

Глава 20

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ВОЛЬФРАМА И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФЕРРИТНОГО КЛАССА

Е.В. ЗВОНАРЕВ, В.М. ГОРОХОВ, И.Н. ТАРУСОВ,
А.Х. НАСЫБУЛИН, А.В. ЗУБЕЦ, В.М. ФЕДОСЮК

1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ВОЛЬФРАМА

Получение порошковых коллекторов электрических машин с применением операции выдавливания спеченных медных заготовок

Коллекторы электрических машин широко используются в стартерах двигателей внутреннего сгорания, электродвигателях бытовой техники, других электрических устройствах. Ежегодно на их производство в странах СНГ расходуются тысячи тонн профильного медного проката, большая часть которого из-за несовершенства технологии изготовления переходит в отходы. Поиск новых технологических вариантов изготовления коллекторов может позволить сэкономить прокат, высвободить кузнечно-прессовое и металлорежущее оборудование, производственные площади.

Для изготовления коллекторов используют вырубку ламелей из медного проката и изолирующих пластин из слюдинита, их сборку в пакет, опрессовку пластмассой и последующую механическую обработку. Некоторые фирмы используют способ сварки, при котором полосовую заготовку из медного проката надсекают в поперечном направлении, формируют зацепы и затем сворачивают в кольцо, опрессовывают пластмассой и вскрывают проточкой по наружному диаметру. Возможно получение коллекторов выдавливанием из медной заготовки. В качестве исходной заготовки при этом используют отрезанную часть прутка из меди, которая последовательно за четыре операции преобразовывается в кольцеобразную, а затем по схеме прямого выдавливания получают полуфабрикат коллектора. Вышеприведенные известные технологии защищены рядом патентов. Однако для этих способов характерны высокая трудоемкость, низкий коэффициент использования металла, многооперационность, низкая стойкость инструмента.

Процессы порошковой металлургии позволяют существенно упростить технологию изготовления коллекторов электрических машин и повысить коэффициент использования металла. Необходимо различать две принципиально разные технологии получения полуфабрикатов коллекторов с применением методов порошковой металлургии. По известной традиционной технологии прессуют заготовку с оформленным зубчатым профилем и зацепами, прессовку спекают в защитной атмосфере и затем калибруют. Такие полуфабрикаты имеют плотность не выше $8,3 \text{ г/см}^3$, твердость 400-500 МПа, временное сопротивление при растяжении около 200 МПа, а также пониженные значения (по сравнению с компактной медью) таких важных для работы коллектора физических величин как электро- и теплопроводность. Кроме того, по этой технологии сложно получать полуфабрикаты фланцевого типа. Эти обстоятельства были учтены в новой технологии получения заготовок коллекторов, основой которой является пластическое деформирование спеченной детали.

Известно, что одним из основных направлений Института порошковой металлургии в области порошковых конструкционных деталей является использование пластической деформации в качестве уплотняющей, упрочняющей и формообразующей обработки спеченных материалов на основе порошков железа, меди, алюминия и их композиций. Стремление свести к минимуму остаточную пористость конструкционных деталей - это один из наиболее эффективных путей приближения свойств порошковых материалов к свойствам катанного материала. Несмотря на то, что использование пластической деформации приводит к дополнительным материальным и трудовым затратам, это направление привлекает своей доступностью при практической реализации в промышленных условиях. Так, разработанные в последние годы процессы теплового прессования и инжекционного формования, требуют использования специализированного технологического оборудования, в то время как процессы пластической деформации спеченных заготовок реализуются на серийном кузнечно-прессовом оборудовании. Эффективность использования процессов пластической деформации основана на возможности устранения остаточной пористости за счет реализации при уплотнении материала интенсивных сдвиговых деформаций, значительно более высоких, чем это имеет место при объемной допрессовке порошковой заготовки. К таким схемам деформации относятся процессы прямого, обратного и комбинированного выдавливания, экструзии, осадки с боковым течением материала и др.

Примером широкомасштабного внедрения технологии холодной штамповки порошковых заготовок в промышленных условиях служит изготовление заготовок коллекторов электрических машин из спеченной меди, разработанное специалистами ГНПО порошковой металлургии (рис. 1).

Преимущества штамповки порошковых заготовок коллекторов по сравнению с заготовками из проката выразились в получении исходной заготовки оптимальной геометрии – в форме кольца с зубчатым профилем по числу ламелей на внутренней поверхности. За счет этого усилия выдавливания снизились в среднем на 20% и сократилось число технологических переходов на операции формообразования. При получении кольцевой заготовки из медного прутка технологические переходы включают рубку прутка в штампе, чеканку заготовки по высоте, выдавливание глухой цилиндрической полости, вырубку дна, отжиг. По порошковому варианту заготовку с зубчатым профилем изготавливают за один цикл: прессование порошка и спекание формовки.



Рис. 1. Гамма порошковых заготовок коллекторов электрических машин, разработанных в ГНПО ПМ

После спекания в защитно-восстановительной среде заготовки имеют твердость до 450 МПа, пористость 6-8% и запас технологической пластичности, достаточный для холодной пластической деформации по схеме обратного выдавливания. При выдавливании плоская кольцевая заготовка преобразуется в трубчатую заготовку с фланцем, на внутренней поверхности которой формируются окончательные выступы по числу ламелей. После дорнования на выступах формируются зацепы в форме ласточкиного хвоста, которые удерживают ламели в изолирующей пластмассе. Выдавливание производят на прессах для объемной штамповки с использованием специального штампа.

По своим физико-механическим свойствам холодно штампованная порошковая коллекторная медь имеет твердость 800-950 МПа, предел прочности при растяжении не менее 240 МПа, удельное электросопротивление не более $2,1 \cdot 10^{-8}$ ом·м, пористость - не более 1-1,5%. Разработанная технология позволяет исключить применение специального медного проката, повысить коэффициент использования материала до 0,84-0,95, снизить металлоемкость в 1,3...1,6 раза, устранить ручной труд при сборке пакета ламелей. Технология позволяет производить заготовки коллекторов диаметром до 120 мм, высотой до 100 мм, массой до 1000 г и числом ламелей до 90.

