид трябва да бъде в рамките на 1-3 μ m.

За „Ferro-TiC“ се използва и титанов карбид получаван чрез саморазпространяващ се високотемпературен синтез от титан и въглерод [102]. Получаваните по този метод титанов карбид е с минимално съдържание на въглерод, онечистващ основния продукт (под 0.05%) и не съдържа остатъци на стехиометричният състав на титанов карбид.

В литературата е описан и метод за получаване на титанов карбид по формата на прах с наноразмери [103]. Синтезът на карбида се осъществява високоволтови електроразряди 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. Процесът предстои да се внедри в България през следващите години. „Феротипът“ („Ferro-TiC“) се изработва на основата на прахове от стомана съдържаща, както легиращи елементи никел, хром и молибден. В друга публикация е използван железен прах на фирмата „Hoganas“-Швеция със състав [104]. Използват се състави съдържащи до 30% титанов карбид. „Феротикът“ се произвежда по класическите методи на праховата металургия: хомогенизиращо смилане на основните компоненти в алкохолна среда в продължение на 48 часа, при съотношение на смиланите тела към шихтата 4:1. След изсушване на получената смес от титанов карбид-стомана, шихтата се пластифицира с 1,5% пластификатор (смес 1:1 от парафин и восък) и пресова при налягане 1,5 t/cm². Пластификаторът се отстранява чрез нагряване във водород с чистотата 99.9% при 450-500°C. Спичането се провежда във вакуум при температура 1250-1270°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°C.

Волфрамовият полукарбид (W_2C) се произвежда основно чрез високотемпературно стапяне на волфрам в присъствие на въглерод в дъгови електродни печи [105] и се използва в тръбни електроди под наименованието „релит“ за наваряване на подложени на абразивно износване детайли.

Получаването на полукарбида на волфрама чрез високотемпературен синтез от волфрама и въглерод не се отличава от процесът на карбидизация на волфрама до карбид (WC) за твърди сплави за да получи спечен продукт от волфрамовият полукарбид, както вече беше отбелязано се изработва смес от волфрамов прах въглерод и до 3% прах от кобалт. Хомогенизацията се извършва в смесител (напр. тип „пияна бочка“) с пластификатор 3% натурален каучик в петролиев етер. Изсушената под вакуум смес при 120-140°C се пресова при 1.6 t/cm² и подлага на високотемпературна карбидизация при 1900±25°C в продължение на 45 мин. Получаваните плочки от спечен волфрамов полукарбид се натрошават и сепарират по размери съответстващи на мешовата скала за диамантни зърна.

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 химическия състав на зърната.

При спичането на силициевият карбид в присъствие на течна фаза получавана от добавяният към спичания 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.

Следователно представлява интерес да се проведът процеси на уплътняване на изделия в които се осъществява различен от описаните по-горе механизации на уплътнение в присъствие на течна фаза спичане.

Литературните данни с които разполагаме [98] ни насочи да изследване с наличните технически възможности с които разполагаме получаването на композитни материали с участие на течна фаза, при осъществяване на химическо взаимодействие между компонентите на композита. Такава възможност представлява производството чрез спичане на композитни състави на сплави образуващи евтектични стопилки с диамант.

Най-широко разпространени подобни сплави са описани в различни публикации [106]. За целите на изследванията които провеждахме се спряхме на сплави на основата на никел съдържащи хром, бор и силиций (5-15%хром, 2.4-2.8% бор и 3.5-3.8% силиций) с температура на многокомпонентната евтектика 980-1080°C. Съществува и друга и сплав от типа „КОКОМАН“ със следният състав която може да се използва за получаването на диамантни инструменти[107] .

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, задържането 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} .

Изводи от литературната справка.

Поставената в дисертационната работа задача за производство на изделия от особено твърди съединения, намиращи приложение в различни области на съвременната техника след проучване на значителен брой литературни източници, данните от тях могат да бъдат обобщени в следните изводи:

-Най-подходящо съоръжение за масово производство на подобни изделия е тамановата пещ. Налага се обаче нейното модернизиране с оглед реализиране на температури до 2300°C при висока производителност на пещта за спичане на изделията от борен и силициев карбид;

-Високотемпературното спичане в таманова пещ изисква прецизен контрол на температурната в зоната на спичане;

-Изисква се прецизна подготовка за активиране на процесите и процесите на спичане осигурявана чрез подходящи примеси за активиране на уплътняването при платифициране и пресоване на изделията;

-От литературната справка е видно че максималната плътност на спичане на изделията се осъществява при процеси на течнофазно синтероване. В тази връзка изучаването на този процес е подходящо чрез осъществявано спичане на кермити на метална основа и високотемпературни материали (напр. диамант, титанов карбид и др.). Изборът на съответните композитни състави бе и с оглед на евентуалното им промишлено приложение (изделия за обработване на скални материали, и нови твърди сплави);

-За осъществяване наблюденията върху спичане в течна фаза на различни кермети с използване на особено твърди материали бе използвана вакуумна пещ осигуряваща нагрев до 1650°C и вакуум 10^{-3} Pa ;

-Обобщаването на получените резултати бе допринесено за по-детайлно изучаване на процесът на течно-фазно спичане и уплътнение с оглед използване на процесът за промишлено получаване на изделия от високотемпературни материали;

Глава 4 Експериментални резултати с нови високотемпературни технологии

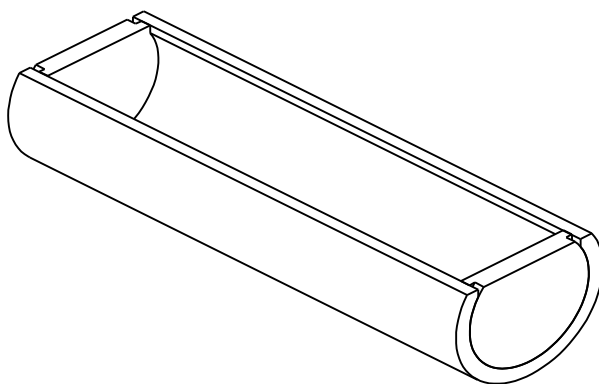
4.1 Подобряване на режимите на експлоатация на Таманова пещ

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 8 h. ,
- Прогряване от 600-1000°C - 4h,
- Повишаване на температурата до 1500°C - 4h
- 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 min.
- Увеличаване на температурата от 1500°C до 1800°C за 4h.
- 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 4h
- 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 2h ,
- Задържане на температурата при 2300°C в продължение на 40 мин. При тази температура се извършва активирано спичане на борен карбид.

Общо времетраене на „празния опит“ за високотемпературно изпитване на монтираната Таманова пещ бе приблизително 52 часа.

След изключване на нагряването охлаждането на пещта, независимо че се извършва с топлообменник вода-въздух, продължава повече от 18 часа.