В промышленных масштабах технология изготовления заготовок коллекторов стартеров реализована на Молодечненском заводе порошковой металлургии (в период 1990-1992 гг. здесь выпускалось до 2,5-3 млн. заготовок в год), АО «БАТЭ» (г. Борисов), а также на опытном производстве ГНУ ИПМ. Технология защищена патентами РФ и РБ, а также была запатентована в Германии, Испании, Франции. В 1998 году за разработку и освоение этой технологии БГ НПК порошковой металлургии получил приз Европейской ассоциации порошковой металлургии (EPMA).

Композиционные материалы на основе меди и вольфрама для применения в кумулятивных зарядах взрывных устройств для разведки и добычи нефти и газа

В настоящее время для вскрытия продуктивных нефтяных и газовых пластов широко применяют кумулятивные перфораторы. При их использовании эффективность вскрытия пластов в значительной мере определяется пропускной способностью перфорационных каналов, которые образуются тонкой металлической взрывной струей в скальной породе. Для обеспечения эффекта кумуляции применяют металлические конусообразные вставки-облицовки, которые запрессовывают во взрывчатое вещество при изготовлении перфоратора. Традиционно для изготовления облицовок используют медный прокат, из которого детали получают методом холодной штамповки. При использовании кумулятивных зарядов, снабженных медными штампованными облицовками, в 20-60% случаев происходит запестовывание каналов, что резко снижает эффективность вскрытия продуктивных пластов.

Качественную картину процесса можно представить следующим образом. Под действием продуктов взрыва, образующихся при детонации заряда, происходит радиальное обжатие облицовки кумулятивной выемки с образованием относительно тонкой металлической струи, движущейся с большой скоростью в направлении оси заряда. В случае применения облицовки, штампованной из листовой меди, в процессе формирования и развития кумулятивной струи происходит отрыв хвостовой низкоскоростной части и образование песта. Последний застревает в пробитом канале и частично или полностью закупоривает его. Таким образом, резко снижается эффективность вскрытия пластов кумулятивными зарядами. Известно, что пест, попадающий в перфорационный канал, сокращает приток флюидов в скважину почти в два раза, а в случае закупорки отверстия в обсадной колонне – полностью. Поэтому разработка беспестовых облицовок зарядов для вскрытия пластов перфорацией с образованием каналов с повышенной пропускной способностью является весьма актуальной проблемой.

В мировой литературе достаточно широко освещены методы борьбы с запестованностью перфорационных каналов. Известны технические решения по созданию беспестовых облицовок нанесением покрытий на медную облицовку, механическому улавливанию или отклонению песта и др. Однако все эти способы не технологичны в изготовлении и не исключают полностью запестованности перфорационных каналов. Кроме того, все облицовки, при изготовлении которых использовали компактную медь, имеют один значительный недостаток. Струя, образованная такой облицовкой, при проникании в пласт омедняет стенки перфорационного канала, что приводит к существенному снижению его пропускной способности.

В мировой практике известно, что решение вопроса о создании беспестовых облицовок может быть получено на пути применения композиционных материалов, создаваемых методами порошковой металлургии. Разработка порошковых облицовок имеет свои особенности, вызванные тем, что пористое порошковое тело представляет собой микронеоднородную среду, состоящую из одного или нескольких веществ и пустоты. Если в сплошных металлах контакт между зернами осуществляется по всей поверхности, то в порошковых телах имеет место неполный контакт между структурными элементами. Поведение пористого тела под действием поля механических напряжений обусловлено состоянием конденсированной фазы и распределением пористости. В определенной степени поведение пористого тела зависит от характера связи между частицами твердой фазы, а именно является ли пористое тело конгломератом (системой слабо связанных частиц) или агломератом с прочными связями между частицами твердой фазы. Поэтому пластические свойства пористого тела должны определяться, с одной стороны, свойствами и структурным состоянием данной фазы, а с другой стороны – наличием пористости, ее про-

странственным распределением, размерами и формой пор. Все это, в свою очередь, обеспечивает при взрыве не образование цельного песта, а деструкцию пористого тела с последующим равномерным распределением вещества облицовки по всей поверхности перфорационного канала. Более того, целенаправленное введение ряда веществ в порошковую облицовку может существенно увеличить глубину пробития канала и его объем, что важно для более эффективного сбора флюидов.

Разработку порошковых композиций проводили исходя из условий, в которых находится облицовка в момент взрыва: температура около 900-1000 °С и давление порядка 10⁴ МПа. Кроме того, большую роль играет скорость деформации: чем она выше, тем больше снижается пластичность материала облицовки. В результате за базисный материал была взята порошковая медь. Изучение поведения медной порошковой облицовки при взрыве показало, что ее обжатие с образованием кумулятивной струи представляет собой процесс деформации с последующим образованием песта. Все это предъявляет особые требования ко второму компоненту смеси, который по своей сути должен быть, прежде всего, песторазрушающим. В итоге в качестве второго компонента были выбраны высокоплотные материалы, не растворимые в меди: свинец и вольфрам. Изучение явления пестообразования и уровня пробивной способности кумулятивных зарядов с облицовками из порошковой меди с добавками свинца выявило определенные закономерности. Максимум пробивной способности наблюдается у композиции с 10% свинца при получении методом механического смешивания. При уменьшении содержания свинца до 5% возникает пестообразование. Изучение пестов, возникших в области малых концентраций свинца, с помощью электронного микроскопа выявило следующие особенности: перераспределение свинца по объему по сравнению с исходной облицовкой, а именно, возникновение полос вдоль оси песта, в которых наблюдается резкое увеличение концентрации свинца. Согласно результатам исследований, концентрация свинца в теле песта уменьшилась с 10% до 0,6% и увеличилась в полосах до 33% соответственно. Визуальный осмотр выявил его игольчатое строение, где отдельные фрагменты с разной прочностью соединены между собой. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что обнаруженные зоны скопления свинца являются линиями распада песта. При использовании в композиции свинца в количестве 10% пестообразование отсутствует. В случае приготовления порошковой смеси с содержанием свинца более 15-20% возникали сложности, обусловленные сегрегацией свинца по объему, а также налипанием его на пресс-инструмент. Это, в свою очередь, несколько уменьшает глубину пробития мишени. В случае плакирования меди свинцом наблюдается более равномерное распределение компонентов шихты в объеме изделия, что приводит к более высокой пробивной способности заряда. В целом можно отметить, что введение свинца в состав облицовки повышает пробивную способность в среднем на 10% по сравнению с медными штампованными облицовками. Таким образом, вследствие увеличения плотности кумулятивной струи порошковой облицовки посредством введения в композицию свинца и отработки технологических свойств шихты были получены стабильные и достаточно высокие значения пробивной способности при полном отсутствии пестообразования.

Одним из возможных способов повышения плотности кумулятивной струи является введение в состав шихты вольфрама, который обладает еще большей плотностью, чем медь и свинец. Исходя из предыдущих результатов, в этом случае можно ожидать еще большего увеличения пробивной способности кумулятивных зарядов. Нами проведено исследование влияния содержания вольфрама в порошковой шихте на пробивную способность кумулятивных зарядов. Исследование влияния составов с различным содержанием вольфрама и меди выявило определенные закономерности. При повышении процентного содержания вольфрама до 40% наблюдается рост пробивной способности зарядов. Судить об эффективности пробивной способности зарядов с облицовками с содержанием вольфрама выше 40% оказалось сложным вследствие значительного разброса результатов стендовых испытаний. Возможная причина этого – неравномерность распределения компонентов шихты в материале облицовки и, как следствие, значительное отклонение геометрических размеров облицовок от среднего значения. Таким образом, из приведенных данных следует, что введение вольфрама в целом положительно влияет на пробивную способность зарядов, увеличивая ее по сравнению с медными штампованными облицовками на 25-30%. Наилучшие результаты по пробитию стальных мишеней были получены

при использовании в составе материала свинца и вольфрама одновременно, при этом содержание свинца не должно превышать 7-10%, а вольфрама 35-40%.

ПЕРФОРАТОРЫ КУМУЛЯТИВНЫЕ С БЕСПЕСТОВЫМИ ПОРОШКОВЫМИ ОБЛИЦОВКАМИ СЕРИИ ПКСУЛ

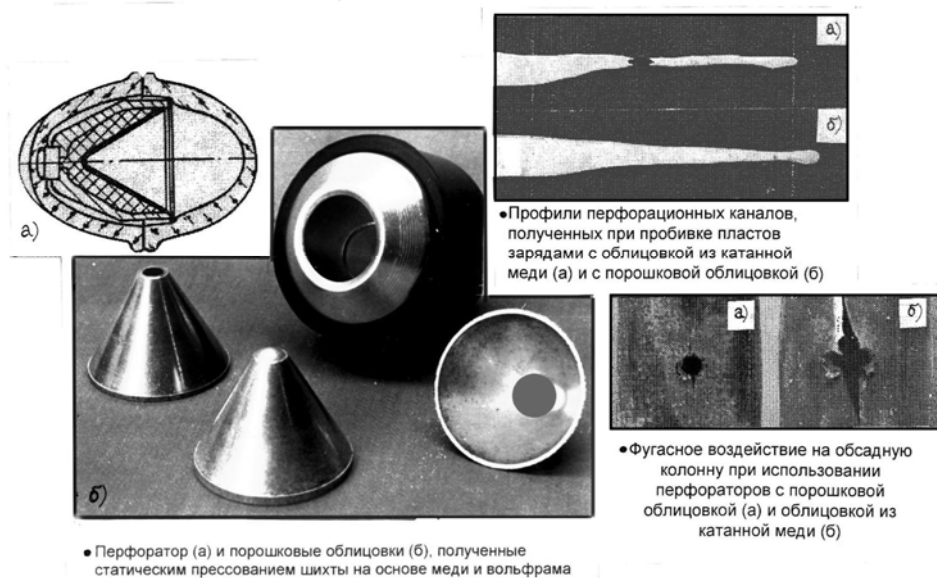


Рис. 2. Порошковые облицовки кумулятивных зарядов, разработанные в ГНПО ПМ

Таким образом, на основе анализа научно-технической литературы и нашими исследованиями нами установлены различные требования к структуре и свойствам облицовок КЗ и выделены пути повышения их эффективности для перфорации нефтяных и газовых скважин. Среди главных факторов следует выделить следующие.

1. Для облицовок, не образующих песта, необходимо подбирать материалы таким образом, чтобы составляющие компоненты, образующие ядро, движущееся следом за кумулятивной струей, с меньшей скоростью, находились в жидком и парообразном состоянии как, например, висмут и эвтектические сплавы с висмутом и другие подобные материалы, или в виде порошка и гранул, которые при детонации не спрессовываются в монолит под действием высоких скоростей, давления и температуры, а рассеиваются или по крайней мере теряют сцепление. Наибольшие возможности для удовлетворения этим условиям дает применение порошковых материалов.

2. Для облицовок, способствующих более глубокому проникновению кумулятивной струи в преграду, необходимы в большей степени правильный подбор материалов с определенными физическими свойствами: плотностью, пластичностью в условиях высоких скоростей, скоростью распространения звука и др., т.е. материал облицовок должен иметь высокую плотность и способность плавного стекания в длинную струю. Решение этой задачи возможно также путем изменения конструкции облицовки: изменения угла и радиуса вершины конуса, толщины стенок, создание конструкции облицовок из разнородных материалов.

3. Регулировка количества ВВ, геометрии и массы облицовок. При заданном количестве ВВ необходимо оптимизировать массу облицовки и ее геометрию.

4. Кроме того, следует отметить, что материал облицовок должен быть технологичен. Это значит, что он должен, по возможности, хорошо вписываться в традиционные схемы порошковой металлургии, быть как можно менее требовательным к параметрам производства. Лучше, если исходное сырье не нуждается в каких-то особых условиях транспортировки и хранения, разные компоненты хорошо перемешиваются и при спекании не требуют слишком строгого соблюдения температурного режима, а в качестве атмосферы спекания допускают использование хорошо известных газов: эндогаза, либо диссоциированного аммиака. Кроме того, материал

должен обеспечивать достаточную прочность облицовки как для транспортировки, так и для дальнейшей запрессовки в ВВ, возможность длительного хранения без снижения потребительских качеств, антикоррозионную стойкость.