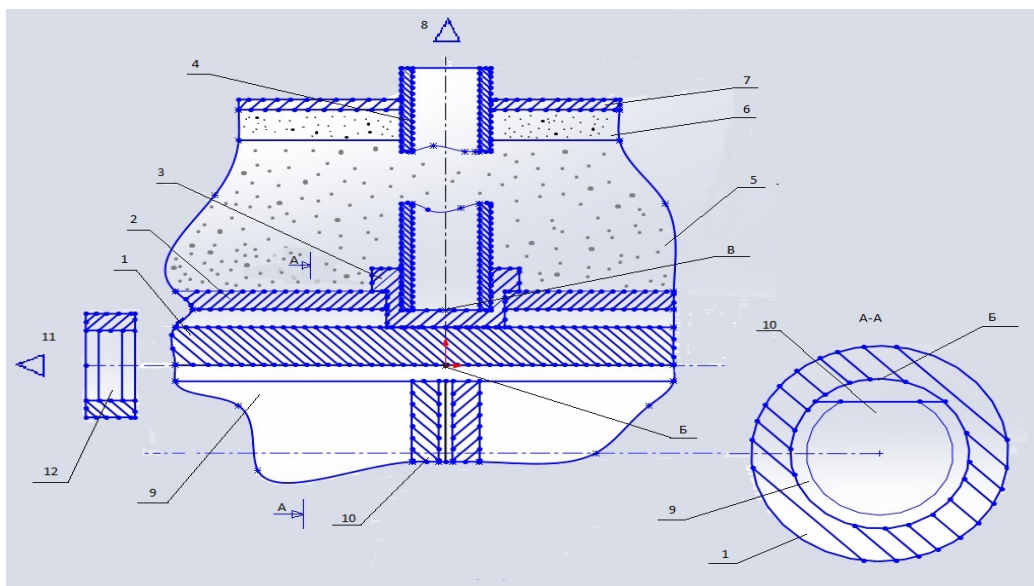
По време на прогряването като защитна атмосфера в работната тръба на пещта бяха използвани азот и аргон. Азотът бе включен при нагряването от 25 до 600°C , след което до 2300°C бе използван аргон. След прекратяване на нагряването отново до охлаждане до нормална температура бе използван азот. Разходът на газове при проведеното прогряване бе около 2m³/h.

Използваните газове са с чистота техническа (около 98,9-99%).

В процеса на прогряване бе отбелязано следното:

За правилно отчитане на температурата с радиационен пирометър, монтиран върху корпусът на пещта е необходимо непрекъснато подаване на азот към термоелемента на прибора, за да се поддържа разлика на температурата между външната част на уреда и тази на непосредствено до работната тръба. От нас бе установено, че при нарушено охлаждане двата отчитащи температурата на пещта прибори допускат грешка до 100°C . За тази цел трябва непрекъснато да се осъществява освен автоматичен, така и визуален контрол на температурата осъществяван с опитически насочван радиационен пирометър. (фиг.4.2).

В процеса на „празният експеримент“ не бяха установени проблеми компрометиращи работата на тамановата пещ.



Фиг. 4.2 Оптична наблюдение на температурата

1. работна тръба
2. рефлекторна тръба
3. графитна чашка
4. графитна тръба
5. изолационен гриз
6. изолационен слой
7. метален корпус
8. инфрачервен термометър стационарен
9. корпус графитна ладия
10. капачка графитна ладия
11. инфрачервен термометър лъчев
12. прозрачен наблюдателен отвор в охлаждаелна тръба

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, който 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, шлифование, формоване). Като пример за аналогични инструменти на фиг.4.3, са показани пробивачи, формообразуващи изделия, шлифоващи и полиращи изделия.



Фиг.4.3 Аналогични диамантени изделия за шлифование, полиране и пробиване.

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 980 до 1070°C. Температурните условия при които се работи в зависимост от едрината на зърната са от 1030 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 1cm 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 1cm³ и зърнистостта на нанесения диамант.

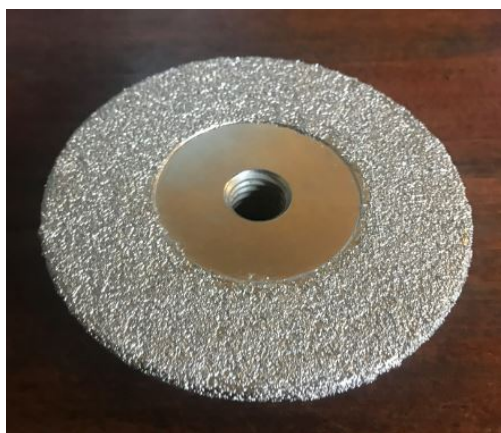
На фиг. 4.4 – 4.7 са показани различни видове диамантни инструменти и начина на закрепване на диамантните зърна към металната матрица.



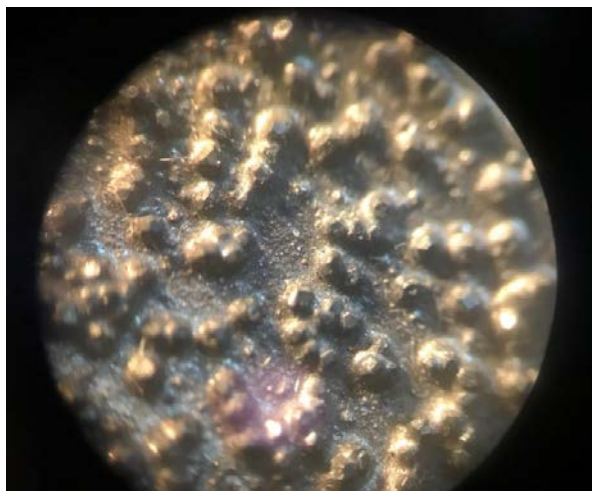
Фиг.4.4 Диамантен инструмент за обработка на гранит (образец 1)



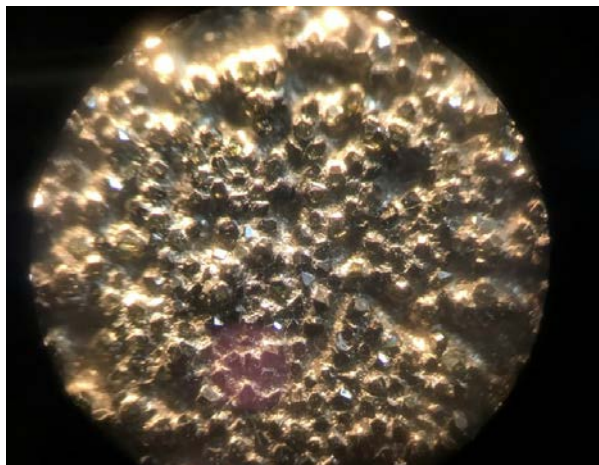
Фиг.4.5 Диамантен инструмент за пробиване (образец 2)



Фиг.4.6 Диамантен инструмент за полиране (образец 3)



а



б

Фиг.4.7 Диамантени зърна захванати за металната матрица при увеличение 100 пъти (образец 1 - а, образец 3 - б)

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 $1600-1650^{\circ}\text{C}$ и другата част от тях в Таманова пещ при $1800-1850^{\circ}\text{C}$ 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. 4.8 – 4.22 са показани резултатите от спичане на образци с различни проценти силиций, силициев карбид и борен карбид.



Фиг.4.8 спичане на 2% Si към SiC при 1440°C .



Фиг.4.9 спичане на 4% Si към SiC при 1440°C .



Фиг.4.10 спичане на 6% Si към SiC при 1440 градуса.



Фиг.4.11 спичане на 2%Si+ C при 1440 градуса.



Фиг.4.12 спичане на 6%Si+ C при 1440 градуса.



Фиг.4.13 спичане на 2% $2\text{H}_3\text{BO}_3$ C при 1440 градуса.