Порошковые композиционные материалы на основе меди и вольфрама для применения в качестве электроконтактов

Для материалов электрических контактов характерно сочетание разнообразных, иногда несовместимых для обычных металлов свойств: высокая твердость и тугоплавкость в сочетании с высокими электро- и теплопроводностью, высокая эрозионная и коррозионная стойкость сочетающиеся с отсутствием к свариванию и мостикообразованию и т.д. Зачастую контактными материалам необходимо придать антифрикционные свойства, как это было определено нами при разработке материалов токоъемников или электрощеток. Кроме химического состава на электроконтактные свойства существенно влияет структура материала, величина зерна, текстура, примеси и т.п. Использование методов порошковой металлургии позволяет реализовать в одном материале многообразный и противоречивый комплекс свойств, которыми должен обладать электроконтактный материал. В зависимости от области применения и условий эксплуатации разработано большое количество разнообразных электроконтактных материалов в состав которых входит, как правило, медь, серебро и их сплавы, обладающие высокой электропроводностью, и тугоплавкая компонента с высокой износостойкостью и электроэрозионной стойкостью.

Сирены, магнето-зажигатели, регуляторы напряжения, используемые в мотоциклах, автомобилях, работают в режиме цепочки коммутационных операций при повышенных токах. В связи с этим электроконтакты прерывателей должны оптимально сочетать твердость, модуль упругости, электропроводность, электроэрозионную стойкость, отсутствие склонности к свариванию. Поэтому для изготовления этих контактов следует применять только вольфрамосодержащий материал.

Нами исследована возможность получения высокоплотных вольфрамовых контактов методом порошковой металлургии без использования высоких температур спекания 2400-2500 °С иковки на ротационно-ковочных машинах. Стойкость электрических контактов существенно зависит от плотности вольфрама: с увеличением плотности стойкость контактов возрастает. Методы активированного спекания позволяют резко понизить температуру спекания, значительно упростить и удешевить технологию изготовления контактов из вольфрама. Наиболее значительное повышение плотности вольфрамовых контактов при активированном спекании наблюдается в температурной области образования твердых растворов W-Ni, W-Fe.

Легирование вольфрама никелем и, особенно, железом значительно повышает склонность данных сплавов к росту зерна при спекании, что снижает электроэрозионную стойкость, термостойкость, окислостойкость и жаропрочность электроконтактов. Введение дисперсных оксидов ZrO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 препятствует процессам рекристаллизации, замедляет образование закрытой пористости и препятствует торможению процессов уплотнения при активированном спекании, что, в свою очередь, позволяет получить высокую плотность при спекании.

Исследовали процесс получения методом порошковой металлургии образцов из вольфрама (W), W+0,5%Ni, W+0,5%Ni+1,3% ZrO_2 , W+9%Ni+1%Fe, W+7%Ni+3%Fe. Шихту получали смешиванием и одновременным измельчением в атриторе. Исходные порошки W, Ni, Cu и Fe имели размер частиц 10-100 мкм. После размолы средний размер частиц не превышал 0,5 мкм. Перед прессованием шихту отжигали в среде диссоциированного аммиака при температуре 850 °С. Далее в шихту вводился пластификатор в виде раствора парафина в бензине –1,5%. Методом протирки через сито получали гранулы, которые прессовали при давлении 600 МПа. Отжиг полученных прессовок проводили в среде диссоциированного аммиака. Отожженные прессовки спекали в вакууме при температурах 1300 –1500 °С. в течение 2 час. Наиболее высокая плотность (97-98%) и мелкое зерно были получены у сплава W+0,5%Ni+1,3% ZrO_2 при температуре спекания 1500° С. Надо отметить, что плотность сплава W+0,5%Ni, даже спеченного при 1500°С, не превышала 89%, а структура была крупнозернистой. Для сплавов W+9%Ni+1%Fe, W+7%Ni+3%Fe наиболее предпочтительной оказалась температура спекания 1450 °С, при этом плотность составила 94-95%.

Из исследованных сплавов наиболее удовлетворяющим требованиям для изготовления электроконтактов является сплав $W+0,5\%Ni+1,3\%ZrO_2$. Этот сплав имеет полиэдрическую мелкозернистую, не рекристаллизованную структуру и плотность 97-98%, что допускает его эффективное применение в качестве контактов прерывателей электрооборудования. Разработанные материалы прошли успешные испытания в звуковых сиренах, предназначенных для использования в мотоциклах отечественного производства.

Современный транспорт, потребляющий электроэнергию, снабжен коммутационными аппаратами с разрывными электроконтактами. Отличительной особенностью условий, в которых работают контактные пары этих приборов, является большая частота срабатывания контактов, высокая мощность коммутирующего тока, сильная загрязненность среды, значительные ударные нагрузки. Они предназначены для замыкания и размыкания электрических цепей и передачи электрического тока. Контакты из чистых металлов и гомогенных сплавов зачастую не соответствуют предъявляемым требованиям, а технологии их изготовления методами литья, штамповки, резанием требуют повышенного расхода сырья. В контактах, изготовленных методами порошковой металлургии, объединяются свойства различных компонентов в одном композиционном материале. Следует отметить, что сам по себе метод порошковой металлургии за счет своих технологических особенностей позволяет значительно повысить коэффициент использования металла по сравнению с традиционным металлургическим переделом. Это дает возможность заменить контакты из литых металлов спеченными композитами, улучшить стойкость к электроэрозионному износу и уменьшить расход материала на их изготовление.

Применение спеченных материалов в слаботочной технике относительно невелико. Спеченные материалы в основном применяются в коммутационных устройствах средней мощности передаваемого тока. Основным материалом для этого класса контактов является серебро и его сплавы. Решающим фактором использования композиции $Ag-CdO$ является малая привариваемость и значительная коррозионная и эрозионная стойкость по сравнению с чистым серебром. Это объясняется тем, что материалы на основе $Ag-CdO$ отличаются высокой плотностью, хорошей электропроводностью, достаточной твердостью. Летучесть CdO при температурах выше $700^\circ C$ позволяет избавиться от толстого инородного слоя на контактной поверхности. Однако, в связи с тем, что серебро является драгоценным металлом, то его экономия путем замены на недрагоценные металлы является важной народнохозяйственной задачей. Кроме того, в связи с повышающимися требованиями к защите окружающей среды использование CdO в электроконтактах должно быть ограничено или полностью устранено. Эти контакты, как правило, используются на троллейбусах, трамваях, электричках метрополитена, дизель и электропоездах железной дороги, электропогрузчиках, кранах и различных узлах энергетического оборудования.

Наши исследования показали, что электрические контакты, изготавливаемые из серебра с окисью кадмия, могут быть заменены на контакты, полученные из композиционных материалов, содержащих медь, тугоплавкие металлы (такие как вольфрам, молибден, их карбиды) и добавки редкоземельных металлов с низкой работой выхода электронов. Для изготовления контактов нами были выбраны материалы системы $Cu - W - Ni - Y_2O_3$, $Cu - WC - Ni - Y_2O_3$. Вольфрам и карбид вольфрама добавляются с целью повышения твердости и электроэрозионной стойкости сплава. Легирование никелем позволяет образовать твердый раствор никеля в меди, что, в свою очередь, повышает коррозионную стойкость и улучшает адгезию меди с частицами вольфрама. Окись иттрия, обладая высокой работой выхода электронов, позволяет уменьшить мощность электрической дуги, образующейся при размыкании электроконтактов и разрушающей их.

Полученные контакты прошли успешные испытания на троллейбусах, трамваях Мингорэлектротранспорта, дизель и электропоездах железной дороги, погрузчиках ПО «Химволокно». Более высокий срок службы показали контакты системы $Cu - WC - Ni - Y_2O_3$, в которых тугоплавкая составляющая входит в виде карбидной фазы.

В НИИ порошковой металлургии проведены исследования по разработке ресурсосберегающей технологии изготовления группы деталей счетчиков электроэнергии, обеспечивающей снижение расхода цветных сплавов, замену дорогостоящего проката латуни на более дешевые порошковые цветные сплавы на основе меди. Детали электросчетчика представляют собой набор неразъемных, слаботочных электроконтактов различной конфигурации, изготавливаемых с применением механической доработки из проката латуни. Потери на механическую обработку составляют при этом от 10 до 60%. Замена проката латуни на порошковые медные сплавы по-

звolyет повысить коэффициент использования металла на 20-40%. В настоящее время разработан технологический процесс изготовления деталей электросчетчиков различных типов из медного порошка методами прессования, спекания и калибрования.

Порошковые композиционные материалы электротехнического назначения

ПОРОШКОВЫЕ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ



Область применения материала (технологии): порошковые электроконтактные материалы на основе меди применяются для получения изделий сложной формы типа электроконтактов счетчиков электроэнергии, в других изделиях - в качестве зажимных контактов.

Состав и физико-механические свойства материала (техно-экономические показатели технологии):

- химический состав - порошковая медь ПМС - 1;
- относительная плотность, - не менее 93-95%;
- удельное электрическое сопротивление - не более $2,1 \cdot 10^{-8}$ Ом*см;
- временное сопротивление при растяжении - 200 МПа;
- твердость - не менее 40 НВ.

ПОРОШКОВЫЕ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА



Область применения материала: порошковые электроконтактные материалы на основе вольфрама применяются в качестве контактов прерывателей электрооборудования автотехники и других коммутационных аппаратах и приборах для замыкания и размыкания электросетей.

Состав и физико-механические свойства материала (техно-экономические показатели технологии):

- химический состав - (98-99% W + (0,5-1,0% Ni + (0,5-1,0% ZrO₂ ;
- относительная плотность - не менее 95%;
- удельное электрическое сопротивление - 0,05 - 0,1 Ом*см*10⁻⁴;
- твердость - 2800 - 3400 МПа;
- эксплуатационная стойкость - не менее 50000 циклов коммутации.

Рис. 3. Различные типы электроконтактов, разработанные специалистами ГНПО ПМ

2. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФЕРРИТНОГО КЛАССА

Постоянные ферритовые магниты являются неотъемлемой частью многочисленных радиоэлектронных устройств и электромеханических машин. Они находят широкое применение в стартерах автомобильных двигателей, динамиках радиоприемников и телевизоров, в холодильниках и морозильниках, в вакуумной технике, охранных системах и др.

На основе исследований физико-химических свойств, исходных компонентов - оксида железа и углекислого стронция, влияния условий помола и перемешивания, времени и температуры процесса ферритизации, качества дробления спеков после ферритизации разработана технология производства порошка феррита стронция из металлургических отходов республиканского унитарного предприятия Белорусский металлургический завод (РУП БМЗ).

Для удаления оксидов со стальной катанки, производимой на РУП БМЗ, ее обрабатывают в соляной кислоте, после чего кислоту испаряют и вновь пускают в производство. При этом образуются отходы в виде гранул размером от 0,5 до 2,0 мм. По химическому составу они представляют собой смесь оксидов металлов: Fe₂O₃ - 96,8 - 98,8 %, Al₂O₃ - 0,31 - 0,47%, SiO₂ - 0,70 - 1,40 %, MnO - 0,30 - 0,35%, ZnO - 0,20 - 0,50 %.

В цех трубного производства РУП «Белорусский металлургический завод» поступают цилиндрические слитки заготовок труб. Заготовки нагревают в карусельной печи и подают на установку для удаления окалины. Окалина удаляется резким вращением заготовки. Она отлетает слоями и поступает в желоба, по которым смывается оборотной водой в бункер - накопитель. В год образуется 2,0-2,5 тыс. тонн отходов.

В качестве исходного сырья для синтеза феррита стронция использовали оба вида металлургических отходов. Исследования выполнены не только на лабораторном, но и на промышленном оборудовании. При проведении исследований использовали следующее лабораторное оборудование. Элементный, структурный и фазовый составы отходов травильного и окали-

ны трубного производства проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 и на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3.0».

Размол гранул оксида железа трехвалентного проводили на лабораторной мельнице. Доокисление отходов трубного производства до высшего оксида Fe_2O_3 проводили в электропечи «Набер». Смешивание оксида железа с углекислым стронцием осуществляли в лабораторном смесителе при соотношении массы мелющих тел (стальных шаров) к массе шихты 5:1. Ферритизацию шихты проводили в электропечи «Набер» в воздушной атмосфере. Размол спеков после ферритизации проводили в лабораторном смесителе.

При разработке технологий использовали следующее промышленное оборудование. Для размола гранул оксидов железа использовали мельницу центробежную Ц-2030 и размольно-классификационный комплекс КИ-0,4. Доокисление отходов трубного производства до высшего оксида Fe_2O_3 проводили в печи ПВП 1000/1.25 и толкательной печи типа СТО. Смешивание оксида железа и карбоната стронция осуществляли в промышленных атриторах. Для оптимизации процесса ферритизации шихту «оксид железа-карбонат стронция» прессовали на прессе 006ФФГ. Ферритизацию осуществляли в печи туннельной толкательной типа СТО и камерной печи СТО 3,4. Дробление спеков феррита стронция проводили в щековой дробилке, тонкий помол порошка – на вибромельнице ВМ-200.