Фиг.4.14 спичане на 2% Si към SiC при 1650°C



Фиг.4.15 спичане на 4% Si към SiC при 1650°C



Фиг.4.16 спичане на 6% Si към SiC при 1650°C



Фиг.4.17 спичане на %2Si+C при 1650°C



Фиг.4.18 спичане на %4Si+C при 1650°C



Фиг.4.19 спичане на $6\% \text{Si} + \text{C}$ при 1650°C



Фиг.4.20 спичане на $3\% \text{B}_4\text{C}$ при 1650°C



Фиг.4.21 спичане на 5% B_4C при $1650^{\circ}C$



Фиг.4.22 спичане на 10% B_4C при $1650^{\circ}C$

Изводи: Опитите за синтероване на SiC при $1440^{\circ}C$ 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 вследствие 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 слабо 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. 4.23 са показани образци, спечени в Таманова пещ при температура 1800-1850°C



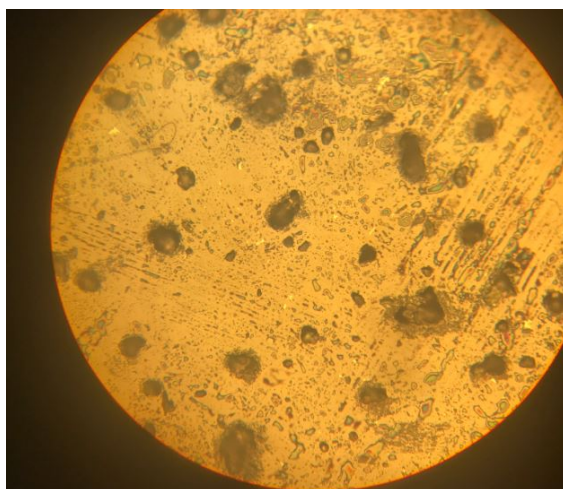
Фиг.4.23 Спичане на 2% Si към SiC , 4% Si към SiC, 6% Si към SiC , 10% Si към SiC , %2Si+C , %4Si+C , %6Si+C , 1%B₄C към SiC, 3%B₄C към SiC , 5%B₄C към SiC , 10% B₄C към SiC , 2% 2H₃BO₃ , Al₂O₃ 8% при температури 1800-1850°C

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 ,

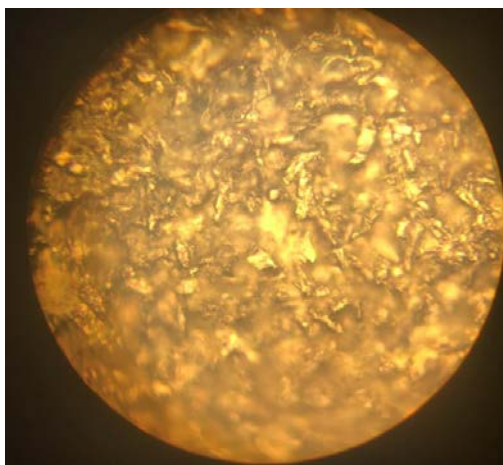
На фиг. 4.24 – 4.26 са показани образец, спечен в Таманова пещ, както и образеца и кристалната му структура при увеличение 400 пъти.



Фиг.4.24 Спечен образец в таманова пещ с добавка B_4C към SiC , изделието е с 71% плътност



Фиг.4.25 Опитен образец от 2% Si към SiC при увеличение от 400 пъти



Фиг.4.26 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. Депластифициране на отпресованите 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. 4.27 – 4.33).



Фиг.4.27 Борен карбид спечен при 2200 градуса, липсва спичане



Фиг.4.28 Борен карбид спечен при 2220 градуса,сивите места на плочката показват започване образуване на течна фаза



Фиг.4.29 Борен карбид спечен при 2240 градуса, изделието е задържано 15 минути в горещата зона.



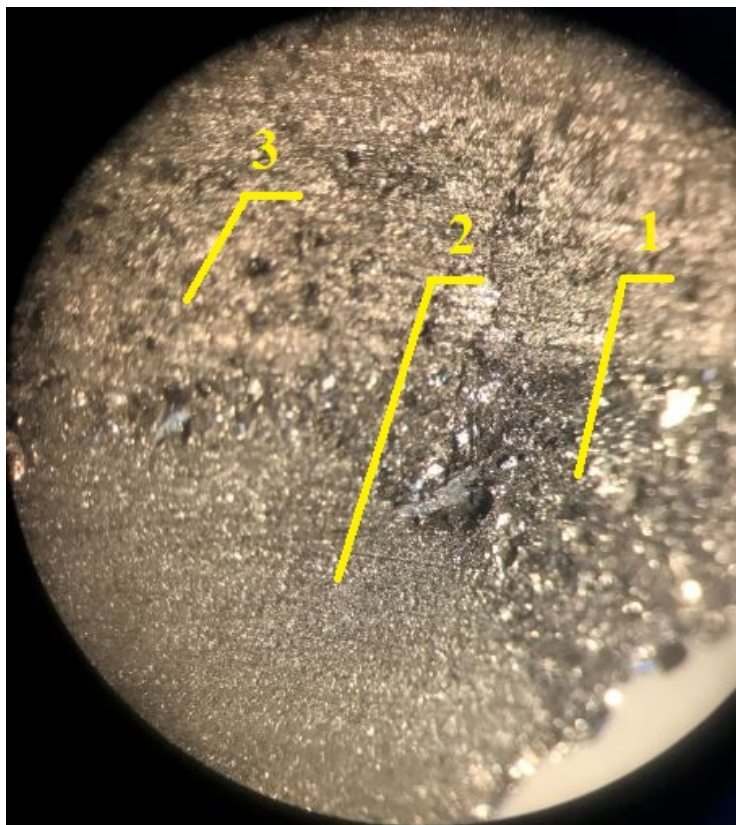
Фиг.4.30 Борен карбид спечен при 2260 градуса, изделието е спечено само по краищата.



Фиг.4.31 Борен карбид спечен при 2280 градуса,изделието е протекло, но ясно се вижда образуването и нарастването кристалите вследствие на течната фаза.



Фиг.4.32 Протеклото изделие от борен карбид при увеличение 100 пъти, ясно се виждат добре оформените кристали



Фиг.4.33 Протеклото изделие от борен карбид при увеличение 100 пъти, 1-образуването на течна фаза и нарастване на кристалите, 2-отсъствие на течна фаза в 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