Для измерения магнитных свойств – остаточной магнитной индукции, B_r , коэрцитивной силы по намагниченности H_{sm} , коэрцитивной силы по индукции, H_{sv} , максимального энергетического произведения (BH макс.) использовали гистерезисограф УИФИ 400/5. Образцы для измерений магнитных свойств постоянных анизотропных магнитов готовили по ГОСТ 8.268-77. Для изготовления образцов для измерения магнитных свойств магнитопластов порошок стронциевого феррита смешивали с 16 % клея БФ 6 и прессовали при давлении 400 МПа. Степень ферритизации порошка феррита стронция исследовали методом рентгенофазного анализа (РФА) в $CuK\alpha$ – излучении с использованием программ полнопрофильного анализа рентгенограмм. Распределение частиц по размерам определяли на приборе ситового анализа и методами оптической микроскопии. Измерение удельной поверхности проводили на приборе ПСХ методом воздухопроницаемости.

ПОРОШОК ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ТРАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Процесс изготовления порошка феррита стронция для магнитопластов

Исходный материал – гранулы оксида железа трехвалентного имеют вид шариков с размерами до 1,6 мм с небольшими включениями частиц произвольной формы с размерами до 10 мм. Гранулометрический состав приведен в таблице 1.

Таблица 1. Гранулометрический состав исходных гранул оксида железа трехвалентного

Размер ячейки сита, мм	Процент содержания на сите
1,6	00,2
1,0	1,22
0,63	17,2
0,40	38,07
0,20	39,25
0,16	2,44
Менее 0,16	1,80

В мельницу загружали 270 кг исходных гранул. Загрузку производили 5 раз порциями по 40 – 55 кг. Общее время помола составило 80 мин. Общее время работы установки - 90 мин. Средняя производительность составила 166 кг/ч. Из мельницы было выгружено 250 кг размолотого порошка. Потери составили 7,5 %. Естественно, что при непрерывной работе мельницы

потери будут значительно меньше. Распределение частиц по размерам, измеренное методом оптической микроскопии представлено в таблице 2.

Таблица 2. Распределение частиц по размерам после размол в мельнице центробежной

Размер частиц, мкм	Средний процент содержания
0,5 – 1,0	6,0
1,0 – 2,0	27,0
2,0 – 5,0	36,0
5,0 – 10,0	15
10,0 – 25,0	12
25,0 – 50,0	4

Видно, что основная масса порошка имеет размеры, лежащие в диапазоне от 1,0 до 10,0 мкм. Такие размеры порошка приемлемы для последующего процесса ферритизации.

Процесс смешивания исходных компонентов необходимо совмещать с процессом активации шихты, которая обеспечивается мелющими телами – стальными шарами диаметром от 5 до 20 мм. Активация шихты происходит при наклепе частиц порошка оксида железа при их соударении с шарами. Образующиеся при этом дефекты решетки способствуют в дальнейшем ускорению и полноте протекания реакции ферритизации – образованию гексаферрита стронция.

Смешивание – размол проводили в течение 0,5; 1,0 и 1,5 ч. Эксперименты показали, что необходимая удельная поверхность $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ достигается только при смешивании – размол в течение 1,5 ч.

Большим технологическим недостатком шихты является полное отсутствие текучести. Это обусловлено тем, что углекислый стронций в процессе смешивания – размол полностью обволакивает частицы порошка оксида железа. Эксперименты показали, что хорошим косвенным показателем завершения процесса смешивания является налипание шихты на мелющие тела. На этой стадии эффективность активации порошка оксида железа значительно снижается, и дальнейшее проведение процесса становится нецелесообразным.

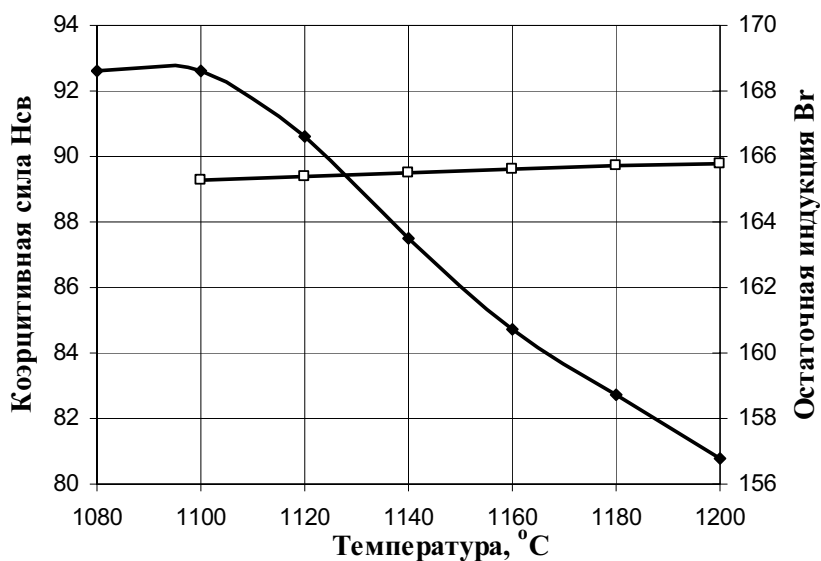


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы по индукции и остаточной магнитной индукции порошка феррита стронция для магнитопластов от температуры синтеза

Остаточная магнитная индукция существенно зависит от пористости, но не зависит от размера зерен. Коэрцитивная сила практически не зависит от межзеренной пористости, но существенно зависит от размера зерна ($H_{св} \sim 1/D$) и внутризеренной пористости, которая препятствует движению доменных стенок. В этой связи резкое падение коэрцитивной силы при увеличении температуры синтеза говорит о том, что с увеличением температуры происходит уменьшение межзеренной пористости и рост зерна (рис. 4).

Практическое постоянство остаточной магнитной индукции с повышением температуры синтеза (рис. 4) означает, что внутризеренная пористость в каждой частице размолотого оксида железа является величиной незначительной и мало изменяется в процессе синтеза.

Степень ферритизации наряду с размером зерна, удельной поверхностью, пористостью, доменной структурой является важным фактором, определяющим магнитные свойства. Так при уменьшении времени синтеза с 2 ч до 1 ч привело к тому, что содержание основного вещества – $SrFe_{12}O_{19}$, определенного методом рентгенофазового анализа, понизилось с 97,5 % до 58,3 %, что привело к снижению магнитных свойств на 30 %.

Одним из возможных способов увеличения магнитных свойств порошка феррита стронция является введение добавок в виде порошка, полученного дроблением и размолотом отходов постоянных магнитов марки 28СА250. Эти добавки в количестве до 10 % вводятся на последней стадии технологического процесса – размоле спеков после ферритизации (таблица 3).

Таблица 3 – Магнитные свойства порошка феррита стронция с добавкой 10 % порошка, полученного дроблением и размолотом отходов анизотропных магнитов марки 28 СА250

Наименование показателей	Результаты анализа	
	Эталон-феррит бария ЗАО Атлант»	Феррит стронция марки ПФС1А
Остаточная магнитная индукция, (Br), мТл	168	183,0
Коэрцитивная сила по индукции, ($H_{св}$), кА/м	93,6	97,5

Введением таких добавок на последней стадии технологического процесса можно регулировать свойства конечного продукта с большой точностью.

Процесс изготовления порошка феррита стронция для постоянных анизотропных магнитов

Изготовление порошка феррита стронция для постоянных анизотропных магнитов отличается от изготовления порошка феррита стронция для магнитопластов. Удельная поверхность после приготовления шихты должна быть не менее $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому для данной операции используют мокрый помол в аттриторах.

Для достижения необходимых свойств порошков феррита стронция для постоянных магнитов (таблица 4) при размолотом в аттритор вводят добавки: 1,0-2,0 % кальция углекислого, 0,3-0,6 % борной кислоты и до 0,5 % диоксида кремния (в зависимости от его содержания в исходном порошке оксида железа трехвалентного).

В оксиде железа – продукте отходов травильного производства БМЗ содержатся примеси оксида алюминия и оксида кремния 0,31 – 0,47 % и 0,70 – 1,40 % при норме 0,3-0,6 % и 0,4 % соответственно.

Для устранения нежелательного влияния избытка оксида кремния в оксиде железа трехвалентном при изготовлении как магнитов из порошков феррита стронция, так и при изготовлении образцов для испытаний магнитных свойств (таблица 4) из комплексной добавки 1,0-2,0 % кальция углекислого, 0,3-0,6 % борной кислоты и до 0,5 % диоксида кремния, последняя исключается полностью.

Таблица 4 - Свойства постоянных анизотропных магнитов из порошков феррита стронция

Наименование показателя	Норма для порошка марки		
	24ПФС200	27ПФС220	28ПФС250
1	2	3	4
1 Коэрцитивная сила по намагниченности, Нсм, кА/м, не менее	200	220	250
2 Коэрцитивная сила по индукции Нсв, кА/м, не менее	195	215	240
3 Остаточная магнитная индукция В _г , Тл, не менее	0,37	0,38	0,39
4 Произведение (ВН) max, кДж/м ³ , не менее	24,0	27,0	28,0
5 Коэффициент усадки анизотропных магнитов, в пределах	1,14-1,17	1,14-1,17	1,14-1,17
6 Массовая доля остатка на сите с сеткой № 016 К, %, не более	1,0	1,0	1,0
7 Удельная поверхность, S уд, м ² /г, в пределах	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8
8 Массовая доля триэтаноламина, ТЭА, % не более	0,2	0,2	0,2

Для изготовления постоянных магнитов порошок феррита стронция с размерами частиц менее 140 мкм был размолот в атриторе при соотношении порошок/вода 1 : 1 до среднего размера 0,5 мкм. Время размолта составило 6 ч. Вследствие того, что в состав порошка оксида железа трехвалентного входят оксиды алюминия и кремния эти традиционные добавки при производстве постоянных магнитов не вводили.

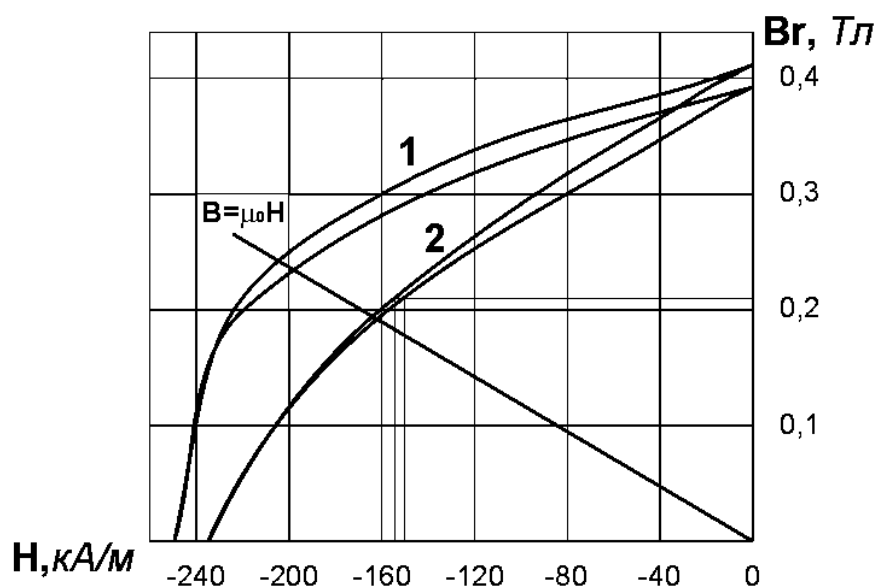


Рис. 5. Кривые размагничивания феррита стронция для постоянных магнитов, изготовленного из отходов травильного производства

1 – кривые размагничивания по намагниченности (измерения на двух образцах);

2 – кривые размагничивания по индукции (измерения на двух образцах);

В_г (ср.) = 0,401 Тл, Нсв (ср.) = 237,6 кА/м, Нсм (ср.) = 246,6 кА/м, (ВН макс) (ср.) = 30,5 кДж/м³

Кривые размагничивания по измерению намагниченности и индукции двух образцов приведены на рисунке 5.

В технологический процесс входят следующие основные операции: приготовление шликера путем смешивания оксида железа трехвалентного с карбонатом стронция с одновременным размолотом в атриторах; изготовление брикетов для ферритизации на прессе 006ФФГ; ферритизацию брикетов на туннельной толкательной печи типа СТО; дробление спеков на щековой дробилке; тонкий помол порошка феррита стронция на вибромельнице ВМ-200.