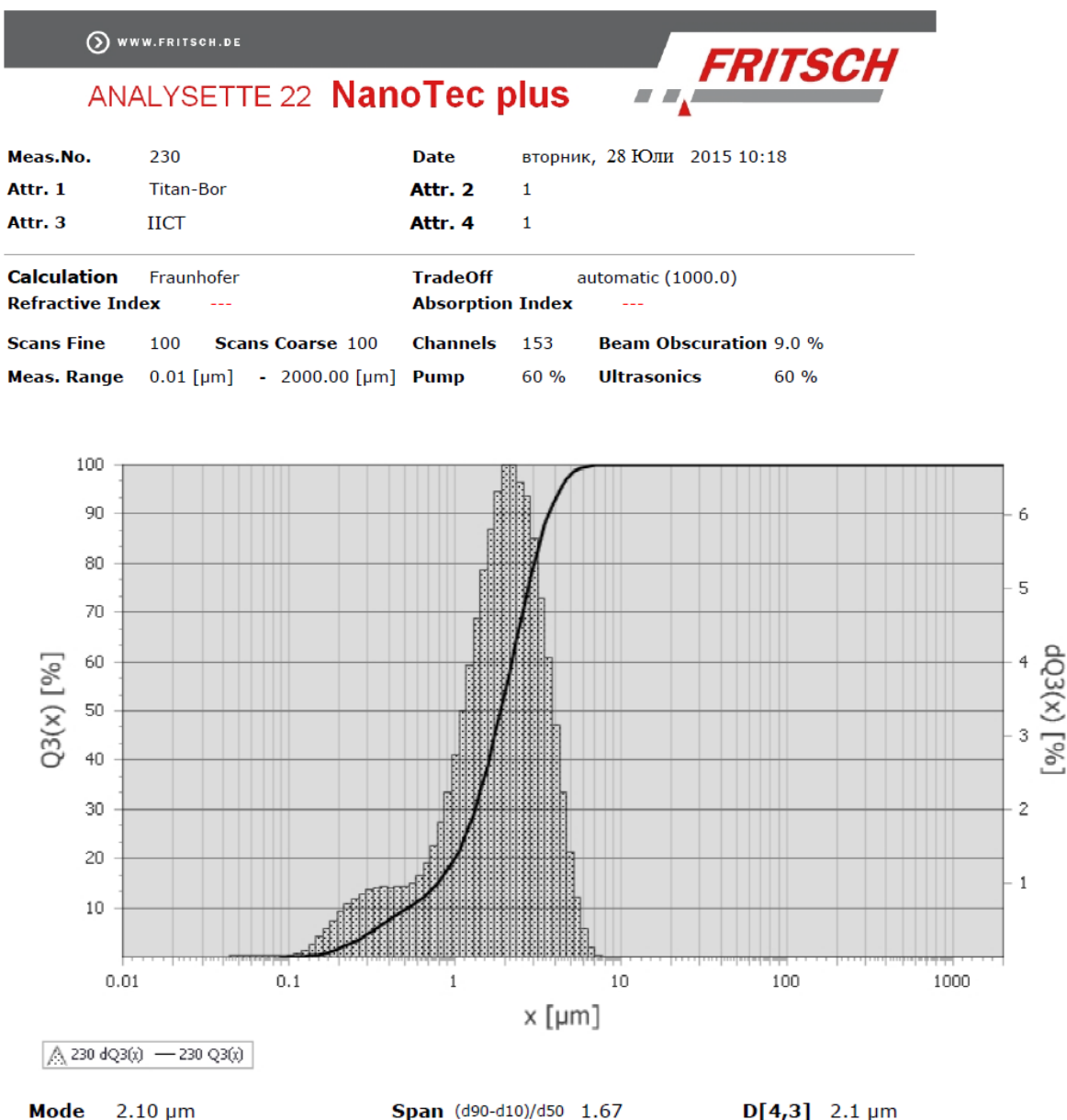
Бяха извършени и изследвания на прахообразни материали, предназначени за високотемпературна обработка (Титанов двуборид) и на детайли (плочка),

получени от материали (Борен карбид B_4C) чрез горещо пресоване в графитни пресформи.

Бяха получени следните резултати (фиг. 4.34 – 4.44):

ЗА ПРАХОВЕТЕ (изследване с лазерен нано грануломер - фиг. 4.34 – 4.39):

Експеримент 1:



Фиг. 4.34. Разпределение на частиците по едрина – опит 1

ANALYSETTE 22 NanoTec plus

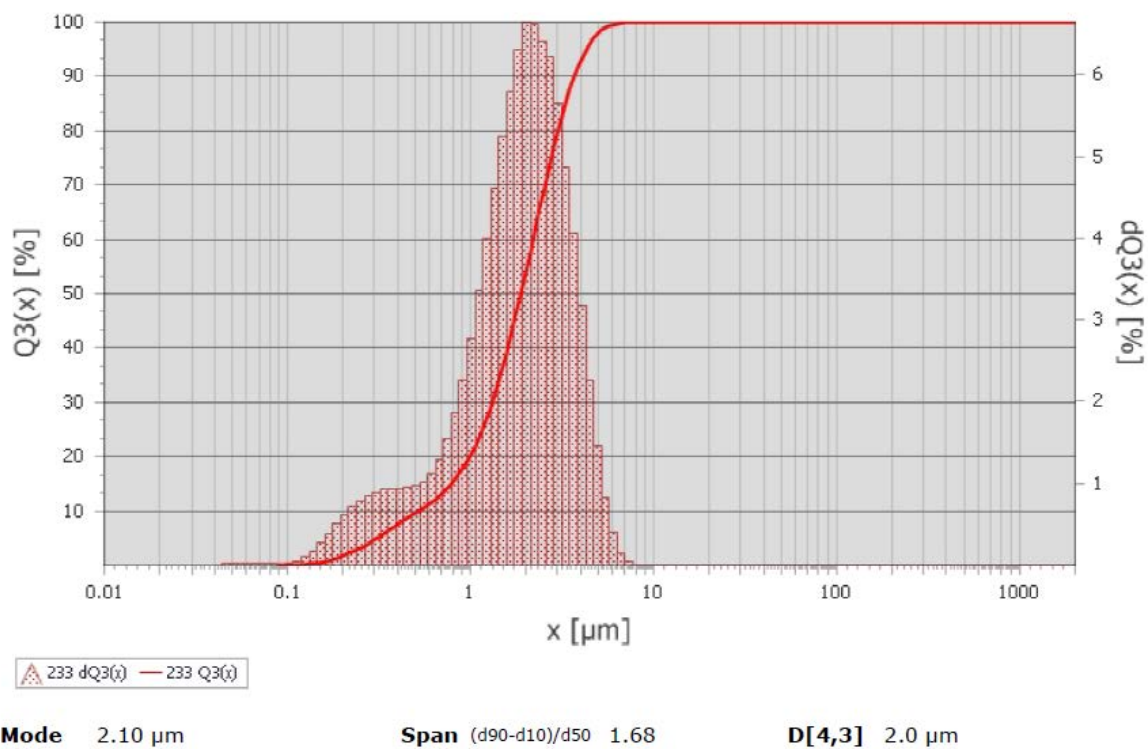
Q3(x) [%]	x [µm]	Q3(x) [%]	x [µm]
0	0	10	0.5
0	0.1	20	1
0	0.1	30	1.3
9.6	0.5	50	1.9
20.2	1	80	3
53.6	2	90	3.7
79.8	3	99	5.4
92.9	4		
98.1	5		
100	10		
100	20		
100	30		
100	40		
100	50		
100	100		
100	200		
100	300		
100	400		
100	500		
100	1 000		
100	1 200		
100	1 500		
100	2 000		

Фиг. 4.35. Процентно разпределение на частиците – опит 1

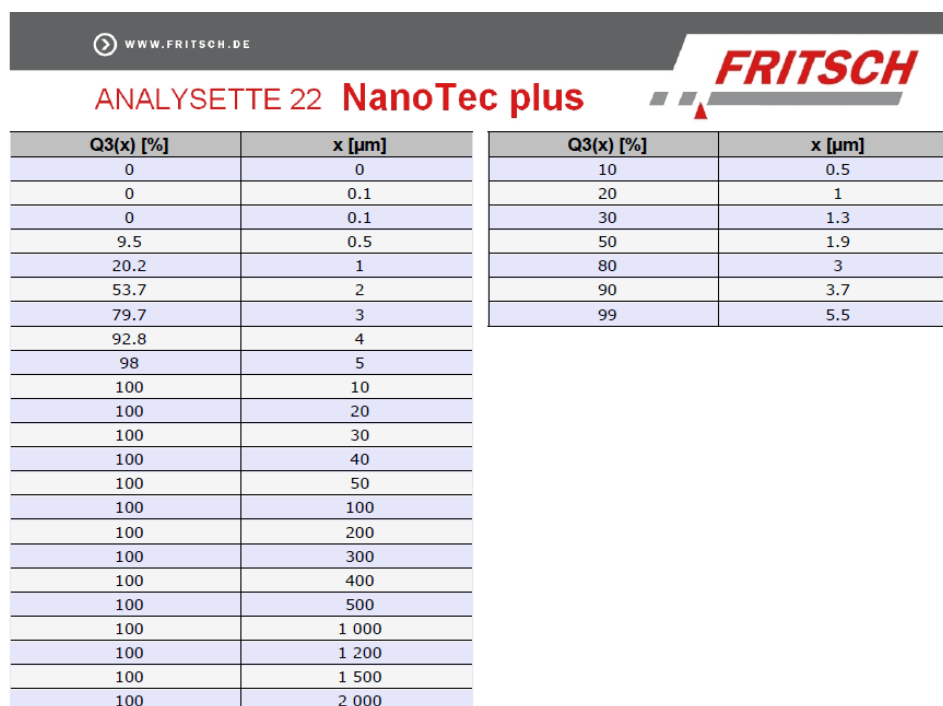
Експеримент 2:

ANALYSETTE 22 NanoTec plus

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. 4.36. Разпределение на частиците по едрина – опит 2

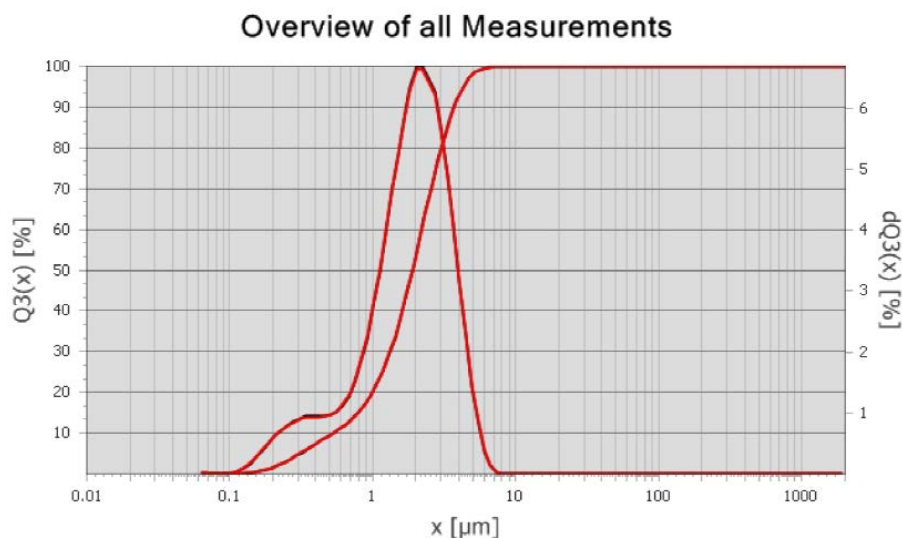


Фиг. 4.37. Процентно разпределение на частиците – опит 2

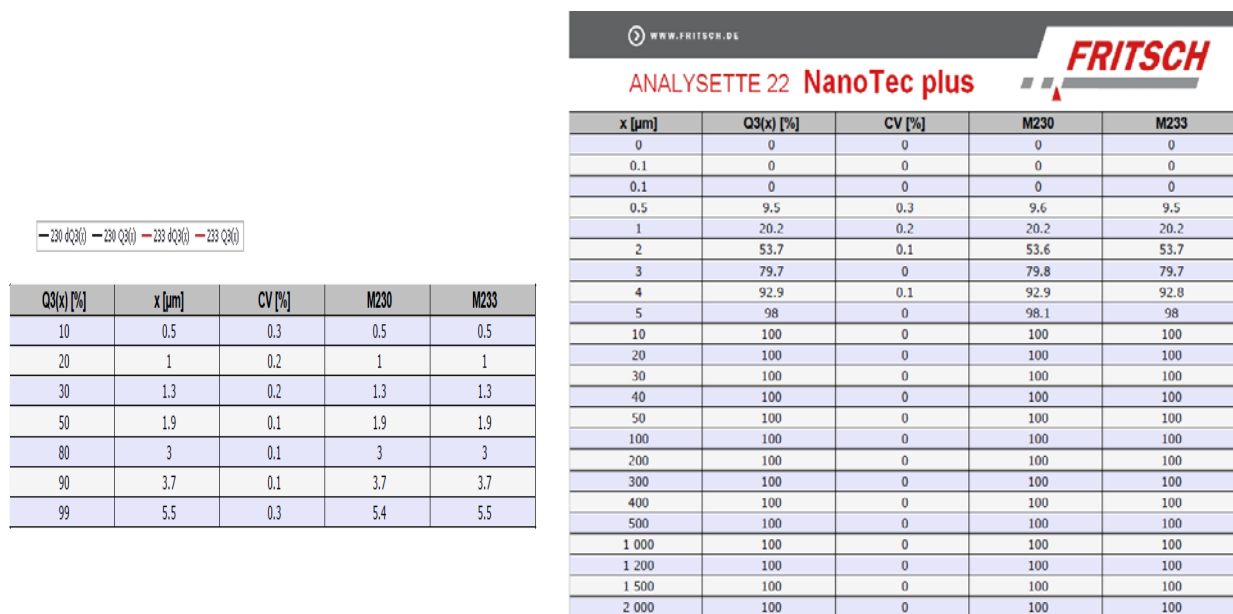
Обобщени резултати от двата опита:



Notes

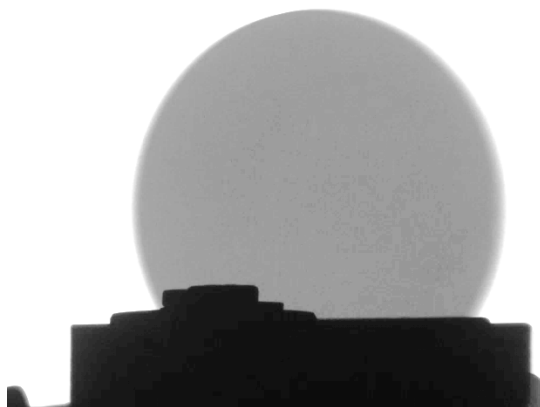


Фиг. 4.38. Разпределение на частиците по едрина

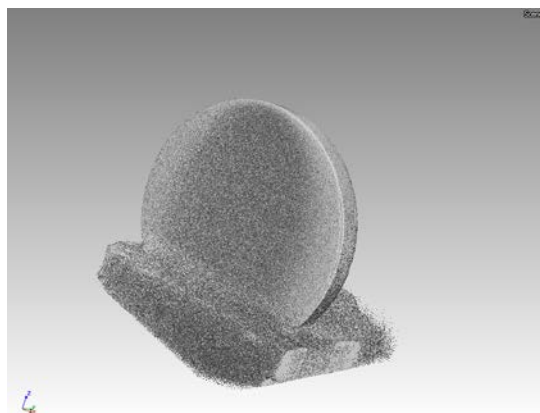


Фиг. 4.39. Процентно разпределение на частиците

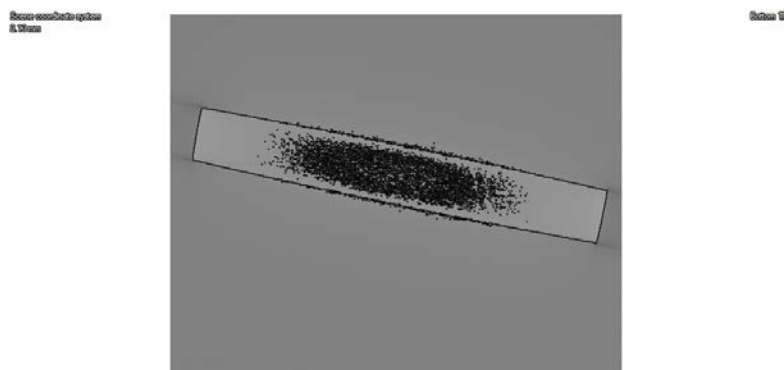
Направено е изследване с рентгенов 3D индустриален томограф на горещо пресован борен карбид (фиг. 4.40 – 4.44).



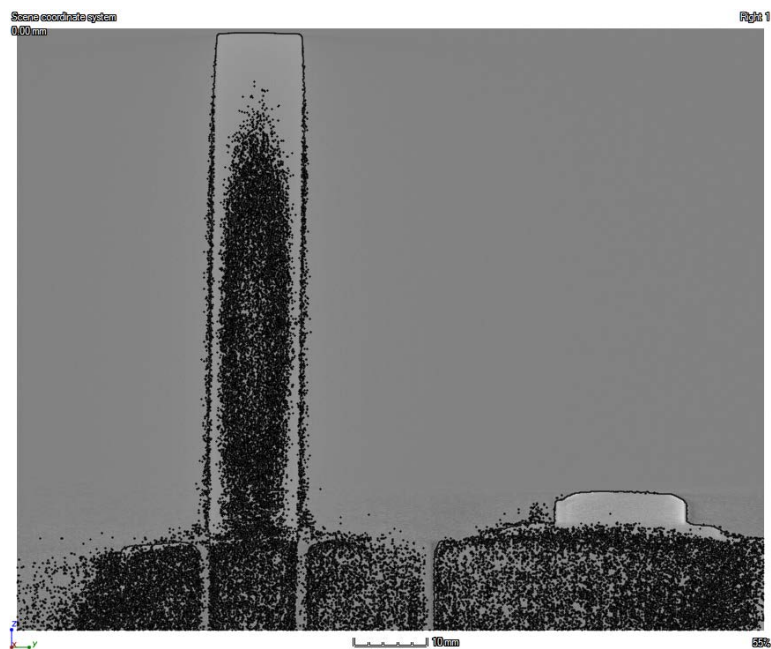
Фиг.4.40 Обща форма на детайла (плочката) и държача



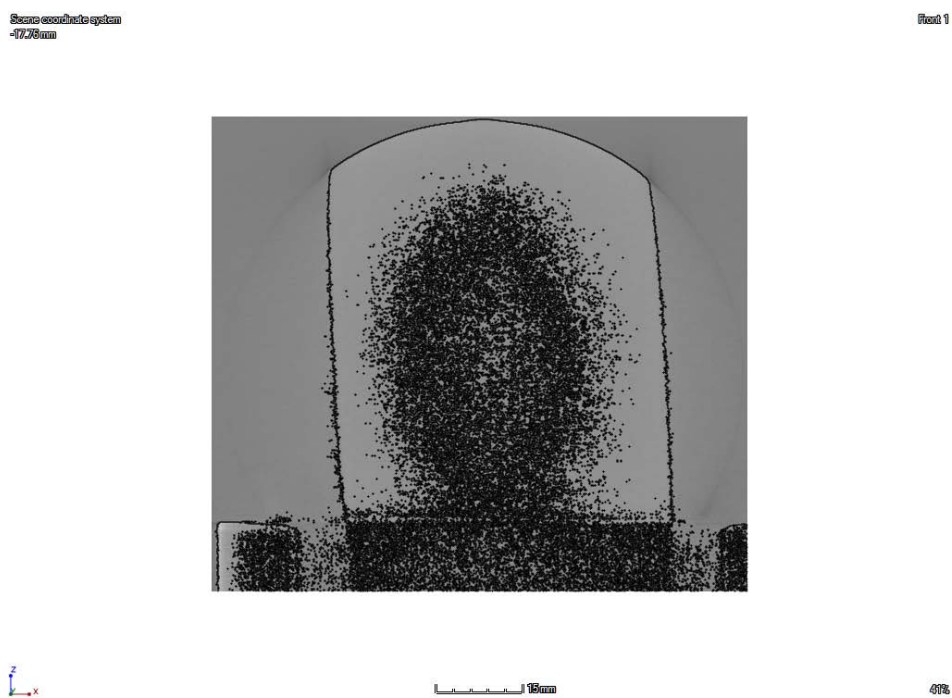
Фиг. 4.41 Структура на повърхността на детайла (плочката)



Фиг.4.42 Вътрешна 3D структура на плочката – изглед 1



Фиг.4.43 Вътрешна 3D структура на плочката – изглед 2



Фиг.4.44 Вътрешна 3D структура на плочката – изглед 3

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 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и налягане до 300kg/cm^2 . 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 $2220\text{-}2260^{\circ}\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изграждането на „Таманова“ пещ е трудоемък процес, тъй като съществуват много трудности които възникват при реализацията. Съществено внимание трябва да бъде отделено върху измервателния прибор за измерване температурата в пещта да бъде така монтиран, че показанията да максимално точни. Добавянето на автоматизирана система за пробутване на ладиите в горещата зона, ототвеждане през охлаждащата част и придвижване към бункер за изваждането им допринася за по-лесно улесняване на обслужването на пещта от работниците.

Особености при процеси на спичане на композити в присъствие на течна фаза.

Процесите на спичане на композиционни материали са предмет на голям брой изследвания, в които са разгледани процесите както в практичен, така и в теоретичен аспект.

В процеса на усъвършенстване на съоръжения за спичане при високи температури се осъществяване синтез и уплътнение на композити в присъствие на течна фаза. Тези композиционни материали се характеризират с различна температура на появяване на течна фаза, като се съпътстват и със специфични допълнителни процеси.

Въз основа на опитните резултати, в настоящата работа е направен анализ на протичащите процеси на уплътняване в присъствие на течна фаза. Направените изводи позволяват да се препоръчат допълнителни условия за успешна реализация на процесите на уплътнение:

За целта бяха реализирани и изследвани следните процеси:

- Спичане на диамантни метални композити при взаимодействие на металната компонента с диамантни зърна (в случая сплав на базата на никел, съдържаща хром и др.);

- Спичане на диаманти композитни материали с участие на допълнителни абразивни зърна от двуволфрамов карбид (в случая сплав на базата на никел, съдържаща хром и др.);

- Спичане на диамантни композитни материали с участие на абразивни зърна от двуволфрамов карбид в метална сплав, осъществяваща течна фаза в резултат на трикомпонентна евтектика на основата на манган, като в случая не се осъществява химическо взаимодействие с диаманта;

- Спичане на композиционен материал от силициев карбид като твърда фаза и метален силиций като свързваща метална компонента, както и други процентно съдържание на добавки ;

- Спичане на борен карбид керамика с различно съдържание на добавъчен материал като активатор за спичане и уплътняване, в резултат на което се получава много твърда и лека керамика.

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

ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ

Декларирам, че дисертацията съдържа оригинални резултати, получени, при проведени от мен, научни изследвания с подкрепата и съдействието на научния ми ръководител.

Резултатите, които са получени, описани и/или публикувани от други учени, са цитирани, където е възможно, в изложените референции.

Настоящият дисертационен труд не е прилаган за придобиване на научна степен в друго висше училище, университет или научен институт.

Подпис:.....