Технология освоена в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Анизотропные магниты из порошка феррита стронция обладают следующими свойствами:

- остаточная магнитная индукция, $B_r = 0,38$ Тл;
- коэрцитивная сила по намагниченности, $H_{cm} = 253$ кА/м;
- коэрцитивная сила по индукции, $H_{cv} = 240$ кА/м;
- максимальное энергетическое произведение (BH_{max}) $= 28,0$ кДж/м³;
- удельная поверхность $S_{уд.} = 0,83$ м²/г.

ПОРОШОК ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ИЗ ОКАЛИНЫ ТРУБНОГО ПРОИЗВОДСТВА БМЗ

Окалина представляет собой двухслойные выпукло-вогнутые пластинки (по форме заготовки трубы) размерами 10-20 мм. На рисунке 6 показана граница раздела слоев.

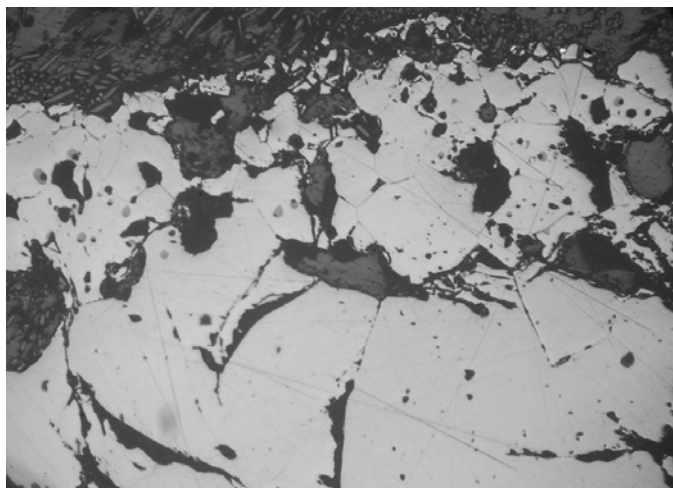


Рис. 6. Граница раздела слоев оксидов различного химического состава в отходах трубного производства БМЗ, $\times 20$

Выпуклая сторона состоит из фаз: Fe_2O_3 – 97,63 % и FeO – 2,37 %. Вогнутая сторона – из фаз: Fe_3O_4 – 69,79 % и FeO – 30,21 %.

После размолоты и усреднения порошок, полученный из отходов трубного производства, имеет следующий элементный и фазовый составы: FeO – 55,2 %, Fe_2O_3 – 22,3 %, Fe_3O_4 – 20,9 %, SiO_2 – 0,6 %, MnO – 0,6 %, суммарное содержание остальных оксидов не превышает 0,5 %.

Данный вид отходов существенно отличается от отходов травильного производства. Прежде всего в отходах трубного производства имеются низшие оксиды – FeO и Fe_3O_4 , которые при производстве порошка феррита стронция необходимо доокислять при температуре 900 °С до высшего оксида Fe_2O_3 . Вторым отличием является меньшее содержание SiO_2 и несколько большее содержание MnO . В отходах трубного производства практически нет других примесей помимо указанных оксидов. Отходы травильного производства в исходном состоянии не магнитны, в то время как отходы трубного производства являются ферромагнитными. При доокислении ферромагнетизм исчезает.

**Процессы измельчения окалины, смешивания с углекислым стронцием,
синтез и магнитные свойства**

Исходную окалину измельчали в лабораторной мельнице. После размолла 87,3 % частиц имели размеры менее 40 мкм. Доокисление низших оксидов Fe_3O_4 и FeO до высшего оксида Fe_2O_3 проводили при температуре 900 °С в течение 3 ч. После доокисления материал вновь подвергали размолу в смесителе до размера менее 40 мкм. Шихту готовили в следующей пропорции: на 1000 г оксида железа 0,174 г углекислого стронция, что обеспечивает формулу феррита стронция $\text{SrO} \cdot 5,5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Смешивание оксида железа с углекислым стронцием осуществляли в смесителе при соотношении массы мелющих тел (стальных шаров) к массе шихты 5:1 в течение 90 мин. Ферритизацию проводили в электропечи «Набер» в воздушной атмосфере при температуре 1100 °С в течение 90 мин. Спекти материала - синтезированного феррита стронция дробили в смесителе в течение 20 мин при соотношении мелющих тел (стальных шаров) к массе материала 5:1. Синтезированный и размолотый феррит стронция просеивали через сито -140 мкм. Образцы для измерения магнитных свойств изготавливали по технологии образцов для магнитопластов: 100 г порошка феррита стронция смешивали с 16 г клея БФ 6 и прессовали при давлении 400 МПа.

Все режимы обработки выбирали исходя из ранее определенных оптимальных режимов при синтезе порошка феррита стронция из отходов травильного производства на БМЗ для сравнения магнитных свойств.

На основании проведенных исследований разработан технологический процесс изготовления порошка феррита стронция из окалины трубного производства БМЗ на промышленном оборудовании. Технологический процесс включает следующие основные операции: размол окалины трубного производства РУП БМЗ на размольно-классификационном комплексе КИ-0,4; доокисление магнетита до гематита на печи туннельной толкательной типа СТО; приготовление шликера путем смешивания оксида железа с углекислым стронцием в атриторах; изготовление брикетов для ферритизации на прессе 006ФФГ; ферритизацию в печи туннельной толкательной типа СТО; дробление ферритизированных брикетов в щековой дробилке; тонкий помол порошка феррита стронция в вибромельнице ВМ-200.

Порошок феррита стронция, полученный по вышеописанной технологии, обладает следующими магнитными свойствами (образцы для магнитопластов):

- остаточная магнитная индукция, $B_r = 145-150$ мТл;
- коэрцитивная сила по индукции, $H_{св} = 100-102$ кА/м;
- максимальное энергетическое произведение, $(BH)_{\max} = 3,19-4,2$ кДж/м³.

В заключении следует отметить, что проведенные исследования подтвердили возможность использования в качестве сырья для производства постоянных магнитов из феррита стронция отходов металлургического производства республиканского унитарного предприятия Белорусский металлургический завод. По результатам исследований разработаны технологические процессы, которые используются в производстве ряда номенклатурных позиций на ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».