/инж. Богомил Попов/

Библиография:

1. Петров П., Полупромишлено получаване на силикоманганванадиева феросплав., Дисертация, София, 2012
2. US. Pat. 2942990A , Edward A Sullivan , „Metal plating by chemical reduction with borohydrides“,
3. DAS 1621106
4. Bnt. Pat 1219813
5. Us Pat 3617363 , Willy Metzger,Rudi Ott ,Gunter Pappe,Helmut Schmidt ,“Process for electroless metallizing incorporating wear-resisting particles“
6. DOS 2001869
7. US Pat. 3562000 , Konrad Parker „Process of electrolessly depositing metal coatings having metallic particles dispersed therethrough
8. Fr. Pat. 2046584 , GEN AMERICAN TRANSP , GENERAL AMERICAN TRANSP , Electroless metallizing workpieces
9. Gavrilov G., Chemical(electroless) Nickel Plating, England , 1979, Monography
10. Riedel W., Funktionelle Chemische Vernicklung, Springer, BRD, 1989
11. Virginia Danciu , Veronica Cosoveanu , E. Grünwald , G. Oprea, „Some additives influence on zinc electrodeposition from weak-acid electrolytes“, Galvanotechnik , vol.101., 2003
12. Materialwissenschaft , vol.29, 2004
13. Takeshi Abe, Fumihiro Sagane, Masahiro Ohtsuka, Yasutoshi Iriyama and Zempachi Ogumi,“ Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries“, J.Electrochem.Soc, vol.152, 2005
14. NICHEM-Si – проект на фирма M&T – САЩ
15. Проспект на фирма ESK- Kerpen , Germany
16. Lukschandel , J. VDI – 10. Ulmer Gespräch 101
17. US Pat. 3106324,George H. Fritzinger , Double-coated tape dispenser
18. ENLYTE830 . проект на фирма OMI – САЩ
19. Knaak, E. VDI-10.Ulmer Gespräch 101
20. Krug. H. Umrechtwisseschaften, 17(4) 223
21. Borowski, A. Sneddeutsche. De 369, 2006
22. Yuan, G. J. of Environmental Science and Health, 2004, 2661
23. Umwelt Bundesamt, Nanotechnik 2006
24. Krug, F. UWSF 4,223 (2005)
25. Roblegg, E. nanoGesund, 2006
26. Samulat, G. Vom Wohl und Wehe ser Zwergewelt
27. Peter, P. Natural and Social ScienceInterface
28. Trader China , Chemicals

29. NanoAmor, Houston TX77084 USA
30. Shanghai SMEC Trading Co
31. Bassem Mouawad, Maher Soueidan, D. Fabregue, Cyril Buttay, Bruno Allard, Vincent Bley, Hervé Morel, Christian Martin , Application of the Spark Plasma Sintering Technique to Low-Temperature Copper Bonding
32. Avijit Mondal, Anish Upadhyaya and Dinesh Agrawal , SINTERING ADVANCES IN CONSOLIDATING W BASED ALLOYS
33. T. Ait Ahcene, C. Monty, J. Kouam, A. Thorel, G. Petot-Ervas, A. Djemel, Preparation by solar physical vapor deposition (SPVD) and nanostructural study of pure and Bi doped ZnO nanopowders, Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issue 12, 2007, Pages 341-342
34. <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a074166.pdf>
35. P.C. Kang, Z.W.Cao, G.H.Wu, J.H.Zhang, D.J. Wei, L.T Lin Phase identification of Al-B₄C ceramic composites synthesized by reaction hot-press sintering, Volume 28, Issue 2, March 2010, Pages 297-300
36. Keiichi TSUDA , History of Development of Cemented Carbides and Cermet
37. P. Rentzepis, D. White and P. N. Walsh, "Heat of Formation of B₂O₂(g)," *J. Phys. Chem.*, 64, 1784 (1960).
38. F. Thevenot, "Sintering of Boron Carbide and Boron Carbide-Silicon Carbide Two-Phase Materials and Their Properties," *J. Nucl. Mater.*, 152 154-62 (1988).
39. "Activated carbon monoliths for methane storage" Bulletin of the American Physical Society. Volume 57, Number 1. 2012-03-01
40. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1984). Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press. pp. 318–22. ISBN 0-08-022057-6.
41. Morkoç, H.; Strite, S.; Gao, G. B.; Lin, M. E.; Sverdlov, B.; Burns, M. (1994). "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies". *Journal of Applied Physics*. 76 (3)
42. Lide, David R. (1998), *Handbook of Chemistry and Physics* (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 4–91, ISBN 0-8493-0594-2
43. Cintho, Osvaldo; Favilla, Eliane; Capocchi, Jose (1 July 2007). "Mechanical–thermal synthesis of chromium carbides". *Journal of Alloys and Compounds*. 439 (1–2): 189–195

44. Ettmayer, Peter; Walter Lengauer (1994). Carbides: transition metal solid state chemistry encyclopedia of inorganic chemistry John Wiley & Sons. ISBN 0-471-93620-0.

45. J. B. Holt , Z. A. Munir , Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment

46. Joel O. Hougen, Robert R. Reeves, and Gene G. Mannella , Reduction of Tungsten Oxides with Hydrogen , Ind. Eng. Chem., 1956, 48 (2), pp 318–320

47. M. R. Ward , E. D. Boyes, P. L. Gai , In-situ Reduction of Co_3O_4 in H_2 using Environmental HRTEM

48. Lucian Baia, Eszter Orbán, Szilvia Fodor, Boglárka Hampel, Endre Zsolt Kedves, Kata Saszet, István Székely, Éva Karácsonyi, Balázs Réti, Péter Berki, Klára Hernádi, Alexandra Csavdári, Virginia Danciu, Zsolt Pap, Preparation of TiO_2/WO_3 composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge , Volume 42, Part 1, February 2016, Pages 66-71

49. Lyons, William C. and Plisga, Gary J. (eds.) Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering, Elsevier, 2006

50. <http://www.torreyhillstech.com/cuwdata.html>

51. Hwa-Teng, LeeFu-ChuanHsu, Tzu-YaoTai , Study of surface integrity using the small area EDM process with a copper–tungsten electrode, Volume 364, Issues 1–2, 15 January 2004, Pages 346-356

52. Zhong, Y.; Shaw, Leon L.; Manjarres, Misael & Zawrah, Mahmoud F. (2010). "Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder Using Silica Fume". Journal of American Ceramic Society. 93 (10): 3159–3167.

53. Z. Zakhariev and D. Radev, "Properties of Polycrystalline Boron Carbide Sintered in the Presence of W_2B_5 without Pressing," , J. Mater. Sci. Lett., 7 [7] 695-96 (1988).

54. Hanaor, D.; Michelazzi, M.; Leonelli, C.; Sorrell, C.C. (2011). "The effects of firing conditions on the properties of electrophoretically deposited titanium dioxide films on graphite substrates". Journal of the European Ceramic Society. 31 (15): 2877–2885. arXiv:1303.2757

55. Roland Waitz, Dr. Peter Wübben, Bernd Geiß, Wilhelm Müller , Resistance heated furnaces for protective gas and vacuum operation

56. KANTAL SUPER HANDBOOK , допълнение 2 стр.160

57. Таблицы физических величин Справочник , Атомиздат , Москва.
58. Богданов. С.П, Расчет печей сопротивления, Методические указания, Санктпетербург. 2006г
59. Самсонов Г.В. , И.М. Виночкин, Тугоплавкие соединения , Металлургия Москва 1976г. стр.150
60. Самсонов Г.В. и другие , Физикохимические свойства окислов, Металлургия , Москва 1969 г. стр.40
61. Д. Коларов и др. Изследване върху технологията за изготвяне на силитови електронагреватели , трудове по металокерамика София, 1974г. стр. 339-347
62. Плетьошкин А.А , Получаване и свойства на силициев карбид и модификация , карбид кремния в електронагреватели , Ленин град 1978г. стр.102-110
63. А. Богдев, Н. Разказов, М. Манолов, Н. Фишеков, Съвременни технологии в инструменталното производство, „Техника“-София 1979г. , стр.246
64. Спеченные материалы для электротехники и электроники ,Справочник , Москва , Металлургия 1981г. стр.187-194
65. Киффер Р , П. Шварцкопф. Твердые сплавы , Москва 1957г. , стр. 347
66. Киффер Р, Ф. Бенезовский , Изд. Металлургия Москва 1968г. , стр. 54-59
67. S. Prochazka, in “Special Ceramics 6”, Ed. by P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent, UK (1975) pp. 171-181
68. G. C. Kuczynsky, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., 185, 169-178 (1949).
69. W. D. Kingery and M. Berg, J. Appl. Phys., 26, 1205-1212 (1955).
70. R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 41, 556-562 (1958).
71. K. Shimohira, in “Ceramic Engineering Handbook”, Ed. by Ceram. Soc. Japan, Gihodo Shuppan, Tokyo (1989) pp. 116-132.
72. D. L. Johnson and I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., 46, 541-550 (1963).
73. F. A. Nichols and W. W. Mullins, J. Appl. Phys., 36, 1826-1835 (1965).
74. H. F. Exner and P. Bross, Acta Metall., 27, 1007-1012 (1979).
75. J. Svoboda and H. Riedel, Acta Metall. Mater., 40, 2829-2840 (1992).

76. A. Jagota, J. Am. Ceram. Soc., 77, 22372239 (1994).
77. H. Matsubara, K. Furukawa and R. J. Brook, in "Fourth Euro Ceramics, Vol. 3", Ed. by S. Meriani and V. Sergo, Gruppo Editoriale Faenza editrice, Italy (1995) pp. 597-604.
78. F. Wakai, J. Am. Ceram. Soc., 89, 14711484 (2006)
79. R. R. Rigdway, "Boron Carbide. A New Crystalline Abrasive and Wear-Resisting Product", *Trans. Am. g:nanosolidfeedElectrochem. Soc.*, 66, 117-33,(1934).
80. F. Thevenot, Boron Carbide-A Comprehensive Review," *J. Euro. Ceram. Soc.*, 6 [4] 205-225 (1990).
81. R. Angers and M. Beauvy, "Hot Pressing of Boron Carbide," *Ceram. Int.*, 10 [2] 49-55 (1984).
82. T. Vasilos and S. K. Dutta, "Low Temperature Hot Pressing of Boron Carbide and its Prop- erties," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 53 [5] 453-54 (1974).
83. G. A. Gogotsi, Y. L. Groushevsky, O. D. Dashevskaya, Y. G Gogotsi, and V. A. Lavrenko, "Complex Investigation of Hot Pressed Boron Carbide," *J. Less-Common Met.*, 117 225-30 (1986).
84. G. A. Gogotsi, Y. G. Gogotsi, and D. Y. Ostrovoj, "Mechanical Behavior of Hot Pressed Boron Carbide in Various Atmosphere," *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 814-16 (1988).
85. C. H. Lee, C. H. Kim, "Pressureless Sintering and Related Reaction Phenomena of Al₂O₃- doped B₄C," *J. Mater. Sci.*, 27, [23] 6335-340, (1992).
86. Y. Kanno, K. Kawase, and K. Nakano, "Additive Effect on Sintering of Boron Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 95 [11] 1137-40 (1987).
87. Z. Zakhariyev and D. Radev, "Properties of Polycrystalline Boron Carbide Sintered in the Presence of W₂B₅ without Pressing," , *J. Mater. Sci. Lett.*, 7 [7] 695-96 (1988).
88. M. A. Kuzenkova, P. S. Kislyi, B. L. Grabchuk, and N. I. Bodnaruk, \The Structure and Properties of Sintered Boron Carbide," *J. Less-Common Met.*, 67, 217-23 (1979).
89. V. Skorokhod, Jr., M. D. Vlajic, and V. D. Krstic, "Mechanical Properties of Pressureless Sintered Boron Carbide Containing TiB₂ Phase," *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 [15] 1337-39 (1996).
90. K. Schwetz and G. Vogt, "Process for the Production of Dense Sintered Articles of Boron Carbide," U.S. Patent 4,195,066 (1980).
91. H. Suzuki, T. Hasse, and T. Maruhama, "Effect of Carbon on Sintering of Boron Carbide", *Yogyo Kyokai Shi*, 87 340-33 (1978).
92. J. W. Henney and W. Grellner, "The Infuence of Carbon on the Microstructure and Mechan- ical Properties of Sintered Boron Carbide," *Brit. Patent. 2,014,193*, (1978).
93. K. A. Schwetz, W. Grellner, and A. Lipp, "Mechanical Properties of HIP-Treated Sintered Boron Carbide," *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 75*, Chapter 5, Adam Hilger Ltd., Bristol, 413-26, 1986.

94. B. Champagne and R. Angers, "Mechanical Properties of Hot-Pressed B-B₄C Materials," J. Am. Ceram. Soc., 62 [3-4] 149-153 (1979).
95. F. P. Knudsen, "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size," J. Am. Ceram. Soc., 42 876-87 (1959).
96. P. D. Williams and D. D. Hawn, "Aqueous Dispersion and Slip Casting of Boron Carbide Powder: Effect of pH and Oxygen Content," J. Am. Ceram. Soc., 74 [7] 1614-18 (1991).
97. M. Bougoin and F. Thevenot, "Pressureless Sintering of Boron Carbide with an Addition of Polycarbosilane," J. Mater. Sci., 22, 109-14 (1987).
98. F. Thevenot, "Sintering of Boron Carbide and Boron Carbide-Silicon Carbide Two-Phase Materials and Their Properties," J. Nucl. Mater., 152 154-62 (1988).
99. D. D. Radev "Pressureless Sintering of Boron Carbide-Based Superhard Materials", Solid State Phenomena, Vol. 159, pp. 145-148, 2010
100. Самсонов Г.В. и други , Физикохимические свойства окислов, Металлургия , Москва 1969 г. стр.40
101. http://www.coidan.com/images/uploads/SECO_WARWICK_Sinter.pdf
102. J. B. HoltZ. A. "Munir Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment"
103. Shin-Tae Bae Hyunho Shin Hyun Suk Jung Kug Sun Hong "Synthesis of Titanium Carbide Nanoparticles with a High Specific Surface Area from a TiO₂ Core–Sucrose Shell Precursor"
104. <http://www.hoganas.com/en/business-areas/sintered-components/products/pure-iron-powders/>
105. T. Dash , Bijan Nayak "Preparation of WC–W₂C Composites by Arc Plasma Melting and Their Characterisations"
106. Matteo Zanon, Matteo Marzaro, Ilaria Rampin "Free-Sintering Behaviour of Bronze Powders for Diamond Tools"
107. J. Konstanty , A. Romański, E. Baczek and D. Tyrła "New Wear Resistant Iron-Base Matrix Materials For The Fabrication Of Sintered Diamond Tools" Volume 60: Issue 2